Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1953.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX-CENT-TRENTE-SIXIÈME.

JANVIER – JUIN 1953.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1953

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1953

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Section Ire. — *Géométrie.*

MM.

HADAMARD (*Jacques*-Salomon), G. O. ✵.
BOREL (Félix-Edouard-Justin-*Émile*), G. C. ✵, ✠, ✠.
JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ✵, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), C. ✵.
DENJOY (*Arnaud*), O. ✵.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ✵.

Section II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ✵.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ✵, ✠.
PÉRÈS (*Joseph*-Jean-Camille), O. ✵.
BEGHIN (*Henri*), C. ✵.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), O. ✵.
....

Section III. — *Astronomie.*

ESCLANGON (*Ernest*-Benjamin), C. ✵.
MAURAIN (*Charles*), G. O. ✵.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ✵.
CHAZY (*Jean*-François), O. ✵, ✠.
DANJON (*André*-Louis), O. ✵, ✠.
BAILLAUD (*Jules*), O. ✵, ✠.

Section IV. — *Géographie et Navigation.*

TILHO (*Jean*-Auguste-Marie), G. O. ✵, ✠.
DURAND-VIEL (*Georges*-Edmond-Just), G. C. ✵, ✠, ✠.
BARRILLON (*Émile-Georges*), C. ✵.
MARTONNE (*Emmanuel*-Louis-Eugène DE), O. ✵.
COT (*Donatien*), G. O. ✵.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), O. ✵, ✠.

SECTION V. — *Physique générale.*

MM.
JOLIOT (*Frédéric*), C. ✻.
BECQUEREL (*Jean*-Antoine-Edmond-Marie), C. ✻.
CABANNES (*Jean*), C. ✻, ✠.
RIBAUD (*Gustave*-Marcel), O. ✻, ✠.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), ✻.
DARMOIS (Émile-*Eugène*), O. ✻, ✠.

SCIENCES PHYSIQUES.

SECTION VI. — *Chimie.*

BERTRAND (*Gabriel*-Émile), G. O. ✻.
DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ✻.
LEBEAU (*Paul*-Marie-Alfred), C. ✻.
JOLIBOIS (Médard-*Pierre*), C. ✻, ✠.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), O. ✻.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), O. ✻.

SECTION VII. — *Minéralogie.*

JACOB (*Charles*-François-Étienne), O. ✻, ✠.
MAUGUIN (*Charles*-Victor), O. ✻.
GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ✻.
MARGERIE (*Emmanuel*-Marie-Pierre-Martin JACQUIN DE), O. ✻
MICHEL-LÉVY (*Albert*-Victor), C. ✻, ✠.
FALLOT (*Paul*), ✻.

SECTION VIII. — *Botanique.*

BLARINGHEM (*Louis*-Florimond), C. ✻.
CHEVALIER (*Auguste*-Jean-Baptiste), C. ✻.
SOUÈGES (Étienne-Charles-*René*), ✻.
HEIM (*Roger*-Jean), ✻, ✠.
COMBES (*Raoul*-Pierre-Émile), O. ✻.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ✻, ✠.

SECTION IX. — *Économie rurale.*

LECLAINCHE (Auguste-Louis-*Emmanuel*), G. O. ✻.
JAVILLIER (Jean-*Maurice*), C. ✻, ✠.

MM.
DEMOLON (*Albert*-Omer), O. ✻.
MAYER (*André*), C. ✻.
LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), O. ✻.
. . . .

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie.*

CAULLERY (*Maurice*-Jules-Gaston-Corneille), C. ✻.
ROUBAUD (*Émile*-Charles-Camille), C. ✻.
WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), ✻.
FAGE (Baptiste-*Louis*), O. ✻.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), ✻.
. . . .

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

PORTIER (*Paul*), C. ✻.
BINET (*Léon*-René), G. O. ✻, ✠.
LAUBRY (*Charles*), G. O. ✻.
LERICHE (*René*), C. ✻, ✠.
GUILLAIN (*Georges*-Charles), C. ✻.
BAZY (Pierre-Jean-*Louis*), C. ✻, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, prince DE), C. ✻, pour les Sciences mathématiques.
COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), O. ✻, ✠, pour les Sciences physiques.

ACADÉMICIENS LIBRES.

BROGLIE (Louis-César-Victor-*Maurice*, duc DE), C. ✻.
GRAMONT (*Armand*-Antoine-Auguste-Agénor, duc DE), C. ✻.
GUTTON (Antoine-Marie-*Camille*), C. ✻.
DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ✻, ✠.
JOLLY (*Justin*-Marie-Jules), O. ✻.
PÉRARD (*Albert*-Gustave-Léon), C. ✻, ✠.
RAMON (*Gaston*-Léon), G. O. ✻.
HACKSPILL (*Louis*-Jean-Henri), O. ✻, ✠.
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), O. ✻.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), O. ✻.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

MM.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ❋, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
PICART (Théophile-*Luc*), C. ❋, à Floirac (Gironde).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), C. ❋, ✠, à Alger.
BOUIN (André-*Pol*), O. ❋, à Vendresse (Ardennes).
HAAG (*Jules*), O. ❋, à Besançon.
GIGNOUX (*Maurice*-Irénée-Marie), O. ❋, à Grenoble.
LEJAY (*Pierre*), ❋, ✠, à Zi-Ka-Wei (Chine).
BATAILLON (Jean-*Eugène*), C. ❋, à Montpellier.
DEVAUX (*Henri*-Edgard), O. ❋, à Bordeaux.
TEILHARD DE CHARDIN (*Pierre*-Marie-Joseph), O. ❋, ✠, ✠.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold), ❋, à Toulouse.
GUYÉNOT (*Émile*-Louis-Charles), ❋, à Genève (Suisse).

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

ESNAULT-PELTERIE (*Robert*-Albert-Charles), O. ❋, à Genève (Suisse).
PORTEVIN (*Albert*-Marcel-Germain-René), C. ❋, à Paris.
CHEVENARD (*Pierre*-Antoine-Jean-Sylvestre), O. ❋, à Paris.
BARTHÉLEMY (*René*), O. ❋, à Fontenay-aux-Roses (Seine).
DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), O. ❋, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), O. ❋, ✠, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

BORDET (*Jules*-Jean-Baptiste-Vincent), G. C. ❋, à Bruxelles.
WINOGRADSKY (*Serge*), à Brie-Comte-Robert (Seine-et-Marne).
EINSTEIN (*Albert*), à Princeton (New-Jersey).
LA VALLÉE POUSSIN (*Charles*-Jean-Gustave-Nicolas DE), C. ❋, à Uccle-Bruxelles.
LUGEON (*Maurice*), G. O. ❋, à Lausanne (Suisse).
BOHR (*Niels* Henrik David), O. ❋, à Copenhague.
ADAMS (*Walter Sydney*), à Pasadena (Californie).
HAAS (*Wander Johannes* DE), O. ❋, à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
BLAKESLEE (*Albert Francis*), à Northampton (Massachusetts).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), à Zurich (Suisse).

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

DICKSON (*Leonard Eugene*), à Joliet (Illinois).
NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ✻, à Copenhague.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
DULAC (*Henri*-Claudius-Rosario), ✻, à Fayence (Var).
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevich), à Moscou.
WEYL (*Hermann*), à Zurich.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIERPINSKI (*Waclaw*), O. ✻, à Varsovie.
RIESZ (*Frederic*), à Budapest.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ✻, à Charmes-sur-Rhône (Ardèche).

SECTION II. — *Mécanique* (10).

ROY (*Louis*-Maurice), ✻, à Toulouse.
THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ✻, à Malakoff (Seine).
RIABOUCHINSKY (*Dimitri* Pavlovitch), à Paris.
THULOUP (Emile-Adrien-*Albert*), C. ✻, à Grasse (Alpes-Maritimes).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), ✻, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
LERAY (*Jean*), ✻, à Sceaux (Seine).
KÁRMÁN (*Théodore* DE), O. ✻, à Pasadena (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ✻, à Rome.

SECTION III. — *Astronomie* (10 + 1).

BOSLER (*Jean*), O. ✻, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Leyde (Pays-Bas).
RUSSELL (*Henry Norris*), à Princeton (New Jersey).
SPENCER JONES (Sir *Harold*), à Herstmonceux Castle (Angleterre).
SHAPLEY (*Harlow*), à Cambridge (Massachusetts).
DELPORTE (*Eugène*-Joseph), à Uccle-Bruxelles.
STØRMER (Fredrik *Carl* Mülertz), à Vestre Aker (Norvège).

MM.

STRATTON (*Frederick* John Marrian), ✻, à Cambridge (Angleterre).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
HUBBLE (*Edwin* Powell), à Mount Wilson (Californie).
LINDBLAD (*Bertil*), à Stockholm.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), ✻, ✻, à Tananarive.
KOCH (*Lauge*), O. ✻, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ✻, ✻, à Monaco.
MONOD (*André*-Théodore), à Dakar.
HAVELOCK (*Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), O. ✻, à Sanary-sur-Mer (Var).
BAULIG (*Henri*), ✻, à Strasbourg.
....

SECTION V. — *Physique générale* (10).

MILLIKAN (*Robert Andrews*), ✻, à Pasadena (Californie).
TOWNSEND (*John* Sealy), ✻, à Oxford (Angleterre).
HULUBEI (*Horia*), O. ✻, à Bucarest.
REBOUL (*Georges*-Scipion-Antoine), O. ✻, ✻, à Montpellier.
FORTRAT (*René*-Lucien), ✻, à Grenoble.
HENRIOT (*Émile*-Jean-Charles), ✻, ✻, à Boitsfort (Belgique).
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Manchester (Angleterre).
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), ✻, à Nancy.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ✻, à Londres.
....

SCIENCES PHYSIQUES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

WALDEN (*Paul*), à Gammertingen (Allemagne).
HOLLEMAN (*Arnold Frederik*), ✻, à Bloemendaal (Pays-Bas).
LOCQUIN (Émile-*René*), ✻, à Lyon.
COURTOT (*Charles*-Hippolyte), ✻, à Nancy.
ROBINSON (Sir *Robert*), à Oxford (Angleterre).

MM.

BRINER (*Émile*), ✻, à Genève.
EULER-CHELPIN (*Hans* Karl August Simon VON), à Stockholm.
DESCH (*Cecil Henry*), à Londres.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Nancy.
. . . .

SECTION VII. — *Minéralogie* (10).

BIGOT (*Alexandre*-Pierre-Désiré), C. ✻, à Mathieu (Calvados).
FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liége (Belgique).
BRAGG (Sir *William Lawrence*), à Cambridge (Angleterre).
NIGGLI (*Paul*), à Zurich (Suisse).
DALY (*Reginald Aldworth*), à Cambridge (Massachusetts).
DELÉPINE (*Gaston*-Georges), ✻, à Lille.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ✻, à Paris.
PAULING (*Linus* Carl), à Pasadena (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), ✻, à Tananarive (Madagascar).
MORET (*Léon*-Marie-Louis), ✻, ✠, à Grenoble.

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

PERRIER DE LA BÂTHIE (Marie-Joseph-*Henri*-Alfred), ✻, à Saint-Pierre-d'Albigny (Savoie).
NICOLAS (Léon-Marie-Joseph-*Gustave*), ✻, à Toulouse.
MERRILL (*Elmer Drew*), à Jamaica Plain (Massachusetts).
BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
BECQUEREL (*Paul*), ✻, à Neuilly (Seine).
LITARDIÈRE (*René*-Jean-Alexandre VERRIET DE), ✻, à Grenoble.
GÄUMANN (*Ernst*), à Zurich.
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), ✻, ✠, à Bordeaux.
EMBERGER (*Louis*-Marie), ✻, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).

SECTION IX. — *Économie rurale* (10).

MARCHAL (*Émile* Jules Joseph), à Bruxelles.
TSCHERMAK VON SEYSENEGG (*Erich*), à Vienne (Autriche).
WAKSMAN (*Selman* Abraham), à New Brunswick (New-Jersey).
GUINIER (Marie-Joseph-Jean-Baptiste-*Philibert*), C. ✻, à Paris.
HITIER (*Henri*-Joseph-Robert), G. O. ✻, à Revelles (Somme).
WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).

MM.
DONATIEN (*André*-Louis), ❋, ⚜, à Alger.
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zollikon (Suisse).
FLUCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ❋, à Amiens.

SECTION X. — *Anatomie et Zoologie* (10).

PEYERIMHOFF DE FONTENELLE (Marie-*Paul* DE), O. ❋, à Paris.
ANCEL (*Paul*-Albert), ❋, à Paris.
BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ⚜, à Paris.
POLICARD (*Albert*), O. ❋, ⚜, à Paris.
HARRISON (*Ross Granville*), à New Haven (Connecticut).
KEILIN (*David*), à Cambridge (Angleterre).
HUXLEY (*Julian* Sorell), à Londres.
DAWIDOFF (*Constantin*), à Sceaux (Seine).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), ❋, à Toulouse.
BEER (*Gavin Rylands de*), à Londres.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

LUMIÈRE (*Auguste*-Marie-Louis-Nicolas), G. O. ❋, à Lyon.
HOLMGREN (*Israël*), C. ❋, à Stockholm.
REMLINGER (*Paul*-Ambroise), C. ❋, à Tanger (Maroc).
FLEMING (Sir *Alexander*), C. ❋, à Londres.
BÉRARD (*Léon*-Eugène), C. ❋, à Lyon.
GALLAVARDIN (*Louis*-Bénédict), ❋, à Lyon.
ADRIAN (*Edgar Douglas*), ❋, à Cambridge (Angleterre).
HOUSSAY (*Bernard* Albert), O. ❋, à Buenos-Aires.
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ❋, à Lyon.

SECTION XII. — *Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (6).

SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ❋, à Stockholm.
WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
DEHALU (*Marcel* Jacques Joseph), C. ❋, à Visé (Belgique).
LANGMUIR (*Irving*), à Schenectady (New York).
....
....



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 JANVIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT, PUIS DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

M. **ALBERT CAQUOT**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1952.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er janvier 1953.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Les fascicules de l'année 1952 ont paru chaque semaine régulièrement.

Les Tables des tomes 229, 230 et 231 (2e semestre de l'année 1949, 1er et 2e semestres de l'année 1950) sont parues et les deux premiers de ces volumes ont été mis en distribution. Le tome 231 l'est au cours de la présente séance. Les Tables des tomes 232 à 235 sont en préparation.

Le volume des Tables générales pour la période 1895-1910, *Matières,* est en préparation.

Notices et discours. — Le tome 3 est en préparation.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1953 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Index biographique des Membres et Correspondants de l'Académie des Sciences. — Une nouvelle édition est en préparation.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1952.

Section de Mécanique. — M. **Ernest Vessiot**, le 17 octobre, à La Bauche, Savoie.

Section d'Astronomie. — M. **Bernard Lyot**, le 2 avril, entre Le Caire et Hélouan.

Section d'Économie rurale. — M. **Louis Lapicque**, le 6 décembre, à Paris.

Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Charles Pérez**, le 22 septembre, à Paris.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Henri Hartmann**, le 1er janvier 1952, à Paris.

Associés étrangers. — Sir **Charles Sherrington**, le 4 mars, à Eastbourne, Angleterre.

Membres élus depuis le 1er janvier 1952.

Section de Géométrie. — M. **René Garnier**, le 3 mars, en remplacement de M. **Élie Cartan**, décédé.

Section d'Astronomie. — M. **Jules Baillaud**, le 1er décembre, en remplacement de M. **Bernard Lyot**, décédé.

Section d'Économie rurale. — M. **Maurice Lemoigne**, le 17 mars, en remplacement de M. **Émile Schribaux**, décédé.

Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Louis Bazy**, le 23 juin, en remplacement de M. **Henri Hartmann**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Paul Karrer**, à Zurich, le 30 juin, en remplacement de Sir **Charles Sherrington**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Mécanique. — M. **Ernest Vessiot**, mort à La Bauche, Savoie, le 17 octobre 1952.

Section d'Économie rurale. — M. **Louis Lapicque**, mort à Paris, le 6 décembre 1952.

Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Charles Pérez**, mort à Paris, le 22 septembre 1952.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1952.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Guido Castelnuovo**, le 27 avril, à Rome.

Pour la Section de Géographie et Navigation — M. **Sven Hedin**, le 26 novembre, à Stockholm.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Hendrik Anthony Kramers**, le 24 avril, à Oegstgeest, Pays-Bas.

Pour la Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Theodor Mortensen**, le 3 avril, à Copenhague.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1952.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Maurice Fréchet**, le 30 juin, à Charmes sur-Rhône, Ardèche, en remplacement de M. **Guido Castelnuovo**, décédé.

Pour la Section d'Anatomie et Zoologie. — M. **Gavin Rylands de Beer**, le 10 novembre, à Londres, en remplacement de M. **Theodor Mortensen**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Sven Hedin**, mort à Stockholm, le 26 novembre 1952.

Pour la Section de Physique générale. — M. **Hendrik Anthony Kramers**, mort à Oegstgeest, Pays-Bas, le 24 avril 1952.

Pour la Section de Chimie. — M. **Paul Karrer**, élu Associé étranger, le 30 juin 1952.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie (1). — M. **Frédéric Marguet**, Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, mort à Villeneuve-Loubet, Alpes-Maritimes, le 2 juin 1951.

(1) Décision du 20 février 1950.

M. Albert Caquot, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères.

La transmission des pouvoirs du président n'appelle aujourd'hui aucune remarque nouvelle.

Grâce à votre sagesse, toute question délicate a trouvé sans retard sa solution de bon sens.

Notre Compagnie a pour but de servir l'intérêt général dans son acception la plus noble et la plus complète.

Son action s'exerce en trois directions principales. D'une part, les comptes-rendus diffusent dans le monde la pensée scientifique française et ce domaine prend chaque année une extension de plus en plus grande.

Nous remercierons spécialement nos secrétaires perpétuels, MM. Louis de Broglie et Robert Courrier pour l'accomplissement remarquable de la tâche écrasante que nécessite cette lourde brochure hebdomadaire.

D'autre part, nos prix doivent permettre le développement du rayonnement de nos jeunes savants, mais notre pouvoir est singulièrement diminué par les emprunts faits depuis 30 ans à nos fondations dans l'inflation par les Pouvoirs publics.

Dès cette année, les futures dotations pourront être mieux utilisées par la vertu des nouveaux titres émis en valeur réelle.

Enfin, notre Compagnie doit répondre au Gouvernement quand il a besoin d'utiliser la méthode scientifique pour des études rigoureusement objectives.

Dans les circonstances difficiles que nous traversons, le Pilote que s'est choisi la Nation doit faire constamment le point pour prévoir sa marche.

L'instabilité de direction qui est si nuisible au bon renom de notre pays n'a pas permis cette utilisation de votre philosophie altruiste.

Je souhaite que pour le seul bien du pays notre action s'agrandisse.

Notre nouveau président, Auguste Chevalier a, par sa connaissance développée de tout le territoire de l'Union française, les moyens de promouvoir des études passionnément intéressantes sur la conservation de la nature, mère nourricière de toutes nos populations, et en toute confiance, je l'invite à prendre le fauteuil.

La modification si judicieuse de notre constitution, en mettant à leur vraie place les membres éminents de deux de nos sections, nous vaut la présence au bureau, comme vice-président, de notre confrère Maurice de Broglie, et il m'est particulièrement agréable de saluer en votre nom son élection, qui témoigne de notre reconnaissance pour une vie exemplaire

de français et de savant désintéressé, et je l'invite à prendre place au bureau.

J'adresse enfin nos remerciements unanimes à notre personnel dirigé avec une compétence éprouvée par notre secrétaire M. Pierre Gauja.

En prenant la Présidence, M. **Auguste Chevalier** s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Depuis 1795, date de la création de l'Institut national des Sciences et des Arts, fondé par la constitution de l'An III de la République, c'est, d'après notre confrère M. Maurice Javillier, la 159e fois qu'un nouveau Président de notre Compagnie prend place à ce fauteuil.

Je vous suis extrêmement reconnaissant de votre sympathie et de votre amitié qui m'amènent à exercer cette haute fonction dont je sais les honneurs et les devoirs qu'elle représente.

Quelques confrères ont cru devoir s'effacer craignant que leurs occupations ou leur santé ne leur permettent point de remplir, avec ponctualité, leurs engagements. Et c'est à moi que cet honneur échoit. Je l'ai accepté alors que l'âge et les fatigues accumulées dans mes longs voyages eussent dû m'en dissuader. Mais je sais à l'avance que j'aurai l'aide efficace de nos deux dévoués Secrétaires perpétuels, gardiens fidèles de nos traditions. Je suivrai toujours leurs conseils réfléchis et je les remercie à l'avance de leur aide. Je compte aussi beaucoup sur mon ami M. Gauja et son Service du Secrétariat.

Vous m'aviez désigné comme Vice-Président l'an dernier pendant que je faisais une longue tournée au Maroc, mais je n'ai pas, depuis, bien amélioré mon assiduité. Il m'a fallu voyager plusieurs mois en 1952, payant d'ailleurs par la suite, d'un repos forcé en Normandie, cette excessive témérité.

Dès mon retour ici, j'ai eu la chance de pouvoir bénéficier des conseils éclairés de l'éminent Président sortant, M. Albert Caquot. Je ne suis pas qualifié pour faire l'éloge du grand ingénieur qu'il est, de ses travaux sur la résistance des matériaux, de sa grande compétence dans les travaux publics, l'utilisation merveilleuse des forces hydroélectriques de notre pays et des dépendances d'Outre-mer. En votre nom, je lui exprime notre reconnaissance pour les services éminents qu'il a rendus à l'Académie pendant son année de présidence.

Je souhaite la bienvenue à notre nouveau Vice-Président, M. Maurice de Broglie, que vous venez de désigner pour me succéder. Savant éminent,

physicien, mathématicien, écrivain, membre de l'Académie française et aussi officier de Marine, il nous donnera le fruit de ses profondes méditations et je suis sûr qu'il apportera à notre bureau un brillant et particulier éclat.

En ce début de l'année 1953, je vous adresse, à vous et à vos familles, mes vœux les plus sincères. Je souhaite de tout cœur que cette année nouvelle apporte à la France et à tous les pays du monde une paix nécessaire au progrès, au bien-être de l'humanité qu'en vérité la politique mondiale actuelle semble avoir perdu de vue. La science elle-même, toutes les sciences qui font l'objet de nos travaux, ont besoin d'une paix féconde.

Les travaux de tous les chercheurs devraient être consacrés au bien de l'humanité et non à des guerres infernales. La science devrait toujours être humaine et universelle.

Qu'il me soit permis aussi, à ce début de 1953, de souhaiter que nos séances soient moins bruyantes et que nos confrères étrangers ou provinciaux viennent fréquemment nous entretenir de leurs travaux et des recherches de leurs collaborateurs et des travailleurs de leurs régions.

***

Vous attendez sans doute de moi que je vous entretienne des pays d'Outre-Mer où j'ai passé une partie de ma vie depuis 1898 jusqu'à ces temps-ci et où se posent, à l'heure actuelle, tant de graves problèmes.

Au cours de mes longs voyages, j'ai eu des contacts constants avec les autochtones des pays que je visitais. Partout, je me suis fait d'eux des amis, aussi bien des chefs que des gens du peuple et surtout des paysans, qui m'ont appris une grande partie de ce que je sais sur l'agriculture et la végétation de l'Afrique et de l'Indochine. Ils se confiaient à moi comme je me confiais à eux. J'ai appris à les estimer et je me suis fait leur défenseur constant. J'ai la conviction absolue qu'ils peuvent s'élever dans notre civilisation; beaucoup s'y élèvent déjà et je suis convaincu que l'on trouvera même parmi eux des individus d'élite dont quelques-uns pourront devenir des chercheurs scientifiques et des savants, comme il en existe déjà au Japon, en Chine, dans l'Inde et chez les Noirs d'Amérique. C'est à nous, Français, de nous attacher à leur instruction et à leur formation scientifique et je suis convaincu que nous aurons d'encourageantes surprises. Vous savez qu'ici même, dans nos *Comptes rendus*, j'ai signalé parfois des hommes de couleur que j'ai connus et grâce auxquels je pus faire d'intéressantes observations. Hélas ! tous sont encore très en retard par rapport aux possibilités.

Développer, grâce à la science et aux techniques, les pays d'Outre-mer,

dont certains nous sont attachés depuis plusieurs siècles, d'autres liés à nous depuis longtemps et qui sont devenus libres ou le seront un jour plus ou moins proche, n'est-ce pas un des rôles principaux auxquels notre Compagnie doit puissamment contribuer. Suivre les progrès scientifiques qui y sont accomplis, les intensifier pour aider de toutes nos forces l'essor qu'attendent encore ces pays, c'est notre rôle et notre devoir.

Le rayonnement de la France a été éclatant partout autrefois et notre influence semble s'amoindrir en certains points; intensifions-là, au moins vers les nations du monde qui sont soudées à la France. N'hésitons pas à les entraîner avec nous dans le mouvement si désirable de paix, de progrès humain et d'entente entre tous les peuples. Nous souhaitons ardemment l'instruction de toutes les nations qui nous sont attachées pour que naissent parmi elles, de temps en temps, quelques hommes supérieurs qui participeront aussi aux progrès humains et que tous les hommes de la terre, dont plus de la moitié sont encore sous-alimentés, aient un avenir meilleur.

***

Dans le passé, tous les membres de l'Académie des Sciences qui voyagèrent au loin et sur lesquels j'ai trouvé des documents, sympathisèrent avec les naturels des pays d'Outre-mer où ils firent des recherches, je les cite dans une Note historique publiée plus loin. Quels beaux exemples ils donnèrent à l'humanité tout entière !

Maintenons cette tradition malgré les reproches que l'on nous fait aujourd'hui dans quelques pays étrangers, en regardant les Français qui ont vécu aux colonies comme des « colonialistes », c'est-à-dire des exploiteurs des indigènes. C'est profondément injuste à l'égard des savants français.

Ma carrière coloniale a débuté en 1898 au Soudan français avec le Général de Trentinian, successeur d'Archinard, alors que s'achevait la pacification du pays. La plupart des officiers, des soldats, des fonctionnaires français, des explorateurs étaient très humains. L'odieuse traite des esclaves existait encore dans toute l'Afrique noire. C'est, en 1902, que des hommes d'État français donnèrent des instructions pour la suppression entière et définitive de l'esclavage en Afrique. J'étais en mission d'études en Afrique centrale et en Afrique occidentale à cette époque; de 1902 à 1912, j'ai assisté à toute la transformation du pays dans cette période décennale. Bien que la plupart des peuplades africaines fussent encore très arriérées, j'ai vu s'accomplir leur évolution. Ce fut un miracle, une véritable mutation au sens biologico-psychologique et je devais les revoir, de 1945 à 1951, après la conférence de Brazzaville, complètement émancipés. Sans doute, il reste encore de la besogne à faire avant que nous puissions voir naître

des savants dans ces pays. Mais ce temps viendra certainement, sous l'égide de la France.

Ainsi que le disait l'an dernier M. Albert Caquot, « l'Union française couvre actuellement le dixième des terres émergées et notre Compagnie est le haut organisme scientifique vers lequel devraient se tourner les pouvoirs publics de la Métropole et de ces pays d'Outre-Mer ». Depuis une époque très ancienne, l'Académie des Sciences de Paris s'est toujours efforcée de jouer ce rôle tutélaire et bienfaisant.

La mort de la civilisation européenne, si une nouvelle guerre générale survenait, serait une catastrophe irréparable pour l'humanité entière.

Il serait beau et digne de notre ancienne tradition d'intelligence et de générosité, que la France prenne hardiment et sans restriction la tête du mouvement mondial qui, nous l'espérons, sauvera bientôt une partie du monde de la ruine qui se poursuit déjà sous nos yeux. L'Académie des Sciences de Paris a un rôle éminent à jouer pour obtenir que les sommes colossales utilisées pour des travaux de guerre soient employées, au moins en partie, pour des buts scientifiques utiles à l'humanité et à la connaissance rationnelle du monde.

Souvenons-nous que quand l'Académie des Sciences fut fondée, en 1666, il y a bientôt trois siècles, il existait déjà, à Paris, un groupe libre de savants qui se réunissaient chez le Père Mersenne et que fréquentaient notamment Roberval, Descartes, Gassendi et Pascal. A cette époque, ils cherchaient à répandre, sur l'Europe entière, leurs vues philosophiques et scientifiques.

Ne devrions-nous pas employer, aujourd'hui, les mêmes méthodes vis-à-vis du monde entier et tout particulièrement des nations de l'Union française éparpillées sur les divers continents. N'hésitons pas à les entraîner avec nous dans le mouvement de paix, de progrès humain et d'entente entre tous les peuples.

Nous souhaitons, aussi ardemment, instruire toutes les populations plus ou moins arriérées sur la planète, pour que naissent aussi parmi elles, de temps en temps, quelques hommes d'élite qui participeraient aussi au progrès, pour que tous les humains, même les plus attardés, aient leur part de bonheur alors, qu'à l'heure actuelle, plus de la moitié de l'humanité vit encore dans une profonde misère. Je connais des peuplades au Congo qui n'ont guère pour se nourrir, à certaines époques, que des rats ou des chenilles ! On dit que ces hommes sont paresseux; c'est vite dit mais n'est-ce pas l'éducation qui les sortira de leur torpeur. Pourtant, même chez les Noirs les plus primitifs que l'on regarde encore, mais bien à tort, comme des déficients au point de vue intellectuel, on trouve, et l'on trouverait davantage si l'on cherchait bien, des individus évoluant rapidement et nous aidant à donner au peuple de leur race plus de bien-être.

On pourrait même y trouver, dans un avenir que je souhaite proche, quelques hommes de science (notre regretté confrère Louis Lapicque était bien de mon avis) si l'on s'appliquait à les instruire, à les chercher et à les pousser. Notre confrère, Maurice Caullery, est du même avis. Il me citait récemment un Noir d'Amérique qui devint, à Washington, il y a quelques années, un grand biologiste.

Pour découvrir des élites en puissance, recherchons des vocations dès l'école du village, le collège ou le lycée, expliquons-leur le pourquoi des choses, donnons à ces jeunes les moyens de s'instruire, encourageons-les, aidons-les dès l'adolescence en les choisissant bien, en leur apprenant à réfléchir, à être réservés et persévérants; développons chez eux le besoin d'agir et de servir la science et la société, comme le souhaitait à Hanoï, il y a trois quarts de siècles, notre éminent confrère de cette époque, Paul Bert.

Quels grands espoirs nous donnent, dès maintenant, les Asiatiques associés à la France, pour l'avenir de la science dans ces contrées lointaines.

J'ai vécu suffisamment longtemps chez les nations de ces pays pour connaître l'intelligence de certains et leurs possibilités : des Annamites, des Cambodgiens, des Laotiens et même des hommes de couleur des régions montagneuses. J'ai connu, jadis, des écoliers de ces pays, doués les uns pour les mathématiques ou la chimie, les autres pour les sciences naturelles ou la médecine qui étaient déjà de fins observateurs et pétillants d'intelligence quand je vivais parmi eux.

On sait, du reste, comment se sont déjà distingués des Chinois, des Japonais, des Hindous, même quelques Annamites, et d'autres nations d'Extrême-Orient ou du Pacifique.

Je suis persuadé qu'un jour il existera, dans la France d'Outre-Mer, des savants autochtones qui viendront nous renforcer à l'Académie des Sciences et qui seront un nouvel élément de grandeur pour notre antique et toujours jeune patrie française.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Sydney Goldstein**, Vice-Président de l'Institut de Technologie de Haïfa, qui assiste à la séance.

M. **Joseph Pérès** remet à l'Académie, de la part de Mme **Vito Volterra**, une médaille à l'effigie de ce Savant qui fut Associé étranger de l'Académie.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Le rôle de quelques savants français membres de l'Académie des Sciences dans les Pays d'Outre-Mer.* Note de M. **Auguste Chevalier.**

Je ne suis pas le seul voyageur français à m'être attaché aux hommes de couleur qui vivent sous d'autres cieux et particulièrement à ceux qui se sont liés à la France, et à prendre leur défense. Bien des savants, membres ou correspondants de l'Académie des Sciences ont été dans le passé les amis des autochtones de la France d'Outre-Mer ou des citoyens d'autres pays lointains. J'en citerai d'abord deux qui y sont nés et qui se dévouèrent à la science : Félix Guyon, né à La Réunion en 1831, devint en France professeur de Pathologie chirurgicale à la Faculté de Médecine de Paris; il entra à l'Académie en 1892 et en fut président en 1913; il s'illustra par ses travaux en pathologie humaine. Louis Gentil, né à Alger en 1868, professeur de Géographie physique à la Sorbonne, entré à l'Académie des Sciences en 1923; il mourut à Paris deux ans plus tard. Explorateur et géologue; déguisé en israélite, bien accueilli par les Chleuchs dont il sut conquérir l'amitié, pendant une dizaine d'années il parcourut le Maroc dans les régions les moins connues et il y fit des découvertes retentissantes. Il fut l'un des premiers à prévoir les gisements de phosphates qui font la richesse de ce pays.

Parmi les grands voyageurs académiciens qui ont œuvré dans les pays d'Outre-Mer et qui se sont flattés d'avoir été les amis des autochtones, nous devons mentionner : Michel Adanson, l'illustre naturaliste du Sénégal, nommé correspondant de Réaumur en 1750; à 23 ans, il débarqua au Sénégal, en 1756. Il y passa 4 ans et 4 mois et devint bientôt l'ami des Noirs. Il apprit leur langue. Il vécut dans l'intimité avec eux. « Les hommes de ce pays, écrit-il, sont d'un naturel doux, sociable et obligeant. La nation Wolofe est une nation qui, dans les plus beaux corps, rassemble le plus d'esprit et de jugement. » Et il ajoute comme conclusion : « L'homme sauvage n'existe nulle part et l'espèce humaine n'a jamais existé que groupée en famille ou en tribus. »

René Desfontaines, né en Bretagne en 1750, reçu docteur en médecine à Paris, vers 1780, se passionna bientôt pour la Botanique, encouragé par Antoine-Laurent de Jussieu, au Jardin des Plantes. Il obtint alors une mission pour aller étudier la flore de l'Afrique du Nord. Il débarqua à Tunis le 1er août 1783 et apprit aussitôt l'arabe. Il sut se concilier les sympathies du bey de Tunis et fut agréé par lui comme médecin. « C'était, a-t-il écrit, un homme sage, juste, humain et désintéressé. Les témoignages de bienveillance que j'ai reçus de lui ne s'effaceront jamais de mon souvenir. C'est à ses bontés que je dois toutes les facilités dont j'ai joui pendant

le cours de mes voyages ». On sait que ceux-ci se poursuivirent jusqu'à Kairouan et à Tozeur, en plein Sahara. Quand il fut en Algérie, il employa les mêmes procédés et se mit bien avec les gouverneurs arabes et les caïds, s'habituant partout à leur être utile. « Les gouvernements de ces pays arabes, ajoute-t-il, m'ont donné avec une honnêteté sans égale, les secours dont j'avais besoin. Le bey de Tunis me combla d'amitiés; il aimait s'entretenir avec moi des recherches que je faisais. Il me demanda de voir certains malades auxquels il s'intéressait et je le faisais toujours avec empressement. » Aussi a-t-on pu dire que DESFONTAINES fut un bienfaiteur de ces pays. A son retour en France, en 1785, il devint associé de la classe de Botanique et d'Agriculture de l'Académie des Sciences et en 1804, il en fut le Président.

Voici encore une figure très attachante d'un autre membre de notre Académie qui a vécu en plein XIXᵉ siècle :

Jean-Baptiste BOUSSINGAULT (1802-1887), l'un des fondateurs de l'Agronomie. Sorti de l'École des Mines de Saint-Étienne, il se rendit à 23 ans au Vénézuela et en Équateur. M. A. LACROIX, dans son ouvrage *Figures de Savants*, nous raconte la vie extraordinaire qu'il y vécut. Il avait fait la connaissance, dès son arrivée, de Bolivar, le Liberator qui menait la guerre pour arracher à l'Espagne l'indépendance des pays hispano-américains jusqu'au Pérou. Bolivar enrôla BOUSSINGAULT comme colonel dans son armée, de sorte qu'il prit part à la guerre de libération. Il fut constamment en relations amicales non seulement avec les Blancs, d'origine espagnole, mais aussi avec les hommes de couleur qui devinrent bientôt ses amis.

De l'Amérique du Sud, transportons-nous en Asie orientale et spécialement en Indochine. Nous allons y trouver quelques figures dont l'amitié pour les Annamites fut légendaire.

Paul BERT (1833-1886), Physiologiste et Homme d'État, professeur suppléant au Muséum, puis nommé professeur à la Faculté des Sciences de Paris sur la recommandation de Claude Bernard. Il fut élu membre de l'Académie des Sciences, en 1882. Il fut l'ami et le disciple de Claude Bernard et de Louis Pasteur. Le 31 janvier 1886, M. de Freycinet, chef du Gouvernement et membre de notre Académie, le nommait Résident général en Annam et au Tonkin. Il allait y mourir huit mois plus tard et sa disparition prématurée fut une catastrophe. En 1883, il avait fait un voyage en Algérie où sévissait déjà un malaise politique. Dans ses *Lettres sur la Kabylie*, publiées à son retour, il écrit : « Dans ces contrées où une terre fertile n'est cultivée que très insuffisamment et sur des espaces restreints, nous avons le droit de hâter la mise en valeur par le développement de la colonisation française. L'intérêt de la France et de la population indigène coïncident et peuvent recevoir simultanément satisfaction. Il ne faut pas garder une attitude guerrière vis-à-vis de la population mais donnons-lui la justice et

amenons la à travailler, à s'instruire et à s'élever progressivement à un niveau supérieur ».

Quand les affaires d'Indochine tournèrent au tragique, après la mort de l'amiral Courbet, il s'offrit pour aller redresser la situation. Rien ne l'obligeait à partir. Il occupait une place enviée au Parlement, à l'Institut, à la Sorbonne. Tout lui souriait en France. Mais comme il était question d'abandonner une terre où la France avait déjà œuvré et où il lui sembla qu'une belle tâche était encore à accomplir, il se dévoua et partit. Il savait qu'il risquait sa vie et il le dit à ses intimes mais il n'hésita pas. Il emmena même avec lui toute sa famille.

Dès son arrivée à Hanoï il rassembla les notables, mandarins et représentants de l'Empereur d'Annam.

« Sous ce ciel tropical, écrit-il, sur cette terre mortelle pour l'Européen s'il l'ouvre, le Français ne peut faire œuvre de ses mains, il ne peut cultiver directement le sol. Mais il lui appartient de jouer le rôle d'initiateur et de précepteur. Ainsi compris, notre rôle est vaste, noble et puissant. Nos peuples ne sont pas faits pour se combattre mais pour travailler ensemble et se compléter l'un par l'autre. » Il s'occupe d'abord de réformer l'enseignement qu'il veut surtout pratique. Il cherche à améliorer l'agriculture annamite. Pour les lettrés annamites, il crée un corps savant dénommé *Académie tonkinoise* dans le but de faire revivre, dans ce pays depuis si longtemps troublé, le goût des sciences et des lettres et pour conserver à la nation annamite les vestiges de son passé glorieux. Hélas ! une seule hirondelle ne fait pas le printemps. Après la mort de Paul Bert, survenue quelques mois plus tard, emporté brutalement par une crise de dysenterie amibienne, provoquée par un long et pénible voyage dans l'intérieur qu'il entreprit par devoir, le pays retomba dans le marasme.

Bien d'autres savants français ont joué un rôle bienfaiteur en Indochine.

Louis PASTEUR n'est jamais allé dans les pays d'Outre-Mer, mais plusieurs de ses disciples s'y sont rendus et s'y rendent encore de nos jours. Ainsi sont nés tant d'Instituts Pasteur à travers le monde.

Si d'Indochine, nous passons à la Grande Ile de Madagascar, nous constatons que d'anciens explorateurs français ont œuvré pour apporter aide et assistance aux autochtones et s'en faire des amis.

Parmi ces savants, je tiens à citer Alfred GRANDIDIER, qui fut des nôtres, élu membre de la section de Géographie le 6 juillet 1885.

« Il avait l'art de gagner l'affection et de savoir provoquer le dévouement des indigènes en les traitant avec bonté, justice et générosité », a écrit M. Lacroix.

Ne se fit-il pas un jour le frère de sang d'un roitelet pour gagner sa confiance? D'un désintéressement absolu il fit ses voyages en grande partie à ses frais. Ses travaux qui comprennent d'innombrables volumes furent

publiés avec ses ressources personnelles et constituent un splendide monument à l'achèvement duquel s'est consacré aussi son fils.

A cette liste déjà longue nous pourrions ajouter un grand nombre de noms de chercheurs français : navigateurs, médecins, explorateurs, naturalistes, agronomes dont quelques-uns furent correspondants de l'Académie des sciences, les autres communiquèrent à nos Comptes-Rendus quelques-unes de leurs découvertes. Ces hommes parcoururent les mers, les continents et les îles sur tout le globe exposant souvent leur vie et avec un pur désintéressement. Grâce à eux la culture des plantes utiles pantropicales ou subtropicales s'est répandue dans tous les pays d'Outre-Mer; ces introductions ont amélioré les conditions de vie des autochtones de ces pays et presque tous nos voyageurs n'en ont tiré aucun profit personnel. Nous avons pensé qu'il était bon, au moment où l'on perd de vue ces travaux dans divers pays, de rappeler ce que la science française, et aussi celle d'autres pays d'Europe, a accompli depuis plusieurs siècles.

CHIMIE AGRICOLE. — *Influence des sels présents dans les engrais composés sur la concentration en* P_2O_5 *des solutions du sol.* Note (*) de MM. **Albert Demolon**, **Pierre Boischot** et Mlle **Jacqueline Lajon**.

L'étude *in vitro* de la dynamique des anions en présence de l'argile colloïdale des sols a montré que la fixation et la mobilisation de l'ion PO_4 sont influencées non seulement par les cations en présence, mais également par la valence des anions [1]. Le mécanisme de ces réactions a été rattaché par S. Mattson [2] au rapport des fonctions acidoïdes et basoïdes du complexe colloïdal, les phénomènes s'inversant en milieu fortement acide. Récemment J. Lehr et V. Wiesemal [3] étudiant la solubilité de P_2O_5 dans différents sols par une seule extraction au moyen de solutions renfermant divers sels ont établi que l'effet dépressif croît dans l'ordre $Na < K < Mg < Ca$ pour les trois anions Cl, SO_4, NO_3. On peut se demander dans quelle mesure ces phénomènes interviennent dans l'emploi des engrais composés.

Nous avons employé la même technique que celle qui nous a déjà servi dans nos études sur la réaction des sols à l'apport de phosphates solubles. La terre utilisée dans le cas actuel était un limon moyen (argile 16,8 %, pH 6,8) sur lequel on a fait réagir des doses croissantes de superphosphate ou de phosphate monocalcique, en présence ou non des divers sels utilisés dans la fabrication des engrais composés. La concentration d'équilibre de la solution du

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) A. Demolon et E. Bastisse, *Comptes rendus*, 195, 1933, p. 1247.

(2) *Kungl. Lantbr. Högsk. Ann.*, 17, 1950, p. 141-160.

(3) *J. Soil Sci.*, 3, 1952, p. 125-135.

sol étant déterminée après 6 h d'agitation et exprimée en milligrammes P_2O_5 par litre, comme dans nos recherches antérieures ([4]).

Nous avons tout d'abord examiné l'action du sulfate de chaux qui représente environ 50 % du superphosphate ordinaire. A cet effet, ce dernier a été comparé à doses équivalentes de P_2O_5 soluble avec le phosphate monocalcique seul ou additionné de 50 % de sulfate de calcium hydraté. D'autre part, nous avons opéré sur des mélanges renfermant 50 % des principaux sels neutres employés comme engrais : NO_3Ca, NO_3K, NO_3NH_4, KCl. La série a été complétée par deux types d'engrais composés industriels. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

I. *Influence du sulfate de calcium.*

Superphosphate (kg/ha).	Super ord.	Phos. monocalc.	Phos. monocalc. + 50 % $SO_4Ca\,2H_2O$.
0	0,80	0,8	0,8
300	1,35	2,4	1,4
600	2,0	3,35	2,20
900	2,80	4,38	3,2
1200	4,00	5,4	4,6

II. *Cas des engrais composés.*

Superphosphate (kg/ha).	Super seul.	Super. + 50 % sel.				Engrais composés (*).	
		NO_3Ca.	NO_3K.	NO_3NH_4.	KCl.	10-10-10.	9-9-12.
0	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
300	1,35	1,15	1,35	1,35	1,25	1,1	1,4
600	2,0	1,65	2,00	1,95	1,85	1,4	2,1
900	2,80	2,20	2,50	2,70	2,50	1,9	3,1

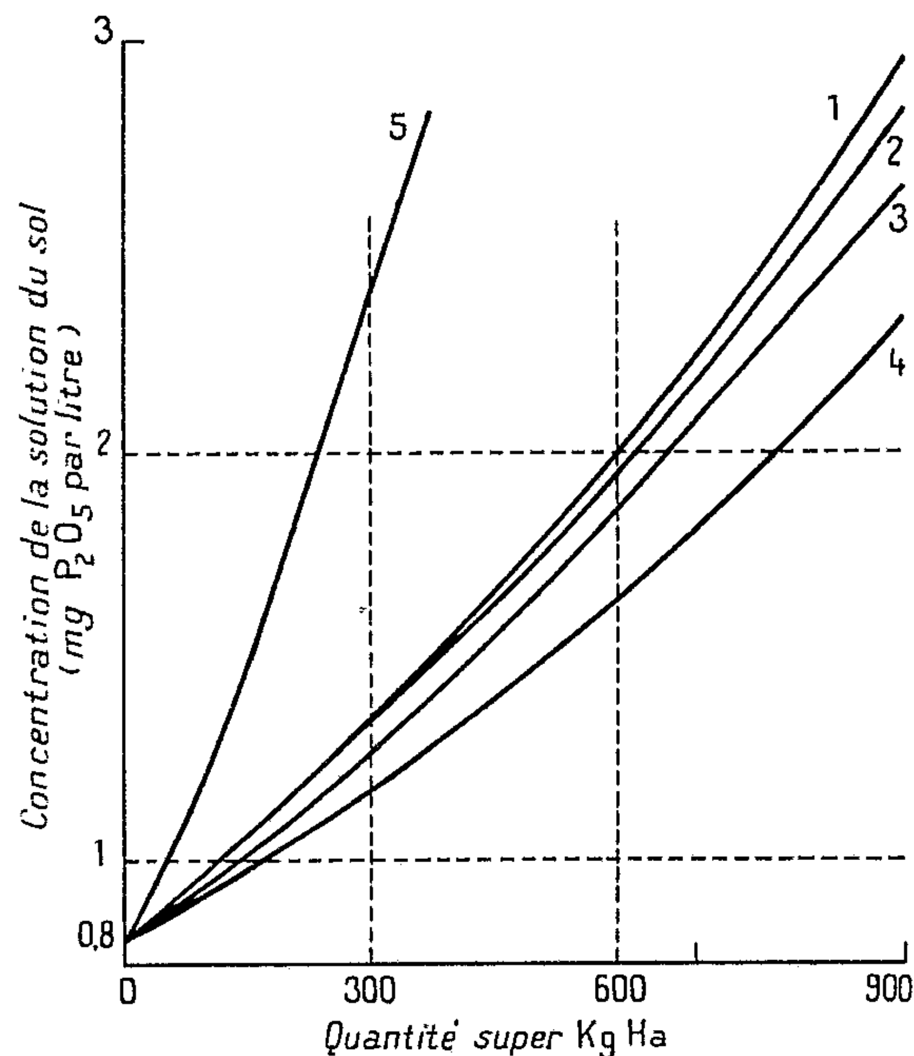
(*) Mélanges industriels de superphosphate, nitrate et chlorure d'ammonium, nitrate de potasse, chlorure de potassium.

On voit que le sulfate de Ca déprime la solubilité de P_2O_5 d'environ 1 mg/l aux doses moyennes; la diminution de la solubilité est d'autant plus forte que le rapport P_2O_5/SO_4Ca est plus faible. Cette considération pourrait conduire à attribuer un avantage au superphosphate triple s'il ne fallait tenir compte de l'intérêt que présente par ailleurs l'apport de sulfate de calcium. D'autre part, dans l'action des divers sels, c'est le nitrate de Ca qui se montre le plus actif; or ce sel résulte de l'attaque nitrique des phosphates ([5]). Dans le cas des sels alcalins les cations viennent freiner l'action des anions associés par réaction d'échange dans le complexe. Comme le montre le graphique joint, l'effet

([4]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 509 et 234, 1952, p. 1820.

([5]) L'élimination de son excès se trouve donc justifiée du point de vue qui nous occupe ici.

dépressif ne devient important que pour des doses élevées dépassant celles généralement utilisées dans la pratique agricole.



1 : super seul. — 2 : super + NO_3NH_4. — 3 : super + KCl. — 4 : super + $(NO_3)^2Ca$. — 5 : phosphate monocalcique.

Nous avons institué une contre-épreuve en effectuant, toujours dans les mêmes conditions, des extractions successives à l'eau, après élimination par centrifugation des sels solubles apportés dans la première opération. Le tableau suivant renferme les résultats obtenus

Pour une dose de 60 kg/ha *de super.*

	1er équilibre.	2e équilibre.	3e équilibre.
Monocalcique	2,4	1,6	1,0
Superphosphate	1,9	2,15	2,25
Mélange: 50 % super	–	–	–
Mélange: 25 NO_3NH_4	1,8	2,0	2,20
Mélange: 25 KCl	–	–	–

Ces chiffres confirment l'accroissement de la concentration en P_2O_5, après élimination des sels solubles; celle-ci se maintenant plus élevée pour les mélanges que pour le monocalcique pur, du fait de la fixation initiale plus élevée de P_2O_5.

Quelle conclusion peut-on tirer de ces observations sur ce qui concerne la technique d'emploi des engrais?

1° Le sulfate de calcium présent dans le superphosphate ordinaire favorise sa fixation de P_2O_5, au moins temporairement, sans entraîner de perte d'assimilabilité.

2° Ce phénomène se trouve intensifié en présence de nitrate de Ca. Par contre les sels alcalins entrant dans la fabrication des engrais composés, en particulier le nitrate d'ammonium, ne modifient pas sensiblement le comportement de l'ion PO_4 du superphosphate, bien que les divers mélanges industriels ne se montrent pas strictement équivalents à égalité de teneur en P_2O_5 soluble.

3° L'accroissement de la fixation de l'ion PO_4 dû à la présence de sels affecte la concentration des solutions du sol au moment de l'application. Cet effet disparaît après diffusion des sels solubles en sol humide; il est le plus marqué pour les doses élevées ainsi que dans le cas de localisation et de granulation; mais, en définitive, son influence peut être négligée comparativement à celle du pouvoir fixateur des sols dont nous avons souligné l'importance dans la dynamique de l'ion PO_4.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce à l'Académie que le tome 231 (2e semestre 1950) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie de deux volumes de son Ouvrage intitulé : *Chimie générale :* Tome III. *L'individu physico-chimique;* Tome IV. *Application de la théorie des ions. Systèmes dispersés.*

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie du volume : *Évolution et Phylogénie chez les végétaux,* dont il a écrit notamment l'*Exposé introductif*, et qu'a édité le Centre National de la Recherche scientifique avec le concours de l'*Année biologique,* à la suite du Colloque international du Centre National de la Recherche scientifique sur l'Évolution et la Phylogénie chez les végétaux, tenu à Paris, en mai 1952, et dont il a assumé la Présidence.

Il fait également hommage à l'Académie du premier Volume, consacré à *Buffon,* dont il a écrit la *Préface*, et qui inaugure une collection nouvelle, *Les Grands Naturalistes français,* qu'il dirige.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Donatien Cot** : *Les frontières de l'Océan,* par M. Jacques Bourcart.

par M. **Charles Maurain** : *Sur la météorologie de l'Ile Amsterdam et du Sud-Ouest de l'Océan Indien,* par M. Treussart (exemplaire dactylographié).

DÉSIGNATIONS.

M. **Roger Heim** est désigné pour représenter l'Académie au **VIIIe Congrès scientifique du Pacifique** qui aura lieu aux Philippines, du 16 au 28 novembre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. le Recteur de l'**Université Laval**, à Québec, adresse à l'Académie un exemplaire de l'Album et de la Médaille édités à l'occasion du Centième anniversaire de la fondation de cette Université.

M. **Pierre Guénard** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. **Maurice Garnier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Conseil international des Unions scientifiques. Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'Intérieur de la Terre. *Comptes rendus des séances de la neuvième Conférence réunie à Bruxelles, du* 20 *août au* 1er *septembre* 1951, rédigés par le Secrétaire Jean-Pierre Rothé (nos 10, 10 *bis* et 10 *ter*).

2° *Beiträge zur Zellulartherapie*. Festschrift zum 70. Geburstag von Dr Med. Paul Niehans, La Tour-de-Peilz, Schweiz.

3° Osservatorio geofisico. Trieste. *In memoria di Francesco Vercelli*, par Carlo Morelli.

Il signale également deux fascicules polycopiés : Union internationale de physique pure et appliquée. *Circulaire d'information générale SG* 52-5 et *Annexe*.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur un point particulier de la solution d'un problème de M. Siegel.* Note de MM. **Jacques Dufresnoy** et **Charles Pisot**, présentée par M. Paul Montel.

Nous reprenons les définitions et les notations de notre Note précédente [1] pour éliminer le cas $h=s$ laissé dans l'ombre.

Rappelons que $Q(z)\equiv\varepsilon z^s P(1/z)$ et $B(z)\equiv\varepsilon' z^s A(1/z)$ avec ε, $\varepsilon'=\pm 1$. Nous avons posé

$$\text{(I)}\qquad A-Q\equiv zU,\qquad B-Q\equiv zV.$$

Le changement de z en $(1/z)$ conduit aux relations

$$\text{(II)}\qquad B-P\equiv zXU,\qquad A-P\equiv zYV,\qquad \text{où}\qquad X\equiv\pm z^{s-u-2},\qquad Y\equiv\pm z^{s-v-2},$$

u et v étant les degrés de U et V; on déduit, en effet, du théorème de Rouché et du produit des racines que les zéros de U et V sont tous sur $|z|=1$, et que $\varepsilon=\varepsilon'$. Des considérations d'argument montrent que tous ces zéros sont simples. La compatibilité des relations (I) et (II) exige que $(1+X)U\equiv(1+Y)V$, ce qui entraîne l'existence de deux polynomes $U^*(z)$ et $V^*(z)$, premiers entre eux, avec $U^*(0)=V^*(0)=1$, et de polynomes $W(z)$ et $D(z)$ tels que

$$\text{(III)}\qquad U\equiv U^*W,\qquad V\equiv V^*W,\qquad 1+X\equiv V^*D,\qquad 1+Y\equiv U^*D.$$

Les relations (I), (II) et (III) donnent alors

$$AB-PQ\equiv zU^*V^*W(zW+DQ).$$

Sur $|z|=1$, le premier membre s'écrit $\varepsilon z^s(|A|^2-|Q|^2)$; il a même argument que $(-\varepsilon z^s)$. Le second membre n'a donc sur $|z|=1$ que des zéros de multiplicité paire. On en déduit que $(zW+DQ)$ est divisible par U^*V^*W, d'où

$$D\equiv D^*W,\qquad z+D^*Q\equiv U^*V^*G\qquad\text{et}\qquad AB-PQ\equiv zU^{*2}V^{*2}W^2G.$$

La dernière égalité montre que, sur $|z|=1$, $\arg G=\arg(-zD^2)$.

On peut alors distinguer deux cas :

a. Si $D\equiv 1$, on a $D^*\equiv W\equiv 1$, d'où $z+Q\equiv U^*V^*G\equiv UVG$, et G est du second degré. Sur $|z|=1$, $\arg G=\arg(-z)$, donc $G\equiv 1+gz+z^2$, avec $g\leq -2$. Par substitution, on obtient $Q(1/\theta_0)<0$, contrairement à l'hypothèse.

b. Si D est un véritable polynome, on a nécessairement $D\equiv 1-Z$ avec $Z\equiv\pm z^d$; $U^*D\equiv 1-Z^m$, $V^*D\equiv 1-Z^n$, $m+n>2$. Posons

$$z+D^*(z)Q(z)\equiv zR(z);$$

sur $|z|=1$, on a

$$\arg R(z)=\arg(-U^*V^*D^2)=\arg(U^*V^*Z),$$

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1592.

quantité constamment croissante sur ses arcs de continuité. Q n'ayant qu'un zéro dans $|z| \leq 1$, $R(z)$ ne prend jamais sur $|z| = 1$ de valeur réelle supérieure à 1. Pour tout zéro ζ de W, on a $\arg R(\zeta) = 0$, donc $0 \leq R(\zeta) \leq 1$; d'autre part $U^*(\zeta) = m$, $V^*(\zeta) = n$, d'où $|G(\zeta)| \leq 1/mn < 1$. Il en résulte que $G(\zeta) = 0$ et que G est divisible par W, donc par W^2. Finalement $z + D^*Q \equiv UVH$. Si $D^* \equiv 1$, on conclut comme dans le cas *a*. Sinon, soient δ_i les zéros de D^*, alors $\Pi|U(\delta_i)V(\delta_i)H(\delta_i)| = 1$. Or, en partant de $1 + Y \equiv UD^*$, on montre que $\Pi|U(\delta_i)| > 1$, à moins que $U \equiv 1$; de même $\Pi|V(\delta_i)| > 1$, à moins que $V \equiv 1$. Enfin $\Pi|H(\delta_i)| \geq 1$, car H et D^* n'ont pas de zéro commun. Donc $U \equiv V \equiv 1$, et $A \equiv B \equiv Q + z \equiv P + \varepsilon z^{s-1}$.

Sur $|z| = 1$, la condition $|A| \leq |Q|$ peut aussi s'écrire

$$\text{(IV)} \qquad \mathcal{R}\left(\frac{Q}{z} + \frac{1}{2}\right) \leq 0.$$

En écrivant cette relation pour tous les zéros de $1 - \varepsilon z^{s-1}$ et en ajoutant, on obtient $q_1 + (3/2) \leq 0$, donc $q_1 = \varepsilon q_{s-1} - 1 \leq -2$. De même, avec les zéros de $1 \pm z^{s-3}$ et de $1 \pm z^{s-4}$, on trouve

$$|q_{s-2}| = |q_2| \leq -\left(q_1 + \frac{1}{2}\right)$$

et

$$|q_{s-3}| = |q_3| \leq -\left(q_1 + \frac{1}{2}\right).$$

Dans $|z| \leq 1$, $\mathcal{R}[(Q/z) + (1/2) + z - (1/z)] \leq 0$; d'autre part $Q(1/\theta_0) > 0$. Il en résulte d'abord $q_1 > -\theta_0^2$, d'où $q_1 = -2$; ensuite $q_2 = \varepsilon q_{s-2} = 1$. En multipliant le premier membre de (IV) par $(z + 1 + (1/z))^2$ et en sommant pour les zéros de $1 - \varepsilon z^{s+1}$, on obtient $q_3 = -1$; la sommation pour les zéros de $1 - \varepsilon z^{s-1}$ conduit alors à une absurdité.

Cette dernière partie de l'étude suppose $s > 7$; les cas $s \leq 7$ se traitent sans peine par les mêmes méthodes.

ALGÈBRE. — *Sur une généralisation de la théorie des idéaux dans un anneau commutatif sans condition de chaîne.* Note de M. **Karl Egil Aubert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Dans un Mémoire ([1]) bien connu, Krull a développé une théorie des idéaux dans un anneau commutatif sans condition de chaîne. Nous allons donner ici ([2]) un système d'axiomes permettant d'étendre cette théorie à une algèbre

([1]) *Math. Ann.*, 101, 1929, p. 729-744.

([2]) Ceci complète une première étude parue dans les *C. R. du XIe Congrès des mathématiciens scandinaves* (Trondheim, 1949), p. 243-254.

de Boole où nous définissons une opération de multiplication et une opération de soustraction. Une autre traduction latticielle de la théorie de Krull a été donnée par V. S. Krishnan ([3]). Notre théorie ne fait pas intervenir des conditions de caractère atomique et elle couvre toutes les applications données par Krishnan.

Soit L un treillis multiplicatif complet. Nous supposons la multiplication associative et commutative et l'existence d'un élément unité $u \in L$ tel que $ux = x$ pour tout $x \in L$. Nous supposons que la loi de distributivité

$$a \bigcup_{i \in I} b_i = \bigcup_{i \in I} ab_i \tag{I}$$

est valable dans L. En outre nous supposons que L est muni d'une autre opération binaire et univalente, notée par le signe —, appelée *soustraction* et qui satisfait aux deux lois distributives

$$a - \left(\bigcup_{i \in I} b_i\right) = \bigcup_{i \in I} (a - b_i) \quad \text{et} \quad \left(\bigcup_{i \in I} b_i\right) - a = \bigcup_{i \in I} (b_i - a). \tag{II}$$

La multiplication et la soustraction sont liées par la loi de distributivité faible

$$a(b - c) \subseteq ab - ac. \tag{III}$$

Si L a un plus petit élément z nous dirons que l'élément $a \in L$ est *non-trivial* si $a \neq z$. Appelons un élément $a \in L$ un *s-idéal* si $xa \subseteq a$ pour tout $x \in L$ et un *g-élément* si $a - a \subseteq a$. Si a est à la fois un s-idéal et un g-élément nous dirons que a est un *d-idéal.*

L'élément a est dit *m-stable* si $a^2 \subseteq a$. Si a est un élément quelconque dans L il existe un plus petit élément m-stable contenant a, il sera dit élément m-stable *engendré* par a et noté $(a)_m$. L'élément a est dit *localement m-stable* si pour chaque élément non-trivial $b \subseteq a$ il existe un élément non-trivial $b_1 \subseteq b$ tel que $(b_1)_m \subseteq a$. De même $(a)_s$ et $(a)_d$ représentent respectivement le s-idéal et le d-idéal engendrés par a. Le *radical* d'un d-idéal a est défini comme l'union de tous les éléments $x \in L$ tels que $x^n \subseteq a$ pour un certain entier $n \geq 1$. Si le d-idéal a coïncide avec son radical, a est dit *semi-premier*. Le d-idéal p est dit *premier* si $ab \subseteq p$ et $a \nsubseteq p$ entraînent $b \subseteq p$. Le d-idéal q est dit *faiblement primaire* ou *f-primaire* si chaque fois que l'on a $ab \subseteq q$ et $a \nsubseteq q$, a et b étant non-triviaux, il existe un élément non-trivial $b_1 \subseteq b$ et un entier $n \geq 1$ tel que $b_1^n \subseteq q$.

Nous supposons maintenant que L est de plus une algèbre de Boole qui satisfait aux trois conditions suivantes :

(IV) L'ensemble des éléments non triviaux de L est stable par rapport à la multiplication.

([3]) *Bull. Soc. Math.*, 79, 1951, p. 85-106.

(V) Si a, b et $ab \cap c$ sont des éléments non triviaux de L, il existe des éléments non triviaux $a_1 \subseteq a$ et $b_1 \subseteq b$ tels que $a_1 b_1 \subseteq c$.

(VI) Le complément d'un d-idéal semi-premier est localement m-stable.

Ceci posé on peut développer dans L la théorie de Krull. En particulier, on démontre que le radical d'un d-idéal a est égal à l'intersection de tous les d-idéaux premiers contenant a, ainsi que le théorème fondamental sur les composants f-primaires isolés d'un d-idéal a. Le radical d'un d-idéal f-primaire est un d-idéal premier.

Bornons-nous, ici, à démontrer un lemme essentiel pour la déduction de ces résultats. Il repose sur la forme explicite du d-idéal $(a)_d$ engendré par a. Dans l'expression $x_1 a - x_2 a - \ldots - x_n a$, n entier $\geqq 1$, plaçons de toutes les manières possibles des parenthèses et des parenthèses superposées. Ceci donne pour chaque n-uple $(x_1, x_2, \ldots, x_n) \in \mathrm{L}^n \psi(n)$ éléments distincts ou non, le $i^{\text{ième}}$ sera noté $\sum\limits_{j=1}^{n}{}^{i} x_j a$.

Nous avons

$$(1) \qquad (a)_d = \bigcup_{\substack{1 \leqq i \leqq \psi(n) \\ (x_1, \ldots, x_n) \in \mathrm{L}^n}} \sum_{j=1}^{n}{}^{i} x_j a.$$

Lemme. — $a(b)_d \subseteq (ab)_d$:

D'après (1) : $a(b)_d = a \bigcup \sum{}^{i} x_j b = \bigcup a \sum{}^{i} x_j b \subseteq \bigcup \sum{}^{i} x_j ab = (ab)_d$.

De ce lemme il résulte $(a)_d (b)_d \subseteq (ab)_d$ et à l'aide de cette inclusion on peut donner une caractérisation des d-idéaux premiers ne faisant intervenir que des d-idéaux.

Applications. — Cette théorie comprend la théorie de Krull. Plus généralement elle comprend la théorie des idéaux d'un ringoïd [4] commutatif et associatif, en particulier la théorie des idéaux d'un treillis distributif. Elle s'applique aussi à la théorie des s-idéaux dans un demi-groupe commutatif en identifiant l'opération de soustraction avec l'opération de l'union dans L [5].

ALGÈBRE. — *Sur quelques classes de demi-groupes.*

Note (*) de M. Gabriel Thierrin, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Un homogroupe [1] est un demi-groupe H possédant un élément e net à droite ou à gauche, idempotent et permutable avec tout $x \in$ H. On en déduit

---

[4] *Voir* G. Birkhoff, *Lattice Theory*, p. 203.

[5] Dans toutes ces applications L sera l'algèbre de Boole de tous les sous-ensembles du ringoïd ou du demi-groupe en question. Le produit AB de deux sous-ensembles A et B est défini comme l'ensemble constitué par tous les produits ab, $a \in$ A, $b \in$ B. La différence A — B est définie d'une manière analogue.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1519.

que e est net. Inversement, *tout demi-groupe, possédant un élément e idempotent et net, est un homogroupe.* En effet, les ensembles He et eH sont des groupes, avec comme élément neutre e. D'où $exe = xe = ex$.

Le noyau N d'un homogroupe H est un groupe, et ce groupe est un idéal bilatère dans H. Inversement, *tout demi-groupe* H, *contenant un groupe* N, *qui est un idéal bilatère dans* H, *est un homogroupe.* En effet, si e est l'élément neutre de N et si $x \in H$, $xe \in N$ et $ex \in N$. Il existe alors deux éléments $y \in N$ et $z \in N$, tels que $xey = zex = e$. Donc e est net.

2. Un demi-groupe D contenant un groupe G qui est un idéal à droite, (à gauche) dans D est dit un *homogroupe à droite* (*à gauche*). Dans un homogroupe à droite D, l'élément neutre e de G est net à gauche dans D. *Le groupe* G *est homomorphe à* D, en faisant correspondre à tout $x \in D$ l'élément $ex \in G$. Un demi-groupe, possédant un élément idempotent et net à gauche, est un homogroupe à droite. On en déduit qu'un demi-groupe D, contenant un homogroupe à droite qui est net à gauche dans D, est un homogroupe à droite.

Un homogroupe à droite et à gauche est un homogroupe. — En effet, soit a l'élément neutre du groupe A, idéal à droite et b, l'élément neutre du groupe B, idéal à gauche. Nous avons

$$ab \in A, \quad ab \in B$$

donc $aba = ab$, $abab = ab$.

L'élément ab est idempotent. Il s'ensuit que $ab = a = b$. D'où

$$A = Ab \subseteq B, \qquad B = aB \subseteq A$$

et

$$A = B.$$

3. Nous avons montré dans la Note citée précédemment qu'un demi-groupe cyclique fini est un homogroupe. On peut déduire de là que *tout demi-groupe abélien fini* F *est un homogroupe.* En effet, F étant fini, il existe un élément idempotent $e \in F$, tel que l'idéal $G = Fe$ n'a comme élément idempotent que l'élément e. Soit $x \in G$. Le demi-groupe cyclique X engendré par x est un homogroupe, et $X \subseteq G$. Il existe alors un élément $x_0 \in X$ tel que $xx_0 = e_x$, où e_x est idempotent et appartient à X, ce qui entraîne $e_x = e$. Par conséquent, G est un groupe, et F un homogroupe.

On déduit facilement de cette proposition qu'un demi-groupe D contenant un sous-demi-groupe abélien fini et net dans D est un homogroupe.

4. Un complexe H du demi-groupe D est dit *supérieur à droite,* s'il existe un élément $h \in H$, tel que $Q_k \subseteq Q_h$ pour tout $k \in H$, Q_k et Q_h étant les quotients à droite de H par k et h.

On a la définition correspondante à gauche. Remarquons que si H est un demi-groupe abélien fini, il est supérieur à droite et à gauche.

Si S *est un sous-demi-groupe supérieur à droite, net et symétrique, l'ensemble-quotient* D/R *par l'équivalence principale* ([2]) $R = {}_sR = R_s$ *associée à* S, *est un homogroupe homomorphe à* D.

Nous savons que D/R est un demi-groupe homomorphe à D. S étant supérieur à droite, il existe un élément $s \in S$ tel que $Q_t \subseteq Q_s$, pour tout $t \in S$.

Soit S_s la classe contenant s.

Nous avons

$$Q_{ts} \subseteq Q_s.$$

Si

$$x \in Q_s, \quad sx \in S \quad \text{et} \quad tsx \in S.$$

Donc

$$x \in Q_{ts}, \quad \text{et} \quad Q_s \subseteq Q_{ts},$$

d'où

$$Q_{ts} = Q_s$$

et

$$ts \equiv s \quad (R).$$

Par conséquent, la classe S_s est idempotente et nous avons

$$tS_s \subseteq S_s, \quad \text{pour tout} \quad t \in S.$$

On montre de même que ${}_sQ \subseteq {}_{st}Q$.

L'équivalence R étant régulière, on a

$$sts \equiv ss \equiv s \quad (R)$$

Donc

$${}_{sts}Q = {}_sQ$$

Si

$$x \in {}_{st}Q, \quad xst \in S, \quad xsts \in S \quad \text{et} \quad x \in {}_{sts}Q = {}_sQ.$$

Par conséquent

$${}_{st}Q \subseteq {}_sQ \quad \text{et} \quad {}_{st}Q = {}_sQ.$$

D'où

$$st \equiv s \quad (R)$$

et

$$S_{st} \subseteq S_s.$$

Le sous-demi-groupe S_s est net dans D. En effet si $a \in D$, il existe un $x \in D$ tel que $ax \in S$, donc $axs \in S_s$, et S_s est net à droite. De la même manière, on démontre que S_s est net à gauche.

Par conséquent, la classe S_s est nette dans le demi-groupe des classes D/R, et D/R est un homogroupe. Le noyau de cet homogroupe est un groupe homomorphe à D/R, et donc à D.

([2]) P. Dubreil, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52.

ALGÈBRE. — *Sur certaines suites d'éléments dans les groupes libres et leurs extensions.* Note de M. **Michel Lazard**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

La considération de certaines suites d'éléments dans les groupes libres permet de généraliser et de réduire à une forme canonique une importante identité de P. Hall [1]. En considérant certaines extensions des groupes libres, on parvient à établir des formules d'inversion de la formule de Campbell-Hausdorff. Certaines applications de ces derniers résultats sont signalées.

1. Considérons le groupe libre G engendré par une famille de générateurs $e_k (1 \leq k \leq r)$. Soit $G_1 = G \supset G_2 \supset \ldots \supset G_i \supset \ldots$ la suite centrale descendante de G. Soit $\overline{G}$ (resp $\overline{G}_j$) le complété de G (resp G_j) pour la topologie où les G_i forment un système fondamental de voisinages de l'unité. On sait que l'on peut représenter $\overline{G}$ dans un groupe analytique en le plongeant dans l'algèbre de Lie $\overline{L}$ (sur le corps Q des nombres rationnels), complétée de l'algèbre de Lie libre L de générateurs e_k par rapport à la topologie habituelle des séries formelles de Lie (obtenue, par ex., en prenant comme métrique $d(x, y) = 2^{-\omega(x-y)}$, où $\omega(x)$ désigne l'ordre de x : degré minimum de ses composantes homogènes non nulles dans l'algèbre graduée L). La loi de groupe analytique dans $\overline{L}$, obtenue par application de la formule de Campbell-Hausdorff, sera notée multiplicativement.

Pour chaque entier $i \geq 1$, soient $x_{i,j} (1 \leq j \leq d_i)$ des éléments de G_i dont les images canoniques dans G_i/G_{i+1} forment une base de ce groupe abélien libre.

Définition. — Nous dirons que les éléments $g(t)$ de $\overline{G}$, dépendant du paramètre t à valeurs entières ≥ 0 forment une *suite typique*, ce que nous noterons $(g(t)) \in \Psi$, si $g(t) = \Sigma_{0 \leq k < \infty} t^k a_k$, où $a_k \in \overline{L}$ et $\omega(a_k) \geq k$.

Proposition 1. — 1° *Si* $g \in \overline{G}$ *et si* $P(t)$ *est un polynome à valeurs entières pour t entier,* « $(g^{P(t)}) \in \Psi$ » *équivaut à* « *degré de* $P(t) \leq \omega(g)$ ».

2° *L'ensemble des suites typiques, considéré comme une partie du groupe* $\overline{G}^N$ *des applications de l'ensemble* N *des entiers positifs dans* $\overline{G}$, *est un sous-groupe fermé,* $\overline{G}^N$ *étant muni de la topologie de la convergence simple* (*c'est-à-dire de la topologie produit*).

Chaque élément de $\overline{G}$ se représente, d'une manière et d'une seule, comme un produit infini ordonné lexicographiquement : $\Pi_{i,j} x_{i,j}^{h_{i,j}}$, où les exposants $h_{i,j}$ sont des entiers.

Théorème I. — $g(t) = \Pi_{i,j} x_{i,j}^{H_{i,j}(t)}$ *est une suite typique si et seulement si* $H_{i,j}(t)$ *est pour chaque couple* (i, j) *où* $1 \leq i < \infty$, $1 \leq j \leq d_i$, *un polynome à valeurs entières pour t entier, et de degré* $\leq i$.

---

[1] *Proc. Lond. Math. Soc.*, 36, 1934, p. 29-95.

Théorème II. — *La relation* $g(t) = g_0 g_1^t \dots g_k^{N_k(t)} \dots$, *où*

$$N_k(t) = \frac{t(t-1)\dots(t-k+1)}{k!},$$

établit une correspondance biunivoque entre l'ensemble des suites typiques dans $\overline{G}$ *et l'ensemble des suites* $g_0, g_1, \dots, g_k, \dots$ *d'éléments de* $\overline{G}$ *tels que* $\omega(g_k) \geqq k$ *(pour* $k \geqq 1$*).*

La démonstration procède par récurrence sur i, en établissant l'existence d'éléments $g_{0,i}, \dots, g_{i,i}$ de $\overline{G}$ tels que $(g(t))^{-1} g_{0,i} g_{1,i}^t \dots g_{i,i}^{N_i(t)} \in \overline{G}_{i+1}$. L'unicité de la suite des g_k associée à une suite typique donnée résulte du *lemme* plus général suivant : Soit H un groupe, $H_1 = H \supset H_2 \supset \dots \supset H_i \supset \dots$ une suite de sous-groupes invariants de H tels que : 1° leur intersection se réduise à l'élément neutre e; 2° H soit complet pour la topologie où les H_i sont un système fondamental de voisinages de e; 3° H_i/H_{i+1} soit sans torsion et contenu dans le centre de H/H_{i+1}. Alors si $P_k(t)$ est pour chaque $k \geqq 0$ un polynome de degré k, à valeurs entières pour t entier, et si y_k et z_k sont deux suites d'éléments de H tendant vers e, on ne peut avoir, pour chaque t, $y_0^{P_0(t)} y_1^{P_1(t)} \dots y_k^{P_k(t)} \dots = z_0^{P_0(t)} z_1^{P_1(t)} \dots z_k^{P_k(t)} \dots$ que si $x_k = y_k$, pour tout $k \geqq 0$.

2. Notons A_q l'anneau des nombres rationnels qui, écrits comme fractions irréductibles, n'ont au dénominateur que des facteurs premiers $\leqq q$. Soit M l'ensemble des éléments $z = \Sigma_{i,j} \lambda_{i,j} x_{i,j}$ de $\overline{L}$ pour lesquels $\lambda_{i,j} \in A_i$.

Proposition 2. — M *est un sous-groupe de* $\overline{L}$ *contenant* $\overline{G}$. *Un élément de* $\overline{L}$ *appartient à* M *si et seulement si l'on peut le représenter par un produit infini :* $\Pi_{i,j} x_{i,j}^{\mu_{i,j}}$, *où* $\mu_{i,j} \in A_i$ *(les puissances fractionnaires sont bien déterminées dans* $\overline{L}$*).*

Nous définissons comme dans $\overline{G}$ les suites typiques à valeurs dans M.

Théorème III. — *La relation* $g(t) = g_0 g_1^t \dots g_k^{t^k} \dots$ *définit une correspondance biunivoque entre l'ensemble des suites typiques dans* M *et l'ensemble des suites* $g_0, g_1, \dots, g_k, \dots$ *d'éléments de* M *tels que* $\omega(g_k) \geqq k$, *pour* $k \geqq 1$. *Si*

$$g(t) = a_1 t + a_2 t^2 + \dots + a_k t^k + \dots$$

est une suite typique dans $M(a_k \in \overline{L})$, *la suite des* g_k *associés s'obtient par les formules simples* $g_1 = a_1$; $g_2 = a_2$; $g_3 = a_3 - 1/2[a_1, a_2]$; *etc.*

En particulier, supposons G engendré par deux générateurs x et y, et prenons la suite typique $x^t y^t$. Le théorème I donne l'identité de P. Hall; le théorème II met l'identité de P. Hall sous une forme canonique; le théorème III donne l'inversion de la formule de Campbell-Hausdorff, en permettant d'exprimer $x + y$ et $[x, y]$ comme des éléments de M, c'est-à-dire (prop. 2), comme des produits infinis de commutateurs successifs de x et de y, affectés de certains exposants fractionnaires.

Ces résultats nous ont permis : 1° de démontrer par voie purement algé-

brique tous les résultats de Malcev [2] sur les groupes nilpotents sans torsion et leurs généralisations; 2° d'établir la correspondance biunivoque canonique entre les p-groupes de classe $\leq p-1$ et les p-algèbres de Lie (sur l'anneau des entiers) de classe $\leq p-1$, donnée par la formule de Campbell-Hausdorff et les formules d'inversion.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'ordre des solutions entières d'une équation différentielle linéaire.* Note de Mlle **M. Frei**, présentée par M. Paul Montel.

Les fonctions $w_1, w_2, \ldots, w_n$ forment un système fondamental de solutions de l'équation différentielle linéaire (é. d. l.) d'ordre n

$$w^{(n)} + a_{n-1}w^{(n-1)} + \ldots + a_1 w' + a_0 w = 0, \tag{1}$$

où les coefficients $a_i = a_i(z)$, $i = 0, 1, \ldots, n-1$, sont des fonctions entières en z. Les $w_k (k = 1, 2, \ldots, n)$ sont donc entières.

Nous démontrerons le théorème suivant :

La solution générale de l'é. d. l. (1) *est d'ordre infini, si un au moins des coefficients*

$$a_i (i = 0, 1, \ldots, n-1) \tag{2}$$

est une fonction transcendante. Elle possède p intégrales particulières indépendantes d'ordre fini au plus, si a_p est le dernier coefficient transcendant en allant de a_0 à a_{n-1}.

Si a_0 est le seul coefficient transcendant, nous trouvons, en passant à la fonction moyenne logarithmique de M. R. Nevanlinna,

$$m(r, f) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \overset{+}{\log} |f(re^{i\varphi})|\, d\varphi$$

(abréviation f. m.), l'inégalité

$$m(a_0) \leq \sum_{k=1}^{n} m\left(\frac{w^{(k)}}{w}\right) + \sum_{i=1}^{n-1} m(a_i) + O(1), \tag{3}$$

donc

$$T(a_0) \leq O[\log T(w)] + O(\log r) \tag{4}$$

valable pour chaque r, excepté pour un ensemble Δ_r au plus tel que $\int_{\Delta_r} r^{\lambda-1}\, dr$, $\lambda \geq 0$, soit borné. $T(r, f)$ est la fonction caractéristique de f.

Cette démonstration donne l'idée du processus pour le cas général.

Or, si le seul coefficient transcendant est autre que a_0, alors des solutions

---

[2] *Izvest. Ak. Naouk S. S. S. R.*, Sér. Mat., 13, 1949, p. 201-212; *Dok. Ak. Naouk S. S. S. R.*, 62, 1948, p. 745-748.

transcendantes d'ordre fini sont possibles, par exemple l'équation

$$w'' + i e^{-iz} w' + w = 0$$

a la solution particulière d'ordre 1 : $w_0 = e^{iz} + 1$.

Mais, cherchons à réduire l'é. d. l. (1) jusqu'à ce que les coefficients $a_i (i = 0, 1, \ldots, p-1)$ n'y figurent plus. La substitution $w = (w/w_n) w_n = y . w_n$ fait disparaître a_0 et en même temps réduit l'ordre de l'é. d. l. d'une unité. Il en résulte une é. d. l. d'ordre $(n-1)$ en y'.

En réitérant ce processus p fois nous aurons une é. d. l. en q, d'ordre $(n-p)$, où ne figurent que $a_i (i = p, p+1, \ldots, n-1)$. Les substitutions sont faites à l'aide d'une solution d'ordre fini de l'é. d. précédente, cette solution étant une combinaison rationnelle de r intégrales particulières d'ordre fini de l'é. d. (1) avec leurs dérivées, si son é. d. était le résultat de la $r^{\text{ième}}$ réduction de (1).

En isolant a_p et passant à la f. m. nous avons

$$(5)\quad \mathrm{T}(a_p) \leq \sum_{i=1}^{n-p} m\left(\frac{q_s^{(i)}}{q_s}\right) + c_1 \sum_{i=p+1}^{n-1} m(a_i) + c_2 \sum_{i=1}^{p} \sum_{k=1}^{n-i+1} m\left(\frac{f_i^{(k)}}{f_i}\right) \qquad (s = 1, 2, \ldots, n-p)$$

valable pour chaque r, excepté pour un ensemble Δ_r au plus, tel que $\int_{\Delta_r} r^{\lambda-1}\, dr$, $\lambda \geq 0$, soit bornée. Dans l'inégalité (5), c_1 et c_2 sont constants, $a_i (i = p+1, p+2, \ldots, n-1)$ des polynomes, a_p une fonction transcendante, $f_i (i = 1, 2, 3, \ldots, p)$ des fonctions méromorphes, combinaisons rationnelles de solutions d'ordre fini de (1) : $w_n, w_{n-1}, \ldots, w_{n-i+p}$ et leurs dérivées, q_s une fonction méromorphe, combinaison rationnelle des fonctions $w_i (i = n-p, \ldots, n)$, toutes d'ordre fini, et leurs dérivées avec la fonction w_s et ses dérivées.

Nous concluons de (5) que chacune des fonctions q_s est d'ordre infini $(s = 1, 2, \ldots, n-p)$. Donc toutes les $w_s (s = 1, 2, \ldots, n-p)$ sont des fonctions d'ordre infini.

Plus précisément nous tirons de (5)

$$(6)\qquad \mathrm{T}(w_s) \geq \mathrm{O}\left[\exp \frac{\mathrm{T}(a_p)}{n-p}\right] \qquad (s = 1, 2, \ldots, n-p).$$

D'autre part, des relations asymptotiques de Wiman entre les valeurs maxima d'une fonction entière et ses dérivées, nous tirons

$$(7)\qquad \mathrm{T}(w_s) \leq \mathrm{O}\left[\exp \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \mathrm{T}(a_i)\right].$$

Donc, si tous les $a_i (i = 0, 1, \ldots, n-1)$ sont d'ordre fini, les fonctions w_s sont d'ordre infini comme $e^{ce^{\varphi}}$, c const., φ fini, pour $s = 1, 2, \ldots, n-p$.

On en déduit facilement une généralisation qui apporte aussi une précision : l'ordre de la solution générale d'une é. d. l. (1) est itéré (exponentiellement)

de l'ordre maximum de ces coefficients. Et l'é. d. l. possède p intégrales particulières au plus d'un ordre inférieur si a_p est le dernier coefficient d'ordre maximum en allant de a_0 a a_{n-1}. Dans le cas, où les coefficients sont des polynomes, la démonstration se fait à l'aide du degré des polynomes qui sont des solutions possibles.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur une classe d'espaces fibrés analytiques.* Note de M. **Jean Frenkel**, présentée par M. Jacques Hadamard.

La classification des espaces fibrés principaux analytiques dont la base est une variété de Stein et la fibre un groupe de Lie résoluble conduit aux mêmes résultats que dans le cas topologique. Si les espaces ne sont plus principaux, on étudie avec une hypothèse convenable sur le groupe structural les classes d'homotopie analytique de leurs sections analytiques.

1. Soient X une variété analytique complexe, M un groupe de Lie complexe. Nous dirons que le groupe de Lie complexe G *opère* dans M si tout élément y de G définit un automorphisme de la structure de groupe de Lie de M, noté $x \rightarrow y(x)$, $(x \in \mathrm{M})$, de manière que pour tout x de M :

(i) $y(x)$ soit une fonction analytique des deux variables y et x;
(ii) $e(x) = x$ (e est l'élément neutre de G);
(iii) $y'(y(x)) = (y'y)(x)$ (y et y' dans G).

Un espace fibré principal g de base X, de fibre G, et les opérations de G dans M définissent un espace fibré M^g de base X, de fibre M, de groupe structural G. Pour tout x de X, la fibre de M^g au-dessus de x a une structure de groupe de Lie isomorphe à M.

Soit U un voisinage ouvert de x dans X. Soit $\mathcal{M}^g_{\mathrm{U}}$ (resp. $\mathcal{M}^g$) le *groupe des sections locales* de M^g au-dessus de U (resp. le groupe des *germes* de sections locales au point x, p. e. la limite inductive des $\mathcal{M}^g_{\mathrm{U}}$). La collection des $\mathcal{M}^g_x$ définit un faisceau $\mathcal{M}^g$ de groupes (¹) (non nécessairement abéliens).

Si g est un espace fibré analytique, on distinguera les faisceaux ${}^c\mathcal{M}^g$, ${}^a\mathcal{M}^g$ des germes de sections continues ou analytiques complexes. Lorsque g est trivial, nous noterons simplement ${}^c\mathcal{M}$ (resp. ${}^a\mathcal{M}$) les faisceaux des germes d'applications continues (resp. analytiques complexes) de X dans M.

Si M est abélien, nous noterons $\mathrm{H}^i(\mathrm{X}, \mathcal{M}^g)$ le $i^{\text{ème}}$ groupe de cohomologie de X à valeurs dans le faisceau $\mathcal{M}^g$. $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, {}^c\mathcal{M}^g)$ (resp. $\mathrm{H}^0(\mathrm{X}, {}^a\mathcal{M}^g)$) est le groupe des sections continues (resp. analytiques) de M^g et $\mathrm{H}^1(\mathrm{X}, {}^c\mathcal{M})$ (resp. $\mathrm{H}^1(\mathrm{X}, {}^a\mathcal{M})$) s'identifie à l'ensemble des classes d'équivalence (ordinaire ou analytique) des espaces fibrés principaux de base X, de fibre M. Ces identifications permettent

(¹) *Séminaire H. Cartan* (polycopié) 1950-1951, exposés 14 à 20.

de définir le *groupe* $H^0(X, \mathcal{M}^g)$ et l'*ensemble* $H^1(X, \mathcal{M})$ même quand M n'est pas abélien.

Définition. — Soit I le segment [0,1] plongé dans le plan complexe. Nous dirons que deux sections analytiques μ, μ' de M^g sont *analytiquement homotopes* s'il existe une application analytique complexe $F(x, t)$ de $X \times I$ dans M^g telle que :

(i) Pour chaque t de I, $F_t(x) = F(x, t)$ est une section de M^g;

(ii) $F(x, 0) = \mu$; $F(x, 1) = \mu'$.

On vérifie, grâce à la structure de groupe dont est muni l'ensemble des sections, que l'homotopie analytique est une relation d'équivalence respectant la loi de multiplication des sections.

2. Nous supposerons désormais que X est une variété de Stein ([2]).

Lemme 1. — *Si le groupe* M *est abélien, alors pour tout entier* $i \geq 1$ *l'homomorphisme* $H^i(X, \mathcal{M}^g) \to H^i(X, \mathcal{M}^g)$ *est un isomorphisme sur.*

Ce résultat était déjà connu dans le cas où g est trivial ([3]).

Lemme 2. — *Soit* L *un sous-groupe abélien distingué de* M, *et* $N = M/L$. *Supposons que* G *opère dans* M *et que* L *soit stable pour* G. *Alors, si une section analytique de* N^g *est l'image d'une section continue de* M^g, *elle est aussi l'image d'une section analytique de* M^g.

3. Théorème 1. — *Supposons que le groupe* M *soit résoluble connexe, et que le groupe* G *connexe opère dans* M. *Alors, si deux sections analytiques de* M^g *sont continûment homotopes, elles le sont analytiquement; en outre il y a toujours une section analytique de* M^g *homotope à une section continue donnée.*

Théorème 2. — *Supposons que le groupe* M *soit résoluble. Alors si deux espaces fibrés principaux analytiques de base* X *et de fibres* M *sont continûment* X*-isomorphes, ils le sont aussi analytiquement; de plus tout espace fibré principal topologique de base* X *et de fibre* M *peut être muni d'une structure analytique compatible avec sa structure fibrée.*

Ces théorèmes s'obtiennent en se ramenant, par récurrence sur la longueur du groupe M, au cas abélien pour lequel ils étaient connus ([3]).

4. On peut, en s'appuyant sur un résultat non publié de H. Cartan, remplacer dans tout ce qui précède analytique complexe par analytique réel, et groupe de Lie complexe par groupe de Lie réel, à condition de remplacer « Variété de Stein » par « Variété analytique réelle plongée sans singularité dans un R^n ».

([2]) *Id.*, 1951-1952, exposé 9.

([3]) J. P. Serre in *loc. cit.* dans ([2]) exposé 20.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur l'intégration numérique des équations différentielles hyperboliques linéaires.* Note de M. **Frans H. van den Dungen**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les méthodes utilisées pour l'intégration numérique des équations aux dérivées partielles reposent généralement sur la substitution *a priori* de différences finies aux dérivées dans l'équation elle-même. Nous avons montré qu'il était possible d'opérer autrement en généralisant la méthode d'Adams utilisée pour les équations ordinaires, les solutions approchées ainsi construites convergent vers les solutions exactes sans qu'il soit nécessaire qu'elles satisfassent à des équations aux différences finies (1).

La méthode que nous proposons ici repose sur l'emploi des variants intégraux (2), elle revient en fait à résoudre de façon approchée l'inversion d'une transformation intégrale.

Soit par exemple à résoudre le problème de Cauchy pour

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

à partir des valeurs initiales $u = f(x)$, $\partial u/\partial t = g(x)$. S'il n'y a pas de conditions aux limites en des points de l'axe x, la transformée

$$F(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ipx} u \, dx$$

satisfait à une équation différentielle ordinaire, d'où l'on déduit

$$F(t) = \cos cpt \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ipx} f \, dx + \frac{\sin cpt}{cp} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ipx} g \, dx.$$

Il est bien connu que par inversion, on retrouve la solution classique. Nous avons montré (3) que les coefficients de p dans le développement de F sont des variants intégraux; la connaissance de la suite infinie de ces variants revient à connaître la transformée; on peut donc dire que la suite des variants *caractérise* la solution cherchée.

Intégrer de façon approchée, c'est donc remplacer la suite exacte des variants par une suite approchée. Comme dans le calcul numérique d'une solution, on ne doit connaître la solution qu'en un nombre fini de points distincts, on se contentera de calculer un nombre de variants égal à celui des valeurs de l'inconnue qu'il faut déterminer.

(1) *Bull. Cl. Sc. Acad. Roy. Belgique*, (5), 38, 1952, p. 39 et 669.
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 532.
(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1106.

Supposons, pour fixer les idées que f et g sont partout nuls sauf en $x = 0$. A l'instant Δt, la solution u est à déterminer dans l'intervalle $(-c\Delta t, +c\Delta t)$. Si nous nous contentons des trois points $-\Delta x$, o, $+\Delta x$ avec $\Delta x = c\Delta t$, le variant d'ordre zéro, obtenu en faisant p nul dans F, donne

$$u_{-1} + u_0 + u_1 = f_0 + g_0,$$

les variants d'ordre impair

$$-u_{-1} + u_1 = 0,$$

le variant d'ordre deux (coefficient de p^2 dans F)

$$u_{-1} + u_1 = f_0 + \frac{1}{3} g_0.$$

On en déduit

$$u_0 = \frac{1}{3} g_0, \qquad u_{-1} = u_1 = \frac{1}{2} f_0 + \frac{1}{6} g_0.$$

S'il faut calculer u en cinq points de l'intervalle $(-\Delta x, \Delta x)$, on utilisera des sommes plus exactes dans les premiers membres ainsi que le variant d'ordre quatre. En superposant les solutions dues à d'autres valeurs initiales, on retrouve les formules que nous avons données précédemment (2). En particulier, l'intégrale définie de g de la solution exacte est remplacée par son évaluation suivant la formule de Newton-Cotes. L'extension aux cas où il y a plusieurs variables spatiales est immédiate.

Lorsque le problème d'intégration est posé dans un domaine borné et qu'il y a dès lors des conditions aux limites, on est conduit à remplacer dans la définition de la transformée, la fonction exponentielle par une autre fonction; si l'on choisit une fonction propre satisfaisant aux mêmes conditions aux limites que u et à l'équation indéfinie

$$\frac{d^2 \varphi_h}{dx^2} = -\lambda_h \varphi_h,$$

la transformée

$$F_h(t) = \int_{x_1}^{x_2} \varphi_h(u)\, dx$$

satisfait à l'équation

$$\frac{d^2 F_h}{dt^2} = -c^2 \lambda_h F_h.$$

La suite infinie des variants intégraux est cette fois

$$F_h(t) = A_h \cos c\sqrt{\lambda_h}\, t + B_h \sin c\sqrt{\lambda_h}\, t$$

ce sont les coefficients du développement de u en série de fonctions propres, identiques aux « coordonnées généralisées » dont M. S. Timoshenko a fait un usage si remarquable dans diverses études.

CALCUL EXPÉRIMENTAL. — *Sur la détermination numérique de fonctions biharmoniques par un procédé analogique de réseaux superposés.* Note (*) de M. **Jean Boscher**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une fonction biharmonique $\Phi(x, y)$, définie et continue dans un domaine (D) délimité par un contour (Γ), satisfait aux relations

$$\Delta\Phi = S(x, y), \quad (1)$$

$$\Delta S = 0. \quad (2)$$

Considérons dans le plan du domaine (D) un quadrillage régulier dont les côtés sont parallèles à OX et OY, et désignons par ε l'équidistance de deux nœuds. Considérons d'autre part, un réseau (I), composé de résistances électriques ρ, représentant le domaine de la fonction $\Phi(x, y)$, et un réseau (II), composé de résistances r, représentant le domaine de la fonction $S(x, y)$, les nœuds correspondants de ces deux réseaux étant reliés par des résistances R. Nous obtenons ainsi une double représentation du domaine (D) et de son réseau maillé.

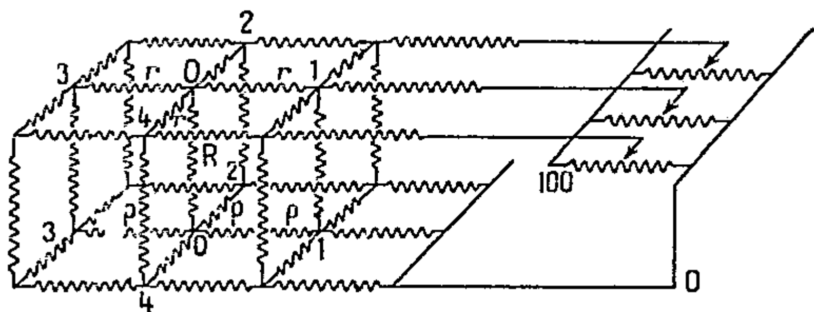


Fig. 1. — Schéma du montage électrique.

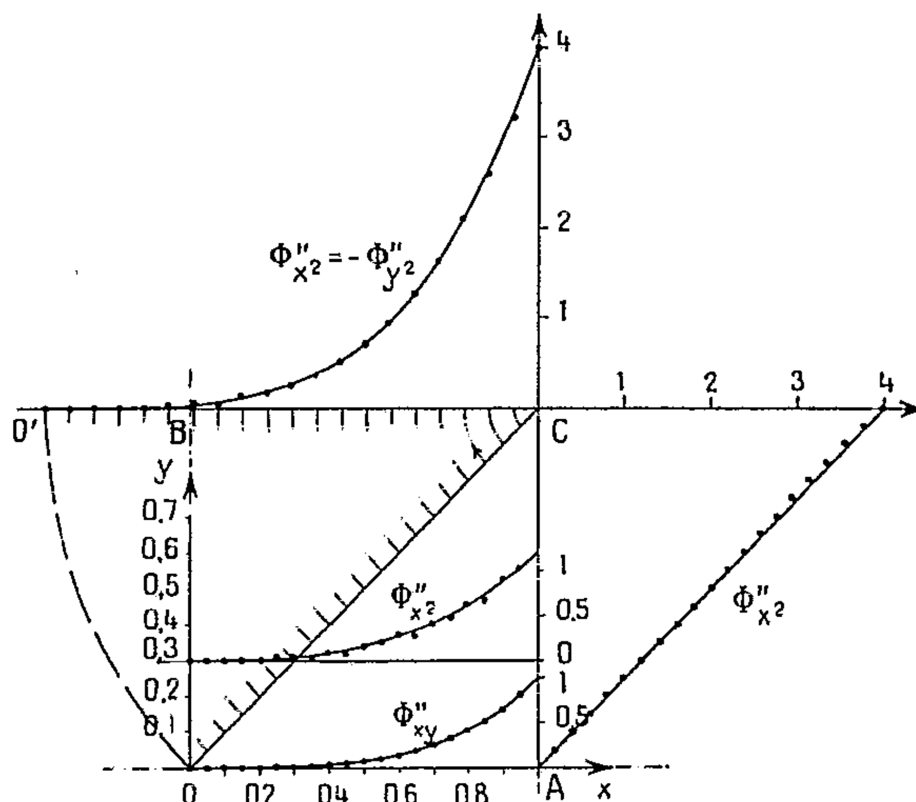


Fig. 2.

Désignons par V et $\overline{V}$ les potentiels respectifs sur les réseaux (I) et (II). Soit une croix (0, 1, 2, 3, 4) du réseau (I), et appliquons la loi de Kirchoff au nœud 0, il vient

$$V_1 + V_2 + V_3 + V_4 - 4V_0 = -\frac{\rho}{R}(\overline{V}_0 - V_0).$$

Si maintenant nous assimilons les potentiels V, pris en chaque nœud, aux

(*) Séance du 10 décembre 1952.

valeurs correspondantes de la fonction $\Phi(x, y)$ et si ε a été choisi suffisamment petit pour que nous puissions confondre dérivées et différences finies, l'égalité précédente devient

$$\Delta\Phi = -\frac{\rho}{R\varepsilon^2}(\overline{V}_0 - V_0)$$

et en posant $(\rho/R) = (\varepsilon^2/k)$, on obtient

$$\overline{V}_0 - V_0 = -k\Delta\Phi = -kS.$$

Enfin nous pouvons toujours choisir k (c'est-à-dire le rapport R/ρ) suffisamment grand pour que V_0 soit négligeable devant la différence $(\overline{V}_0 - V_0)$, et nous pouvons écrire $\overline{V}_0 = -kS$.

Considérons maintenant la croix (0, 1, 2, 3, 4) du réseau (II) la loi de Kirchoff, appliquée au nœud 0 donne

$$\overline{V}_1 + \overline{V}_2 + \overline{V}_3 + \overline{V}_4 - 4\overline{V}_0 = \frac{r}{R}(\overline{V}_0 - V_0).$$

Or nous pouvons toujours choisir r suffisamment petit pour que $(r/R)(\overline{V}_0 - V_0)$ soit négligeable devant les valeurs de $\overline{V}$, et l'égalité précédente devient :

$$\overline{V}_1 + \overline{V}_2 + \overline{V}_3 + \overline{V}_4 - 4\overline{V}_0 = 0,$$

soit en confondant toujours dérivées et différences finies : $\Delta\overline{V} = 0$.

Nous avons donc réalisé à l'aide des réseaux (I) et (II) et de leurs résistances de liaison, un ensemble qui, sous certaines conditions imposées à ρ, r et R, satisfait automatiquement aux relations (1) et (2) qui définissent la fonction biharmonique $\Phi(x, y)$ et son laplacien $S(x, y)$.

Supposons, par exemple que la fonction biharmonique $\Phi(x, y)$ soit définie par la donnée au contour des valeurs de la fonction et de sa dérivée normale. Il suffit donc d'imposer les potentiels $(V = \Phi)$ au contour du réseau (I) et de régler les potentiels $(\overline{V} = -kS)$ au contour du réseau (II) de façon à retrouver les valeurs connues de $(d\Phi/dn = dV/dn)$ au contour du réseau (I). Le relevé des potentiels aux nœuds des réseaux (I) et (II) donnent respectivement le champ des valeurs des fonctions $\Phi(x, y)$ et $S(x, y)$.

Dans les réalisations pratiques il est difficile d'imposer au contour du réseau (I) des potentiels V qui doivent être très petits par rapport aux potentiels $\overline{V}$; il est donc commode d'étudier des fonctions biharmoniques dont les valeurs au contour sont toutes nulles. On peut aisément se ramener à ce cas en retranchant de la fonction biharmonique cherchée $\Phi(x, y)$, une fonction harmonique $\varphi(x, y)$ ayant mêmes valeurs sur le contour (Γ). On obtient ainsi une fonction biharmonique $\Psi(x, y)$ définie par

$$(\Psi)_\Gamma = (\Phi)_\Gamma - (\varphi)_\Gamma = 0, \qquad \left(\frac{d\psi}{dn}\right)_\Gamma = \left(\frac{d\Phi}{dn}\right)_\Gamma - \left(\frac{d\varphi}{dn}\right)_\Gamma$$

et l'on étudie la fonction Ψ par la méthode indiquée.

Cette méthode a été éprouvée pour la détermination de la fonction d'Airy : $\Phi(x, y) = 0{,}2\, xy\, (x^4 - y^4)$ définie dans un carré ABCD de centre O et de côtés AB = BC = 2 parallèles aux axes OX et OY. Ce problème présentant une triple antisymétrie, le champ de la fonction ne fut étudié que dans le domaine compris entre OX et la première bissectrice.

Pour une valeur ($\varepsilon = 0{,}05$) nous avons choisi les résistances :

$$R = 1\,000\,000\,\Omega, \qquad \rho = 2\,000\,\Omega \qquad \text{et} \qquad r = 100\,\Omega.$$

Dans ces conditions les potentiels V et $\overline{V}$, ramenés dans une échelle (0, 10 000), varient respectivement de 0 à 60 et de 0 à 9 600; en outre la relation du réseau (II) devient

$$\overline{V}_1 + \overline{V}_2 + \overline{V}_3 + \overline{V}_4 - 4\overline{V}_0 = 10^{-4}(\overline{V}_0 - \overline{V}_0)$$

et le second membre peut être négligé.

Nous avons retrouvé le champ de $\Phi(x, y)$ avec une précision de l'ordre de 1/1 000; la figure 2 ci-dessus donne les résultats de la confrontation entre les courbes théoriques et expérimentales déterminées pour quelques dérivées secondes.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Déformation par chocs répétés de monocristaux d'*Al-Cu. Note (*) de M. **Yves Pironneau**, présentée par M. Maurice Roy.

Un appareil d'essai permet de soumettre à des tractions rapides des éprouvettes monocristallines d'un alliage d'Al-Cu. La vitesse au moment du choc peut atteindre 33 m/s. L'allongement de l'éprouvette est proportionnel au nombre de chocs, donc à l'énergie absorbée, comme dans une série d'essais de fluage successifs.

L'étude du comportement des métaux soumis à des efforts répétés amenant rapidement la rupture (fatigue à court terme) nous a amené à considérer la déformation par chocs d'éprouvettes monocristallines d'un alliage d'Al à 4 % de Cu en solution, plusieurs éprouvettes étant, en général, découpées dans un même gros cristal.

Dans ces essais, l'éprouvette, portant à son extrémité libre une masse m, est fixée par son extrémité supérieure à un cadre métallique rigide. Le cadre, guidé verticalement, est accéléré par des bandes élastiques. En fin de course, il heurte une enclume et bloque le haut de l'éprouvette. L'énergie cinétique de la masse m produit alors l'allongement ou la rupture du métal.

Le cadre coupe de petits fils métalliques placés sur son passage. La rupture du premier déclenche le balayage d'un oscillographe, la rupture des autres

(*) Séance du 22 décembre 1952.

fils fait varier la tension entre les plaques verticales. L'étude de l'enregistrement photographique permet de calculer la vitesse V au moment du choc. Les valeurs obtenues vérifient la formule théorique

$$\frac{1}{2}\left[M + n\frac{\mu}{3}\right]V^2 = n\frac{KX_0^2}{2} + MgX_0 - A,$$

M, masse du cadre; n, nombre d'élastiques de masse μ; rigidité K; allongement X_0. A représente l'énergie absorbée par les frottements. La valeur maximum de V atteint 33 m/s.

Pour diverses éprouvettes déformées en traction ou par chocs répétés, la variation d'épaisseur pour un allongement donné est la même dans tous les cas quelle que soit l'orientation du cristal. Une étude de l'astérisme des taches de Laue par transmission ne montre pas de différence importante. Cependant, cet astérisme est plus marqué lorsque la déformation se produit par chocs, montrant, dans ce cas, une distorsion plus grande du réseau cristallin. Une étude micrographique confirme ce fait. En traction, la déformation se fait par glissement sur un seul système de plans (111) même pour des valeurs de $\varepsilon = \Delta l/l_0$ voisines de 30 %. Par choc, au contraire, et souvent dès le début, les glissements se produisent suivant les quatre systèmes de plans (111), les bandes de glissements plus serrées sont moins régulières, ce qui peut expliquer un écrouissage plus important du métal.

L'allongement, en dehors de la zone de rupture, est plus faible lorsque la rupture a lieu au premier choc. Pour trois éprouvettes identiques, ε, voisin de 35 % pour l'éprouvette cassée au premier choc, atteint 48 % peu avant la rupture de celle déformée par traction comme pour celle déformée par chocs répétés.

Lorsque les chocs sont identiques (mêmes valeurs de V et de m), *l'allongement de l'éprouvette est proportionnel au nombre* N de chocs (allongement moyen mesuré sur toute la longueur utile de l'éprouvette). La figure 1 montre ce résultat pour deux cristaux.

Si, pour chaque choc, on admet que l'énergie fournie à l'éprouvette est la même, ce qui paraît vrai en première approximation, on voit que l'*énergie absorbée est proportionnelle à la déformation*, comme dans un essai de fluage rapide sous une force suffisamment grande appliquée pendant un temps très court.

La figure 1 montre cependant qu'au premier choc, le métal non encore écroui se déforme légèrement plus qu'aux chocs suivants. Pour les derniers chocs, la partie centrale de l'éprouvette est la seule à se déformer, l'énergie absorbée est relativement plus grande et la déformation plus importante.

Lorsque les vitesses d'essai sont différentes (l'énergie cinétique de la masse m étant la même au moment du choc dans les deux séries et les

éprouvettes taillées dans le même cristal), la déformation est plus importante dans l'essai le plus rapide (*fig.* 1).

Enfin, il est intéressant de connaître comment se comporte l'éprouvette lorsque la masse m est plus importante au premier choc que pour les chocs suivants, la vitesse d'essai restant la même. On voit (*fig.* 2), que la déformation reste proportionnelle à la masse m, à condition de tenir compte d'une masse équivalente à celle de l'éprouvette en mouvement (ici μ voisin de 1 g).

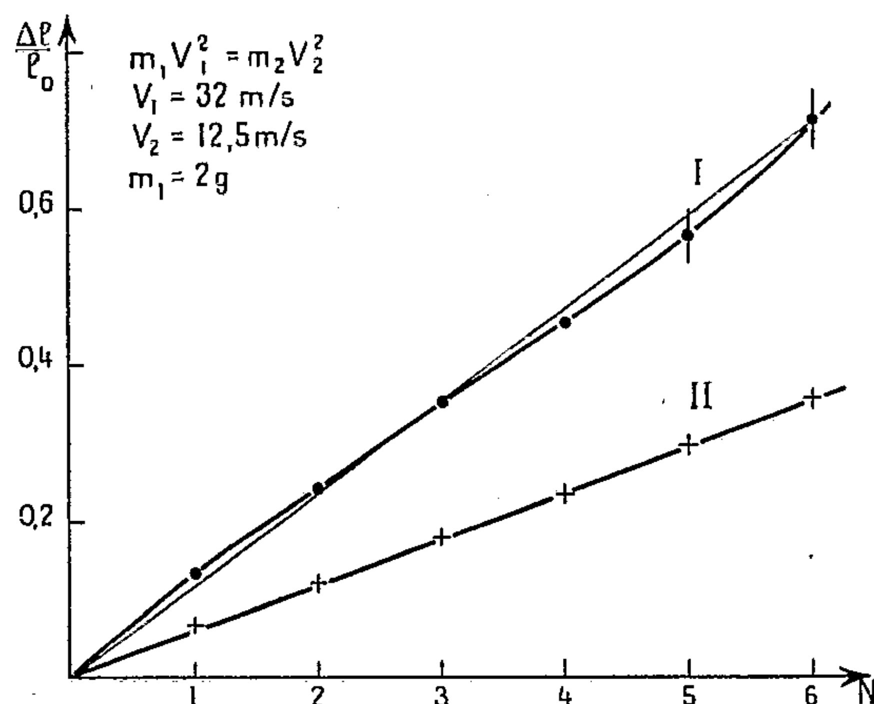


Fig 1.

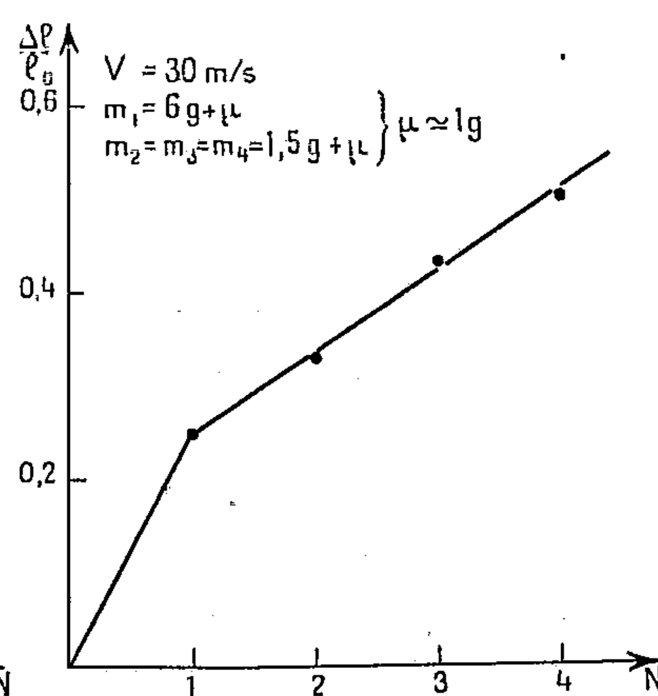


Fig 2.

Fig. 1. — Déformation en fonction du nombre de chocs. (Éprouvettes I et II découpées dans le même cristal.)

Fig. 2. — Influence de m. ($m_1 > m_2 = m_3 = m_4$).

On peut penser que chaque choc fournit aux dislocations une énergie cinétique suffisante pour leur permettre de se déplacer, quelle que soit la position de leur plan de glissement par rapport à l'axe de traction, Cette déformation adiabatique peut diminuer la résistance du métal mais, l'effort étant rapidement supprimé, la rupture ne peut pas, en général se produire.

Il est évidemment nécessaire de suivre au microscope et à l'aide des rayons X les modifications de la microstructure du métal au cours des chocs et de voir ensuite si les résultats précédents sont modifiés pour des éprouvettes polycristallines. Les premiers résultats semblent indiquer que pour celles-ci l'allongement est encore proportionnel au nombre de chocs, donc à l'énergie absorbée. On peut alors penser qu'il existe un *principe* simple de *superposition* : l'allongement produit par n_1 chocs (masse m_1) suivis de n_2 chocs (masse m_2) doit être le même que pour n_2 chocs (masse m_2) suivis de n_1 chocs (masse m_1).

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur certaines solutions périodiques du problème des trois corps.* Note de M. **Jean Gremillard**, présentée par M. Jean Chazy.

En approfondissant la théorie de Poincaré des solutions périodiques du problème des trois corps, on donne ici dans un cas particulier les premiers termes des développements des excentricités et des inclinaisons initiales en fonction d'une variable auxiliaire. On montre ensuite comment ces développements permettent de retrouver par continuité les solutions périodiques de la première sorte.

Nous avons précédemment ([1]) établi l'existence de solutions périodiques de la troisième sorte du problème des trois corps où les excentricités initiales sont nulles, et nous en avons formé la condition d'existence. En conservant les mêmes notations, nous nous proposons d'étudier le cas où la différence $p-q$ est un nombre impair.

1. Les équations à résoudre sont les suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} X_1 \equiv \dfrac{\partial R}{\partial e} - k\Lambda_0 \dfrac{e\cos i}{\sqrt{1-e^2}} = 0, & X_2 \equiv \dfrac{\partial R}{\partial e'} - k\Lambda'_0 \dfrac{e'\cos i'}{\sqrt{1-e'^2}} = 0, \\ X_3 \equiv \dfrac{\partial R}{\partial i} - k\Lambda_0\sqrt{1-e^2}\sin i = 0, & X_4 \equiv \Lambda_0\sqrt{1-e^2}\sin i - \Lambda'_0\sqrt{1-e'^2}\sin i' = 0, \end{cases}$$

$$(2)\quad X_5 \equiv \Lambda_0\sqrt{1-e^2}\cos i + \Lambda'_0\sqrt{1-e'^2}\cos i' - C = 0;$$

et l'on suppose que p et q sont tels que l'on ait $p-q=2r+1$, r étant un entier positif ou nul.

2. En vertu de la dernière condition, des termes linéaires s'introduisent dans la fonction R, de sorte que les équations en X_1 et X_2 contiendront des termes indépendants de e et e', mais qui dépendront de i et i' : les termes de plus bas degré appartenant à cette catégorie seront des termes en $(i+i')^{2r}$. En mettant en évidence dans les deux premières équations (1) les termes du premier degré en e et e', ainsi que les termes en $(i+i')^{2r}$, et dans les deux autres équations (1) les termes du premier degré en i et i', de même que les termes du second degré dans l'équation (2), nous obtenons le système suivant

$$X_1 \equiv \frac{B_1}{4}e - \frac{B_2}{4}e' - k\Lambda_0 e + B(i+i')^{2r} + \ldots = 0,$$
$$X_2 \equiv -\frac{B_2}{4}e + \frac{B_1}{4}e' - k\Lambda'_0 e' + B'(i+i')^{2r} + \ldots = 0,$$
$$X_3 \equiv -\frac{B_1}{4}(i+i') - k\Lambda_0 i + \ldots = 0, \qquad X_4 \equiv \Lambda_0 i - \Lambda'_0 i' + \ldots = 0,$$
$$X_5 \equiv \Lambda_0(e^2+i^2) + \Lambda'_0(e'^2+i'^2) - \rho^2 = 0.$$

Les cinq équations sont vérifiées quand on y fait simultanément

$$e = e' = i = i' = \rho = 0,$$

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2339.

sauf, en ce qui concerne les deux équations en X_1 et X_2, pour $r = 0$. Nous exclurons dans ce qui suit cette valeur particulière de r pour ne considérer que ses valeurs positives au moins égales à 1, c'est-à-dire que nous supposerons remplie la condition $p - q > 1$.

3. L'étude du système précédent peut se faire par la théorie des fonctions implicites, mais il est plus rapide d'utiliser le procédé suivi par Poincaré ([2]), en le transformant quelque peu. On posera

$$e = \varepsilon\rho^{\lambda}, \qquad e' = \varepsilon'\rho^{\lambda}, \qquad i = \iota\rho, \qquad i' = \iota'\rho,$$

λ étant un exposant positif, entier, au plus égal à $2r$. Après substitution dans les cinq équations ci-dessus, division des équations en X_1 et X_2 par ρ^{λ}, des équations en X_3 et X_4 par ρ et de l'équation en X_5 par ρ^2, on trouve pour $\rho = 0$

$$\varepsilon = \varepsilon' = 0 \quad \text{si} \quad \lambda < 2r, \qquad \varepsilon = \varepsilon_1, \qquad \varepsilon' = \varepsilon'_1 \quad \text{si} \quad \lambda = 2r, \qquad \iota = \pm\frac{\Lambda'_0}{h}, \qquad \iota' = \pm\frac{\Lambda_0}{h},$$

$$k = -\frac{B_1}{4}\left(\frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{\Lambda'_0}\right), \qquad \text{avec} \quad h = +\sqrt{\Lambda_0\Lambda'_0(\Lambda_0 + \Lambda'_0)}.$$

On aura donc pour les quatre variables e, e', i, i' les développements suivants :

$$e = \varepsilon_1\rho^{p-q-1} + \ldots, \qquad e' = \varepsilon'_1\rho^{p-q-1} + \ldots, \qquad i = \pm\rho\frac{\Lambda'_0}{h} + \ldots, \qquad i' = \pm\rho\frac{\Lambda_0}{h} + \ldots,$$

ces développements étant valables tant que ρ reste suffisamment petit; et l'on peut conclure que, *dans le cas où $p - q$ est un nombre impair supérieur à* 1, *il existe des solutions périodiques de la troisième sorte où les excentricités initiales ne sont pas nulles, et où les inclinaisons sont petites. Par rapport à la variable auxiliaire ρ, les inclinaisons sont du premier ordre, et les excentricités sont d'ordre $p - q - 1$.*

4. Si nous faisons dans les développements ci-dessus $\rho = 0$, nous obtenons $e = e' = i = i' = 0$. On a donc un mouvement plan, où les excentricités initiales sont nulles. En se rappelant que ρ est défini par

$$2\Lambda_0 + 2\Lambda'_0 - 2C = \rho^2,$$

on voit que, pour $\rho = 0$, on a $C = \Lambda_0 + \Lambda'_0$, c'est-à-dire, d'après l'équation (2), $e = e' = 0$ et $\cos i = \cos i' = 1$, ou $i = i' = 0$. Donc, pour $\rho = 0$, on se trouve ramené aux solutions de la première sorte, et cela d'ailleurs que $p - q$ soit un nombre pair ou un nombre impair. Si $p - q$ est pair, on a $p - q \geqq 2$, donc > 1. Si $p - q$ est impair, on a vu qu'on doit avoir $p - q > 1$, c'est-à-dire $p > q + 1$. D'ailleurs le rapport des moyens mouvements est égal au rapport p/q, donc, pour $p > q + 1$, est supérieur au rapport $(q + 1)/q$, donc ne peut être égal au

([2]) *Les méthodes nouvelles de la Mécanique Céleste*, 1, 1892, p. 144-152.

rapport de deux nombres entiers consécutifs. C'est justement la condition d'existence des solutions périodiques de la première sorte (3).

ASTROPHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique de* BD 30°3639 *de* 8750 Å *à* 3670 Å. Note (*) de Mme **Yvette Andrillat** et M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

L'étude du spectre de BD 30°3639, effectuée de 3670 à 8750 Å a permis d'identifier de nombreuses raies d'émission dans le spectre du noyau et dans celui de la nébuleuse. La mesure photométrique de l'intensité des raies conduit à affecter au noyau le type WC8, à déterminer la température électronique et le décrément de Balmer dans la nébuleuse.

A l'aide du spectrographe à un prisme, ouvert à f : 3,5 et monté sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute Provence, nous avons pris, successivement sur plaques Eastman Kodak IN, 103aE et 103aO, des spectres de la nébuleuse gazeuse à noyau de Wolf-Rayet BD 30°3639. Ces clichés comportent un étalonnage spectrophométrique obtenu au photomètre à pénombre et des spectres d'une étoile de comparaison de température de couleur connue.

Bien que plusieurs descriptions et études de l'objet de Campbell aient déjà été publiées par divers auteurs (J. S. Plaskett, Baade, Wright, Struve et Swings), notre étude spectrale présente un intérêt par son étendue (de 8755 Å à 3690 Å), et la richesse des clichés en raies caractéristiques des nébuleuses gazeuses et des étoiles du type WC rend leur étude photométrique particulièrement utile.

1° Étude spectrale. — Les résultats les plus marquants sont les suivants :

a. Série de Paschen : de 8750 Å à sa limite 8203 Å.

b. Série de Balmer : de H_α à H_{25} 3670 Å.

c. Nombreuses raies de l'oxygène, du carbone et de He II caractéristiques des étoiles du type WC.

d. Raies interdites nébulaires :

[A IV]..........	7236 Å	7332 Å	4711 Å	4740 Å,
[A III]..........	7136	–	–	–
[S II]...........	6731	6717	4069	4076
[Cl III].........	8550	8501	8482	–
[N II]...........	6584	6548	5755	–
[O I]...........	6364	6300	–	–
[O III]..........	5007	4959	4363	–
[Ne III].........	3968	3869	–	–
[O II]..........	3729	3726	7330	–

(3) *Id.*, p. 97-103; *voir* aussi notamment Chazy, *Bulletin Astronomique*, 14, 1949, p. 153-175.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

Enfin de nombreuses raies ont été attribuées à [FeII].

Il est facile de distinguer, sur les spectres, les raies de l'étoile de Wolf-Rayet et celles de la nébuleuse, ces dernières ayant l'aspect de fuseaux débordant plus ou moins en dehors du fond continu de l'étoile.

Quelques raies ont un aspect inhabituel : la forte raie de CIII 5696 Å a d'ordinaire dans les étoiles WC une structure assez complexe : elle est large et son contour présente des indentations nombreuses. Ici, au contraire, la structure de CIII est simple; la raie est fine, intense, sans inflexions ni pointes sur son contour. D'autre part, les raies nébulaires [OIII] 5007 et 4959 Å, habituellement les plus fortes d'un spectre de nébuleuse ont une intensité anormalement faible.

2° Étude photométrique. — La méthode consiste à comparer à l'aide des étalonnages, longueur d'onde par longueur d'onde, l'intensité d'une raie à l'intensité du fond continu de l'étoile de comparaison à la même longueur d'onde, sur un intervalle de 1 Å. De ce rapport, on déduit aisément le rapport d'intensité de deux raies distinctes, puisqu'on connaît la répartition spectrale de l'énergie dans l'étoile de comparaison. Des mesures, nous avons déduit les applications suivantes

a. Classification de l'étoile. — Les rapports suivants servent à classer l'étoile

$$\mathrm{C\,III}\,5696/\mathrm{C\,IV}\,5812 = 3,2; \qquad \mathrm{C\,II}\,4267/\mathrm{C\,IV}\,4785 = 2,2; \qquad \mathrm{C\,III}\,4650/\mathrm{He\,II}\,4686 = 7,0.$$

Ils placent l'étoile dans la classe WC8. Il est établi que pour cette classe, les rapports ci-dessus sont en effet respectivement : 3,0, 2,0 et 9,0 (1).

b. Température électronique de la nébuleuse. — Nous avons noté plus haut l'intensité anormale des raies de [OIII]. Le rapport (I 5 007 + I 4 959)/I 4 363) est trop faible pour que la formule habituelle soit applicable (2). Nous avons alors essayé d'utiliser la formule qui convient dans le cas d'une nova (2). Les rapports d'intensité des raies de [OII], [SII], [NII] donnent alors pour la température électronique T_ε des valeurs assez cohérentes entre elles, mais la signification de ces valeurs est douteuse étant données les hypothèses qui justifient l'emploi de la formule utilisée.

Nous avons trouvé avec

$$[\mathrm{O\,II}]\ T_\varepsilon = 2897^\circ\,\mathrm{K}, \qquad [\mathrm{S\,II}]\ T_\varepsilon = 2300^\circ\,\mathrm{K}, \qquad [\mathrm{N\,II}]\ T_\varepsilon = 2660^\circ\,\mathrm{K}.$$

c. Le décrément de Balmer dans la nébuleuse. — En regard des valeurs obtenues, nous indiquons les valeurs théoriques de Baker et Menzel (3) pour une température électronique de 5000°. Ces auteurs n'ont pas donné

(1) C. S. Beals, *Transactions of the international astronomical Union*, 6, 1938, p. 248.
(2) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 11, 1948, p. 193.
(3) Baker et Menzel, *Astrophysical Journal*, 88, 1938, p. 52.

de résultats pour une température plus basse, mais le décrément de Balmer est peu sensible à la variation de température électronique. Enfin nous indiquons les valeurs de Cillié ([4]) pour une température électronique de 1000°. L'accord est bon et semble confirmer la faible valeur trouvée ci-dessus pour la température électronique de la nébuleuse.

Raies.	H_β.	H_γ.	H_δ.	H_ϵ.	H_7.	H_9.	H_{10}.	H_{11}.	H_{12}.	H_{13}.
Intensités mesurées...	1000	554	344	224	133	100	67	53	34	24
Baker et Menzel......	1000	530	330	223	157	115	87	–	30	–
Cillié...............	1000	540	330	220	158	117	88	–	–	–

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la théorie du champ soustractif et le spectre de masses des particules mésoniques.* Note (*) de M. **Charles Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le nombre de plus en plus grand de particules du type mésonique permet de faire une tentative de classification basée sur des considérations théoriques. La suite des masses semble vérifier assez bien une multiplicité entière du nombre 137. La théorie du champ soustractif développée par M. Louis de Broglie permet de déduire quelques conséquences numériques intéressantes de cette hypothèse.

L'amélioration considérable des méthodes expérimentales d'étude du rayonnement cosmique a permis de mettre en évidence depuis quelques années l'existence ([1]) d'au moins sept variétés de particules nouvelles d'origine nucléaire et à vie très brève désignées par les symboles μ, π, ζ, φ, τ, $\varkappa$ et V. L'existence de certaines d'entre elles est encore controversée, leurs caractéristiques sont imprécises et d'interprétation délicate; enfin et surtout il paraît à peu près certain que la liste n'est pas close et que l'énumération actuelle est incomplète.

Toutefois, l'état fragmentaire de nos informations est suffisant pour permettre d'élaborer une théorie qui, d'une part, expliquera ce nouvel aspect des phénomènes élémentaires et, d'autre part, sera apte à prédire l'existence de nouvelles particules qu'il conviendrait alors de rechercher plus spécialement.

Nous avons étudié la possibilité de rendre compte du spectre de masses observé à l'aide de la théorie du champ soustractif ([2]) développée par M. Louis de Broglie. Cette théorie s'avère en effet comme une base de

---

([4]) Cillié, *Monthly Notices*, 96, 1936, p. 771.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) Les références sur ces particules seront données dans un article ultérieur portant sur l'objet de cette Note.

([2]) Louis de Broglie, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 157, 269, 401, 640; 230, 1950, p. 1009, 2061; 232, 1951, p. 1269; 234, 1952, p. 20; *Portugaliæ Mathematica*, 8, 1949, p. 37; *Journal de Physique*, II, 1950, p. 481.

recherches particulièrement puissante puisqu'elle est justement édifiée à partir de la coexistence simultanée d'un certain nombre (non forcément limité) de champs mésoniques associés au champ électromagnétique. Le développement de cette théorie conduit à imposer une série de relations ([3]) auxquelles doivent obéir les coefficients de masse μ_i et de charge ε_i attachés à chaque particule associée au champ i

$$\sum_{1}^{n}{}_{i}\,\varepsilon_i = 0, \qquad \sum_{1}^{n}{}_{i}\,\varepsilon_i \mu_i^{2(p-1)} = 0$$

avec $2 \leqq p \leqq n$ où n désigne le nombre de champs qui interagissent avec l'électron.

La résolution de ce système par rapport aux « charges » est facile lorsqu'on suppose que ε_1 désigne la charge $-e$ de l'électron, auquel cas μ_1 doit être égalé à zéro.

On obtient

$$\varepsilon_i = e\frac{\prod_{2}^{n}{}_{j}\,\mu_j^2}{\prod_{2}^{n}{}_{j}\,(\mu_j^2 - \mu_i^2)} \qquad \text{avec } j = 2, 3, \ldots, n \qquad \text{et} \qquad j \neq i.$$

Nous faisons l'hypothèse selon laquelle le spectre de masses des particules observées est donné par

$$\mu_i = i\frac{hc}{2\pi e^2} m_e = i \times 137 m_e,$$

où m_e est la masse de l'électron et i un nombre entier qui peut varier depuis 2 jusqu'à n. Cette hypothèse s'appuie sur des faits expérimentaux assez troublants puisqu'en plus de la relation $m_\pi \simeq 275 \simeq 2 \times 137$, on observe que les particules nouvelles qui se désintègrent en mésons π, donc de spin apparemment entier, ont des masses très proches d'un multiple entier de 137; ce sont en particulier les mésons $\xi(m = 550 \simeq 4 \times 137)$, $\varphi(m = 820 \simeq 6 \times 137)$, $\tau(m = 960 \simeq 7 \times 137)$ et peut-être un ou plusieurs mésons $\varkappa$ de masses comprises entre 1000 et 1400 m_e mais encore à préciser.

Dans ces conditions, pour $n = 8$, c'est-à-dire pour l'ensemble des champs suivants : photon, méson π, mésons 411, 548, 685, 812, 959 et 1096m_e, on obtient les valeurs correspondantes des constantes de couplage : $-e$; $+3{,}733e$; $-5{,}430e$; $+4{,}242e$; $-2{,}088e$; $+0{,}652e$; $-0{,}119e$; $+0{,}009e$.

A la limite pour $n \to \infty$ on a $\varepsilon_i = 2e \times (-1)^i (i^2 - 1)$, $i \geqq 2$; en particulier le coefficient d'interaction du méson π tend vers $6e$, valeur numérique tout à

([3]) L. de Broglie, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 540.

fait satisfaisante puisque la valeur admise est de l'ordre ([4]) de $4e$ qui est d'ailleurs atteinte ici pour $n = 10$.

Le modèle qui découle de ce qui précède consiste à supposer qu'une particule, électron par exemple, est constituée par un ensemble d'un grand nombre de champs confondus dont les particules associées ont un spectre de masses donné par la relation $\mu_i = i \times 137 \times m_e$.

Si l'on considère la constante k définie par la relation $k_i = (2\pi/h)\mu_i c$ et un potentiel de Yukawa de la forme $\varepsilon_i(e^{-k_i r}/r)$ nous savons que la portée des forces mésiques est donnée par $1/k_i$. Nous voyons par conséquent que les mésons de masses croissantes auront une contribution de plus en plus faible, le méson π jouant de ce fait un rôle prépondérant dans les interactions. On peut, au prix de quelques hypothèses, définir un « champ moyen » qui rende compte de l'action globale de cet ensemble de champs. La masse associée à un méson fictif, particule unique dont l'action serait équivalente à l'ensemble de huit champs considéré ci-dessus, se calcule assez facilement, elle est égale à $320\, m_e$; c'est là un nouvel accord numérique intéressant puisque les expériences de déviations proton-proton donnent pour masse mésonique expérimentale ([5]) la valeur $333 \pm 2 m_e$.

En conclusion ces indications rapides permettent de dégager l'importance de la théorie du champ soustractif et l'intérêt de l'hypothèse sur le rôle joué par le nombre pur 137 dans le spectre des masses des particules nucléaires observées dans le rayonnement cosmique. Les masses des particules de spin $1/2$ telles que le méson μ et le nucléon pourraient certainement être données par une relation semblable où interviendrait un nombre demi-entier; il convient de noter en effet que

$$m_\mu = 210 \simeq \left(1 + \frac{1}{2}\right) 137\, m_e \qquad \text{et} \qquad m_P = 1836 \simeq \left(13 + \frac{1}{2}\right) 137\, m_e.$$

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un nouveau magnétron oscillateur à circuit interdigital.* Note (*) de MM. **André Leblond**, **Oskar Dœhler** et **Robert Warnecke**, présentée par M. Camille Gutton.

L'ensemble des circuits oscillants d'un magnétron à fentes multiples peut être considéré comme un tronçon d'une ligne à structure périodique fermé sur lui-même; avec un tel système, pour éviter le saut de fréquence correspondant au passage plus ou moins brutal d'un mode d'oscillation à un autre, il faut

---

([4]) Louis de Broglie, *De la Mécanique ondulatoire à la théorie du noyau* (Hermann, Paris), Tome II, p. 64.

([5]) M. C. Yovits, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 540.

(*) Séance du 1er décembre 1952.

faire en sorte que la vitesse de phase de l'onde fondamentale de la ligne à retard constituée par le circuit soit en sens inverse de la vitesse de groupe et que la dispersion soit relativement faible ([1]).

Généralement, pour augmenter la stabilité et le rendement des magnétrons générateurs d'ondes centimétriques, on introduit dans le système oscillant constitué par un ensemble de cavités normalement couplées par les effets de « bout », des moyens supplémentaires de couplage. Ces organes de couplage qui relient des points portés dans le mode normal d'oscillation (mode π) au même potentiel sont, dans les structures usuelles de magnétrons, constitués par des fils ou des bandes minces; de ce fait, ils deviennent difficiles à ajuster pour les très courtes longueurs d'ondes et, d'autre part, leur déformation accidentelle, par exemple du fait d'échauffements prohibitifs, peut être la cause de troubles dans le fonctionnement pour des puissances très élevées. Il est donc souhaitable d'obtenir le résultat cherché par un autre procédé. Il a été envisagé, dans ce but, de réunir les cavités adjacentes par des fentes ou des saignées convenablement pratiquées dans le bloc anodique ([2]); l'expérience a montré que, pour atteindre les résultats désirés, on aboutissait à un circuit très voisin dans ses propriétés, sinon dans sa forme, de la « ligne interdigitale à plafond » ([3]) étudiée soit pour le magnétron amplificateur ([4]), soit pour l'oscillateur carcinotron ([5]) et dont la structure peut être telle qu'elle possède une dispersion faible et que la vitesse de phase de sa fondamentale est de signe inverse de la vitesse de groupe.

Cette ligne (*fig.* 1) peut être considérée comme un perfectionnement de la ligne interdigitale autrefois employée par H. Gutton et Berline ([6]) mais qui, sous sa forme originale, présente l'inconvénient de posséder une longueur d'onde de coupure trop grande pour que le magnétron puisse osciller sur le mode π. Avec une ligne interdigitale munie d'un plafond (P), en approchant celui-ci des « doigts » de la ligne (D) proprement dite (ce qui est équivalent à un couplage supplémentaire) on agit fortement sur la longueur d'onde de coupure et sur la courbe de dispersion ([7]); grâce à un choix convenable des paramètres géométriques, on peut donc obtenir une longueur d'onde de coupure

---

([1]) A. LEBLOND, J. NALOT et O. DOEHLER, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1474.

([2]) H. GUTTON et J. ORTUSI, Demande de brevet n° provisoire 549.496 du 4 février 1948.

([3]) R. WARNECKE, O. DOEHLER et P. GUÉNARD, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1220.

([4]) R. WARNECKE, W. KLEEN, A. LERBS, O. DOEHLER et H. HUBER, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 38, 1950, p. 486-495.

([5]) P. GÉNARD, O. DOEHLER, B. EPSZTEIN et R. WARNECKE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 236.

([6]) Brevet français n° 835 305 du 16 mars 1938, et 838 690 du 10 décembre 1937.

([7]) R. WARNECK et O. DOEHLER, demande de brevet français n° provisoire 608 632, déposée le 23 janvier 1951.

et une séparation de modes convenables. Par ailleurs, comme l'expérience le montre et la théorie l'explique, on peut obtenir également une résistance de couplage élevée.

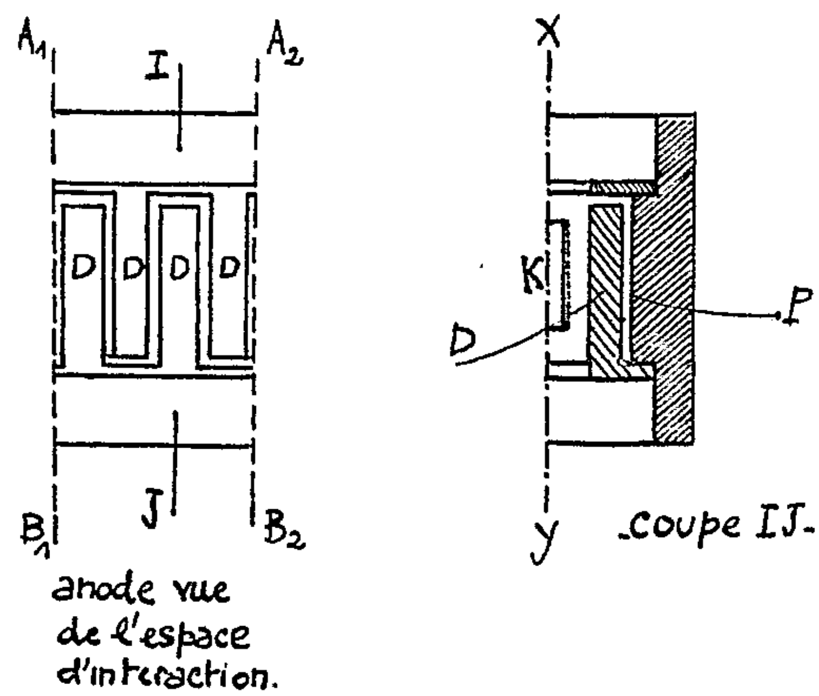


Fig. 1.

Ce type de circuit a été expérimenté dans certains modèles de magnétrons oscillateurs. La figure 2 représente la courbe de dispersion et les modes d'oscillation de l'un de ces tubes comportant 10 fentes.

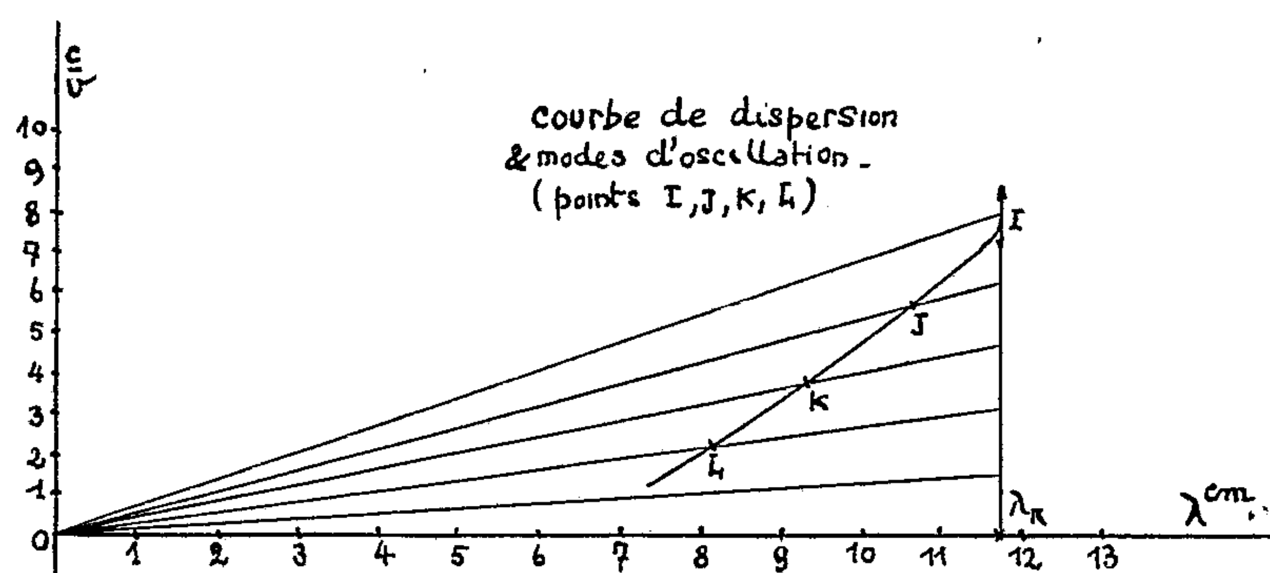


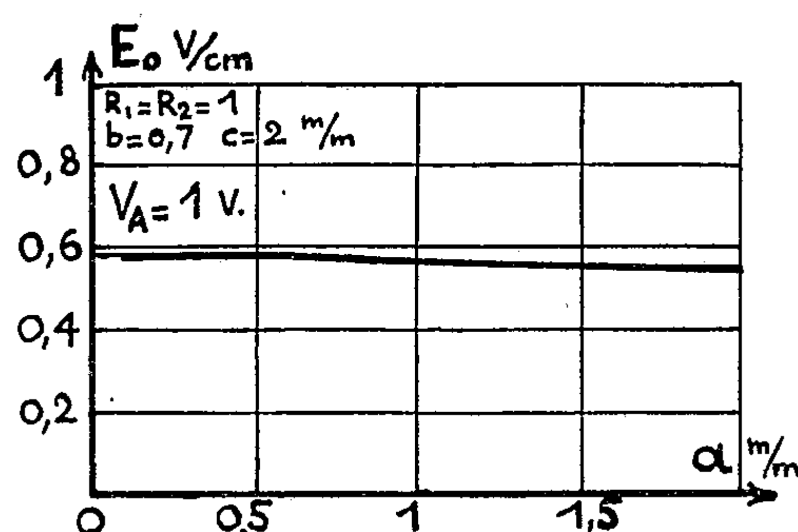
Fig. 2.

A 11 cm de longueur d'onde et avec un champ magnétique de 2700 G, ce tube a permis d'obtenir, pour une tension anodique de crête de 22 kV et un courant anodique de crête de 26 A, une puissance H. F. de crête de 300 kW (rendement total de l'ordre de 50 %) avec un facteur de séparation de modes égal à 250.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Étude expérimentale de l'objectif à immersion électrostatique à électrodes planes : champ extracteur* E_0 *dans les conditions de focalisation. Aberrations géométriques en dehors de l'axe.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Après l'étude des conditions de fonctionnement et des variations de la distance focale de l'objectif ([1]), nous avons recherché s'il existait un objectif aux propriétés optima : pouvoir séparateur le meilleur possible, dans une région aussi vaste que possible.

1. Le pouvoir séparateur dans la région centrale, n'est limité que par l'aberration d'ouverture des pinceaux élémentaires, il est une fonction croissante du champ E_0 régnant au voisinage de K. Partant des courbes de focalisation relatives à différentes géométries, nous avons étudié à la cuve rhéographique la valeur et les variations de E_0 avec les différents paramètres de l'objectif (σ, R_1, R_2, b). Nous exprimerons E_0 en volt par centimètre en supposant que la tension anode V_A est de 1 V.



1.1. Pour une même géométrie, E_0 *reste constant dans un large intervalle* de variation de a (*fig.* 1) et ne décroît lentement que pour les fortes valeurs positives de σ (grandes valeurs de a). Ces résultats sont en contradiction avec ceux publiés par Brüche ([2]) et relatifs à l'objectif à électrodes minces décrit par Johannson ([3]) : d'après cet auteur, E_0 croîtrait indéfiniment pour les fortes polarisations négatives, lorsque a tend vers zéro. Il a sans doute extrapolé aux faibles valeurs de a les résultats valables pour les fortes distances de K.

1.2. Variation de E_0 avec $R_1 R_2$ et b. Nous sommes arrivé aux résultats suivants : E_0 décroît lorsqu'on augmente le rayon de l'anode R_2 (nous avons

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) Septier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1621.

([2]) Brüche, *Kolloïdal Zeitschr.*, 100, 1942, p. 192.

([3]) Johannson, *Ann. d. Phys.*, 18, 1933, p. 385.

vu que cet accroissement de R_2 était équivalent à une diminution de V_A); E_0 croît légèrement lorsque l'épaisseur du Wehnelt b décroît, cet effet est d'autant plus marqué que le trou du Wehnelt est plus grand. Enfin E_0 décroît très rapidement lorsque le rayon du trou du Wehnelt augmente. Ici encore, ce paramètre se révèle être le plus important. Nous résumons ces variations dans le tableau ci-dessous, pour quelques exemples concrets (dans tous les cas $C = 2$ mm).

R_1.	R_2.	b.	E_0.	R_1.	R_2.	b.	E_0.
1	0,25	0,7	0,63	1	1	0,2	0,64
1	2,5	0,7	0,48				
				0,75	1	0,7	0,62
1	1	0,7	0,60	1,2	1	0,7	0,54
1	1	0,5	0,62	1,5	1	0,7	0,45

Il y aura donc avantage à utiliser un objectif à Wehnelt mince, et à trous très petits, mais les conditions commodes d'emploi exigent $a > 0{,}2$ mm, $b > 0{,}2$ mm, et enfin $R_1 \geq 0{,}5$ mm (les pollutions inévitables du trou du Wehnelt introduisant alors des perturbations importantes). Pour $R_1 = 0{,}5$, $R_2 = 0{,}25$, $b = 0{,}2$, nous avons $E_0 \max < 1$. *Le pouvoir séparateur théorique limite de ce type d'objectif ne pourra donc dépasser* (4), si l'on prend

$$\Delta\Phi = 0{,}1 \text{ V} \quad \text{et} \quad V_A = 30 \text{ kV}, \quad \delta_{min} = 1{,}2 \frac{\Delta\Phi}{E_0} \quad \text{soit} \quad \delta_{min} = 40 \text{ m}\mu.$$

2. En dehors de l'axe, la courbure de champ vient rapidement diminuer le pouvoir séparateur. Nous avons étudié les variations de ce défaut avec les divers paramètres. Pour a fixe, si l'on accroît progressivement la polarisation σ à partir de la valeur fournissant une bonne mise au point au centre de l'image, on voit la zone nette se déplacer vers les bords sous la forme d'un anneau de diamètre moyen D_m. La courbe $D_m = f(\Delta\sigma)$ tracée pour quelques valeurs de σ nous renseigne sur l'importance de la courbure de la surface image, le cas limite d'une surface image plane correspondant à $D_m \to \infty$ pour $\Delta\sigma = 0$. Pour une géométrie donnée, cette courbure est minimum (mais non nulle) au voisinage de $\sigma = 0$, croît légèrement pour $\sigma < 0$, et tend rapidement vers l'infini pour $\sigma > +0{,}1$. Si l'on admet une valeur moyenne δ_m du pouvoir séparateur on peut mesurer le diamètre d de la zone image nette sur les bords de laquelle $\delta = \delta_m$. d est donc maximum pour $\sigma \neq 0$; pour une distance d'observation $L = 66$ cm, on a $d_{max} \neq 5$ cm. Dans cette zone de fonctionnement, tous les objectifs fournissent sensiblement la même valeur de d_{max}. La qualité des images diminue légèrement lorsque R_2 décroît; b n'a pas d'influence sensible. Pour des valeurs très faibles de R_1, la focalisation n'est plus possible que pour des valeurs positives de σ : la courbure de champ qui décroît avec R_1

(4) LANGMUIR, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 25, 1937, p. 977.

(« ouverture » croissante de W) va devenir à nouveau gênante au-dessous de $R_1 = 0,5$ mm.

3. L'objectif à immersion à électrodes planes, utilisable en microscopie électronique, aura donc les propriétés optiques optima pour les valeurs suivantes des paramètres électrique et géométriques $\sigma = 0$, $R_1 = 0,5$ à $0,6$ mm, $b = 0,2$ à $0,3$ mm, $c = 2$ mm (on aura alors $0,2 < a < 0,4$). R_2 peut être pris égal à 0,25 mm.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude par diffraction et par microscopie électroniques du comportement du bromure d'argent sous l'action des électrons rapides.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, transmise par M. Armand de Gramont.

La microscopie électronique, combinée à la diffraction électronique, permet de suivre l'évolution du bromure d'argent lorsqu'il est bombardé par un faisceau d'électrons. Il est ainsi possible de différencier nettement, dans une même région explorée, la présence et la structure de l'argent libéré et du bromure initial.

Dans des recherches antérieures, nous avons montré (1) que des films minces poly ou unicristallins de bromure d'argent donnent lieu à une libération progressive d'argent lorsqu'ils sont soumis à un bombardement électronique (45 à 60 kV). Les détails de ce phénomène peuvent être suivis par la diffraction électronique.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux fournis par la microscopie électronique. Dans ce but, des films minces poly et unicristallins de BrAg ont été préparés suivant les techniques indiquées antérieurement (1). Ces préparations ont ensuite été examinées dans un microscope électronique du type électrostatique (2); les modifications observées étant parfois très rapides, il convient d'employer une énergie relativement faible des électrons (courant inférieur à 10 μA et tension d'accélération de l'ordre de 40 kV). Sur l'écran fluorescent, on observe, en général, un véritable fourmillement des particules de bromure d'argent avec tendance à groupement en filets, puis en gouttes; ce phénomène est dû à la formation d'argent sous l'action réductrice des électrons, et peut être aussi à l'action de la température et à des charges électrostatiques. Cependant, il arrive parfois qu'aucune transformation visible n'ait lieu, quel que soit le temps d'exposition au même point; nous en avons donné une interpré-

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) J. J. Trillat, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1188; *Sc. et Ind. Phot.*, 23, 1952, p. 129; *Acta Crystall.*, 5, 1952, p. 471.

(2) Les clichés ont été effectués au Laboratoire de M. Grivet par M. Tristram.

tation dans des travaux antérieurs basés uniquement sur la diffraction électronique (état cristallin plus ou moins parfait, épaisseur de la préparation).

En utilisant un film de Br Ag de type unicristallin obtenu par évaporation thermique dans le vide sur une face (100) fraîchement clivée d'un

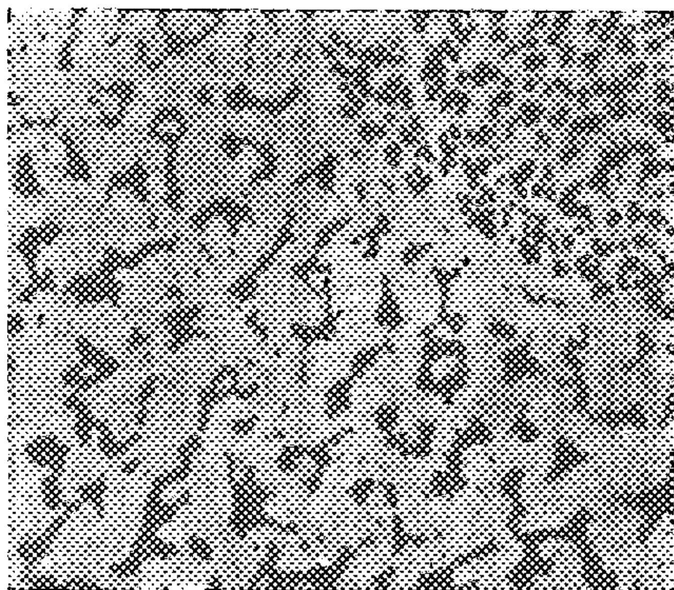


Fig. 1.

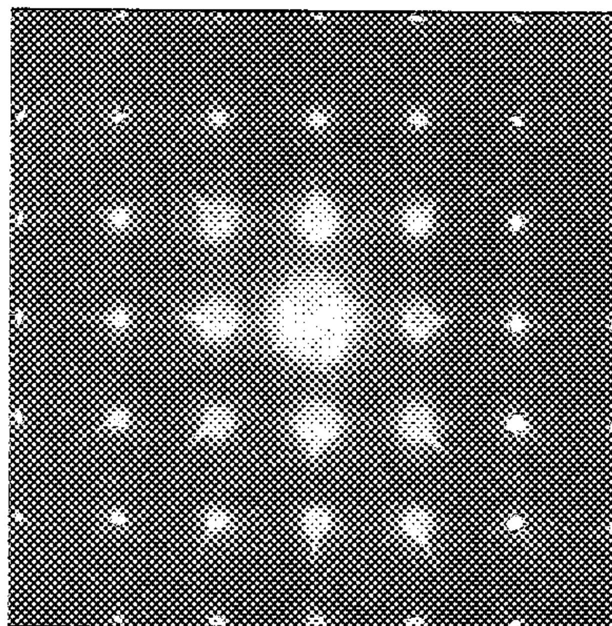


Fig. 2.

cristal de sel gemme, nous avons pu enregistrer par microscopie et diffraction électroniques les diverses étapes de cette évolution. La microscopie électronique permet de constater que la couche étudiée est composée au début d'une grande quantité de petits cristaux de forme très irrégulière,

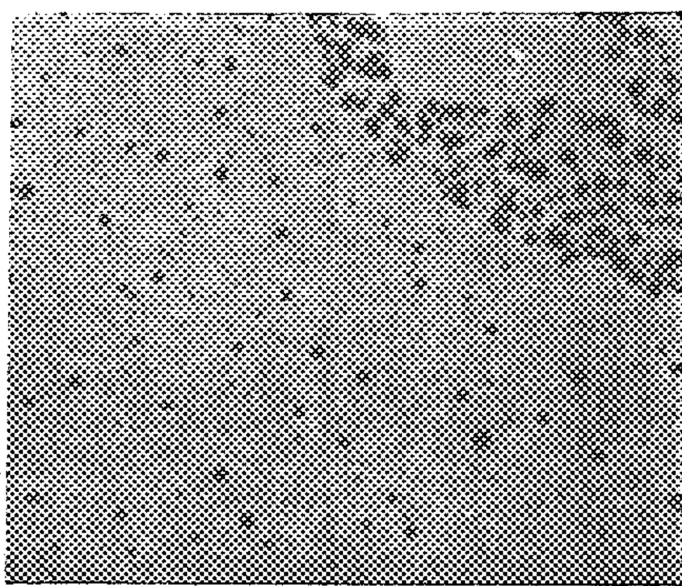


Fig. 3.

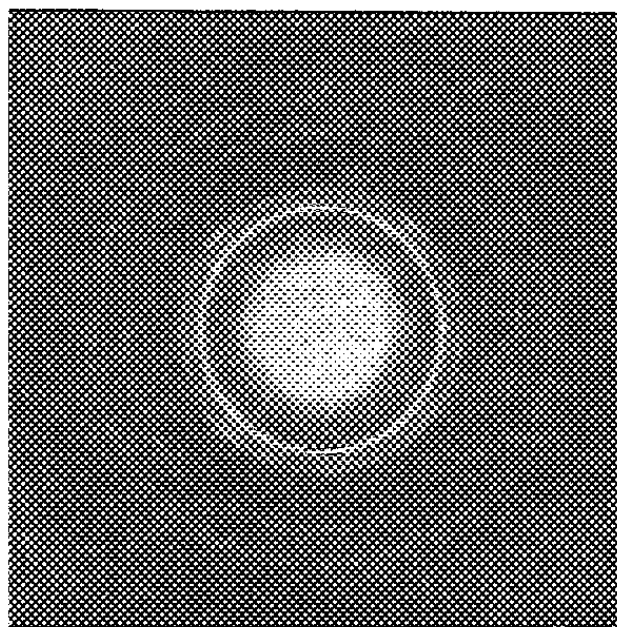


Fig. 4.

mais dont les réseaux sont fortement orientés comme le prouve la diffraction électronique (*fig.* 1 et 2). Sous l'influence des électrons, la transformation décrite plus haut se produit assez rapidement, mais non instantanément; progressivement apparaissent des globules localisés à l'intérieur ou à proximité des plages cristallines, en même temps que ces dernières dis-

paraissent et semblent se vider de leur substance, en ne laissant qu'un contour à peine marqué (*fig.* 3). Un nouvel examen par diffraction électronique des préparations bombardées jusqu'à ce stade fournit uniquement alors des anneaux correspondant à l'argent libéré; de légers renforcements le long de ces anneaux indique un début d'orientation du métal (*fig.* 4).

Ainsi, l'emploi combiné des deux méthodes (diffraction, microscopie) permet d'interpréter la nature des images observées au microscope électronique, ce qui est autrement impossible, le bromure d'argent et l'argent ne différant pas suffisamment par leurs coefficients d'absorption.

Des résultats analogues sont obtenus en partant de films polycristallins préparés par évaporation thermique de BrAg sur un support amorphe; dans ce cas, les grains initiaux de BrAg sont très petits et disposés au hasard. L'argent libéré ne peut se distinguer sur les clichés de microscopie électronique, mais seulement grâce à la diffraction électronique; ici encore, la nécessité de combiner les deux méthodes paraît essentielle.

D'autres observations ont également été faites, concernant la projection d'argent à l'extérieur des cristaux de bromure d'argent. Elles seront exposées dans un autre Mémoire.

SPECTROSCOPIE. — *Application du modèle métallique tenant compte de ramifications au calcul du spectre de quelques cyanines remarquables.* Note de MM. SERGE NIKITINE et SABRY G. EL KOMOSS, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour quelques cyanines remarquables, le calcul du spectre d'absorption au moyen du modèle métallique tenant compte des ramifications de la chaîne ne fait intervenir, exceptionnellement, aucun paramètre inconnu. La comparaison avec l'expérience présente donc un aspect crucial. L'accord est surprenant pour la théorie à M — 1 électrons (1).

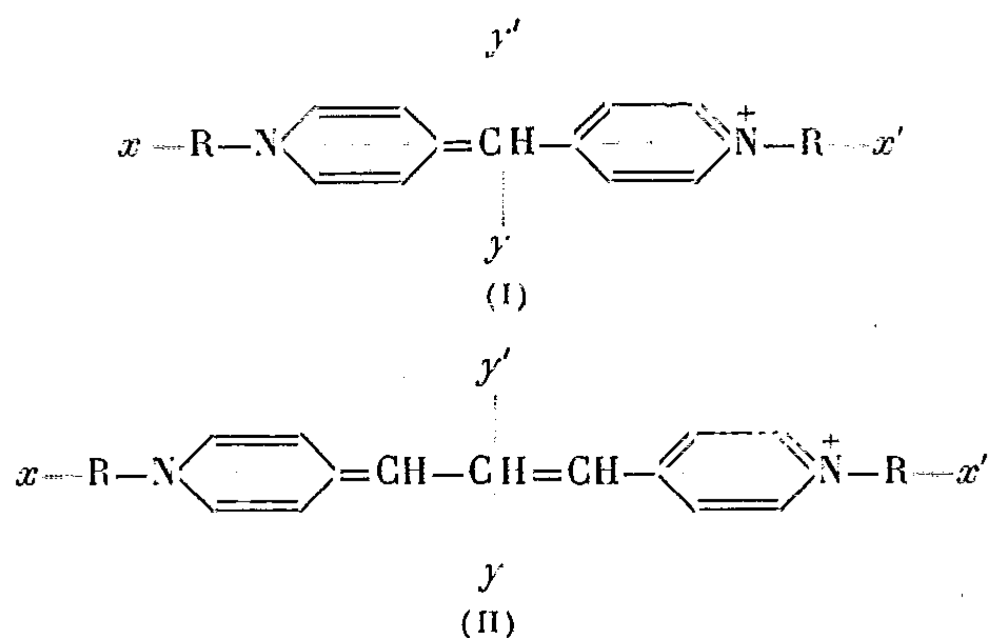
La théorie du modèle métallique (M. M.) ne tenant pas compte de ramifications de la chaîne métallique (1) n'est pas satisfaisante dans les cas où la résonance des électrons π peut se former suivant des parcours présentant des ramifications. H. Kuhn (2) et M. Barriol (3) ont développé une théorie tenant compte des ramifications. Barriol a obtenu de bons résultats pour le naphtalène. Kuhn a étudié des molécules pour lesquelles la résonance métallique est problématique.

(1) S. NIKITINE et S. G. EL KOMOSS, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 798; pour la bibliographie *voir* S. NIKITINE, *Gazz. Chim. Ital.*, 82, 1952, p. 476.

(2) H. KUHN, *H. C. A.*, 32, 1949, p. 2247.

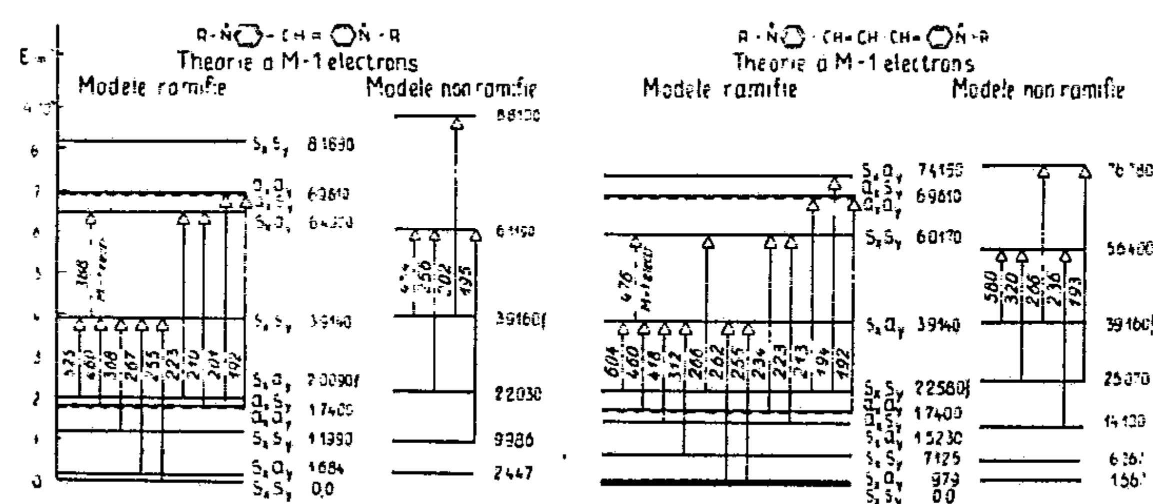
(3) Communication privée de M. Barriol.

Nous avons appliqué la théorie aux cyanines suivantes :

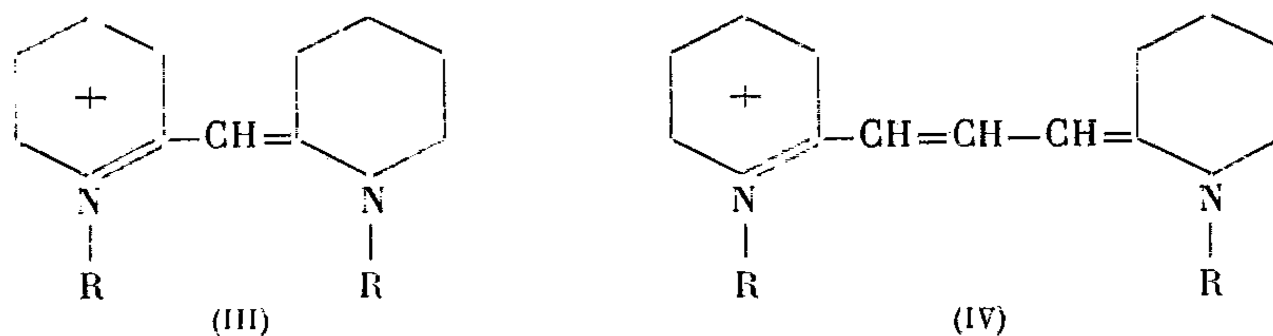


Le calcul de leur spectre d'absorption ne fait intervenir, en première approximation, exceptionnellement aucun paramètre inconnu, car les fonctions d'onde (F. O.) se referment sur elles-mêmes aux points de ramification. Les valeurs propres des énergies ne dépendent que de la longueur connue de la chaîne et des conditions aux limites aux points de ramification. La comparaison de la théorie avec l'expérience présente donc un caractère crucial pour les cyanines I et II.

Les F. O. se classent en quatre groupes par rapport aux axes xx' et yy' : 1° $\mathrm{S}x\mathrm{S}y$; 2° $\mathrm{S}x\mathrm{A}y$; 3° $\mathrm{A}x\mathrm{S}y$; 4° $\mathrm{A}x\mathrm{A}y$. Les niveaux d'énergie et les transitions calculés suivant la théorie à M — 1 électrons (¹) sont reproduits sur la figure, avec ceux que l'on obtient en négligeant les ramifications. Le niveau occupé le plus élevé est marqué par la lettre f.



Nos calculs peuvent être comparés également aux spectres des molécules (III) et (IV). Mais il n'y a pas lieu de s'attendre à un bon accord car la position des azotes sur les noyaux de (III) et (IV) perturbe la symétrie des F. O.



Le tableau donne les longueurs d'onde des bandes calculées et observées (4).

I ($\lambda m\mu$)	calc.	525**, (460*)**, 368, 267**, 256* 223, 210* 201*, 192;
	obs.	505;
III ($\lambda m\mu$),	obs.	483, 435, 355, 266, absorption intense au delà de 235;
II ($\lambda m\mu$)	calc.	604, 469, 418, 312, 266, 256, 234, 213, 194, 192;
	obs.	603;
IV ($\lambda m\mu$),	obs.	562.

Les spectres ultraviolet de I, II et IV ne nous sont pas connus. Les bandes intenses sont indiquées en caractères gras; celles sur l'intensité desquelles il subsiste une incertitude sont marquées *. Les molécules I et III présentent une petite torsion au centre de la chaîne. La théorie de telles perturbations montre que les bandes marquées ** devraient être déplacées vers le bleu.

Les bandes principales calculées et mesurées de I et II sont en bon accord en tenant compte de la perturbation de I. Les bandes principales de III et IV sont en moins bon accord, mais la similitude du spectre ultraviolet de III et du spectre calculé de I est frappante. Cet accord apporte un argument peut-être décisif en faveur de la théorie à $M-1$ électrons.

Par contre le modèle à $M+1$ électrons (2) donne pour I (en mμ) : calc. 388, obs. 505 et pour II : calc. 476, obs. 603. Il est en désaccord avec l'expérience dans ce cas critique.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Émission probable d'un fragment nucléaire contenant une particule* V°. Note de MM. **Jean Crussard** et **Daniel Morellet**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Le phénomène décrit ci-après a été observé dans une plaque photographique Ilford G_5 de 600 μ d'épaisseur, qui a été exposée au rayonnement cosmique en haute altitude sous 3 cm de cuivre, au moyen de ballons-sondes.

Il se trouve dans une grande étoile de 60 branches, dont environ 30 au minimum d'ionisation, produite par une particule de $Z=1$ très énergique. Le schéma ci-contre montre son aspect.

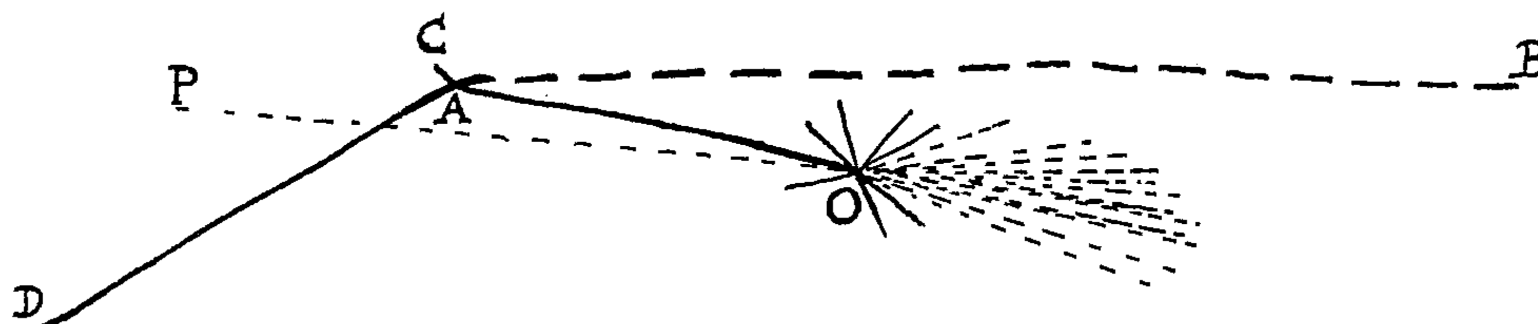
O est le centre de l'étoile, PO la particule incidente. La particule OA, qui paraît lente, produit une petite étoile secondaire ABCD.

Trace OA (longueur : 68 μ). — L'aspect et la mesure photométrique (1) sont compatibles avec une particule α en fin de parcours, ou également un noyau de lithium. Un proton est possible à la rigueur, mais beaucoup moins

(4) I. L. Brooker et coll., *Chem. Rev.*, 41, 1947, p. 325; II. L. Brooker et R. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1869; III. R. Muller, *Thèse Ec. Tech.*, Munich, 1938; L. Brooker, F. White et R. Sprague, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1087.

(1) G. Kayas et Morellet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1359.

probable. Un méson π est exclu (scattering trop faible). Un noyau lourd plus rapide est impossible (absence de rayons δ). On ne peut affirmer que la particule s'arrête en A, mais sa vitesse résiduelle y est en tous cas très faible.



Trace AB (longueur : 325 μ). — Sort dans le verre.

Ionisation : 2,3 ± 0,2 fois le minimum (comptage de grains et photométrie).

Scattering : $p\beta c = 45^{+26}_{-12}$ MeV (²).

Donc : méson π d'énergie cinétique 25^{+4}_{-3} MeV (ou à la rigueur méson μ d'énergie 19^{+3}_{-2} MeV).

Trace AC (longueur : 1,4 μ).

Trace AD (longueur 60 μ). — Terminée dans l'émulsion. Aspect et mesure photométrique compatibles avec un proton de 2,7 MeV.

Interprétation. — Les diverses coïncidences que l'on peut envisager sont très improbables. Deux explications semblent possibles.

1° OA serait un *méson lourd*, qui serait capté par un noyau dont il produirait la désintégration, avec émission d'un méson π. Plusieus captures de ce genre ont déjà été signalées (³), (⁴), (⁵), (⁶); mais aucune n'est vraiment certaine. Dans le cas présent, deux faits sont défavorables à cette hypothèse : *a*. l'aspect de la trace OA (particule α, plutôt que proton ou *a fortiori* méson lourd). *b*. Les mésons lourds actuellement connus de façon certaine ont une masse d'au moins 900 masses électroniques : l'énergie disponible dans la petite étoile, en plus de celle du méson π (167 MeV) serait donc d'environ 300 MeV. Or 3 MeV seulement vont dans les branches visibles; le reste devrait être pris par au moins deux neutrons rapides. Sans être impossible, pour un noyau léger, une telle répartition serait cependant anormale.

2° Il paraît préférable de rapprocher ce phénomène d'un cas observé récemment par Danysz (⁷), dans lequel un fragment lourd ($Z \geq 8$), émis

(²) Une première mesure, donnant un résultat concordant, a été faite par Mlle Agnès Orkin-Lecourtois.

(³) L. Leprince-Ringuet, Hoang Tchang-Fong, L. Jauneau, et D. Morellet, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1897.

(⁴) Wagner et Cooper, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 449.

(⁵) H. H. Forster, *Phys. Rev.*, 1950, p. 92.

(⁶) W. F. Fry et J. J. Lord, *Phys., Rev.*, 87, 1952, p. 533.

(⁷) Communication privée du Professeur Powell.

dans une étoile, s'arrête et produit une petite étoile secondaire du même genre que l'étoile ABCD (avec une seule particule assez rapide).

Une explication suggérée par Danysz serait l'émission d'un noyau contenant une particule V^0 à la place d'un neutron. Ce V^0 se désintégrerait après l'arrêt du noyau, en libérant l'énergie nécessaire à la production de la petite étoile.

Tentons ici la même explication. S'il s'agit d'un V_1^0, qui se décompose suivant $V_1^0 \rightarrow {}^1H + \pi^- + Q$, on aurait ici affaire à l'une des réactions suivantes :

$$\alpha^* \rightarrow {}^3He + {}^1H + \pi^-, \qquad {}^7L^* \rightarrow {}^6Li + {}^1H + \pi^-.$$

Dans α^* (ou ${}^7L^*$), un des neutrons serait remplacé par une particule V_1^0. Le π^- produit la trace AB, ${}^1H$ la trace AD.

On peut voir que dans ces deux cas, le bilan d'impulsion est respecté, pour un noyau au repos au moment de la désintégration du V^0. Le bilan d'énergie donne $Q = 48 \pm 4$ Mev dans le cas de α^*, et $Q = 35 \pm 4$ MeV pour ${}^7Li^*$, si l'on suppose que l'énergie de liaison de la particule V_1^0 dans le noyau est la même que celle du neutron qu'il remplace.

Ces valeurs sont proches des nombres de 46 ± 6 MeV et 35 ± 3 MeV donnés respectivement par Armenteros et al. ([8]), et Leighton, Wanlass et Anderson ([9]).

D'autre part, le temps de parcours du trajet OA est d'environ 10^{-12} s, valeur inférieure à la vie moyenne du V_1^0 isolé (10^{-9} à 10^{-10} s).

Un cas unique ne peut fournir une certitude. Cependant l'hypothèse de la particule V^0 nous paraît préférable à celle du méson lourd. Elle est assez solidement étayée d'une part par l'analogie avec le phénomène observé par Danysz, et d'autre part par la ressemblance de la petite étoile avec celle qu'on pourrait s'attendre à voir en pareil cas.

RADIOACTIVITÉ. — *Degré de cohérence à l'intérieur d'une distribution radioactive.* Note (*) de M. **Jean Thibaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'attention a été attirée ([1]) sur les anomalies systématiques observées dans nos études de la distribution des intervalles entre émissions α du polonium. Alors que les divers intervalles montrent un accord avec les prévisions statistiques lorsqu'on les retire de leur ordre naturel de succession, pour ne les classer que par ordre de grandeur, il n'en est plus de même lorsque l'on

---

([8]) *Phil. Mag.*, **42**, 1951, p. 1113.
([9]) Communication privée.

(*) Séance du 22 décembre 1952.
([1]) *Bull. Soc. fr. Phys.*, n° 406, 1937, p. 94; *Ann. Univ. Lyon*, section B, 1940 et 1942; section A, 1943; *Ann. Phys.*, 15, 1941, p. 225; *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 873.

examine la façon dont ils se succèdent deux par deux ou m à m : chaque intervalle exerce un choix parmi ses successeurs éventuels et finalement il existe une certaine cohérence à l'intérieur d'une longue suite d'événements. Une des méthodes essentielles que j'utilisais [1] consistait à étudier la distribution

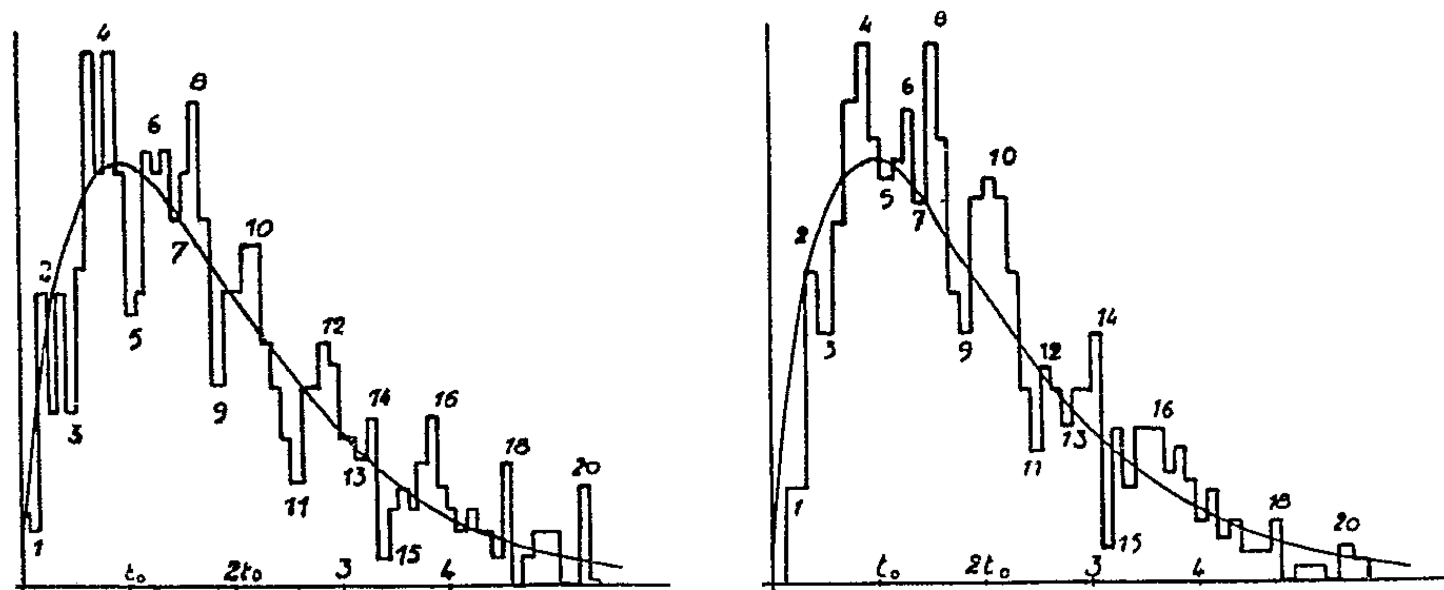


Fig. 1.

statistique des longueurs de deux intervalles consécutifs (Σ_2), ou, d'une façon générale, de celle de sommes de m intervalles (Σ_m). La figure 1 précise un fait publié dès 1940, à savoir que la longueur des Σ_2 oscille systématiquement autour de la courbe théorique : sur cette figure, on a reproduit les Σ_2 relatives

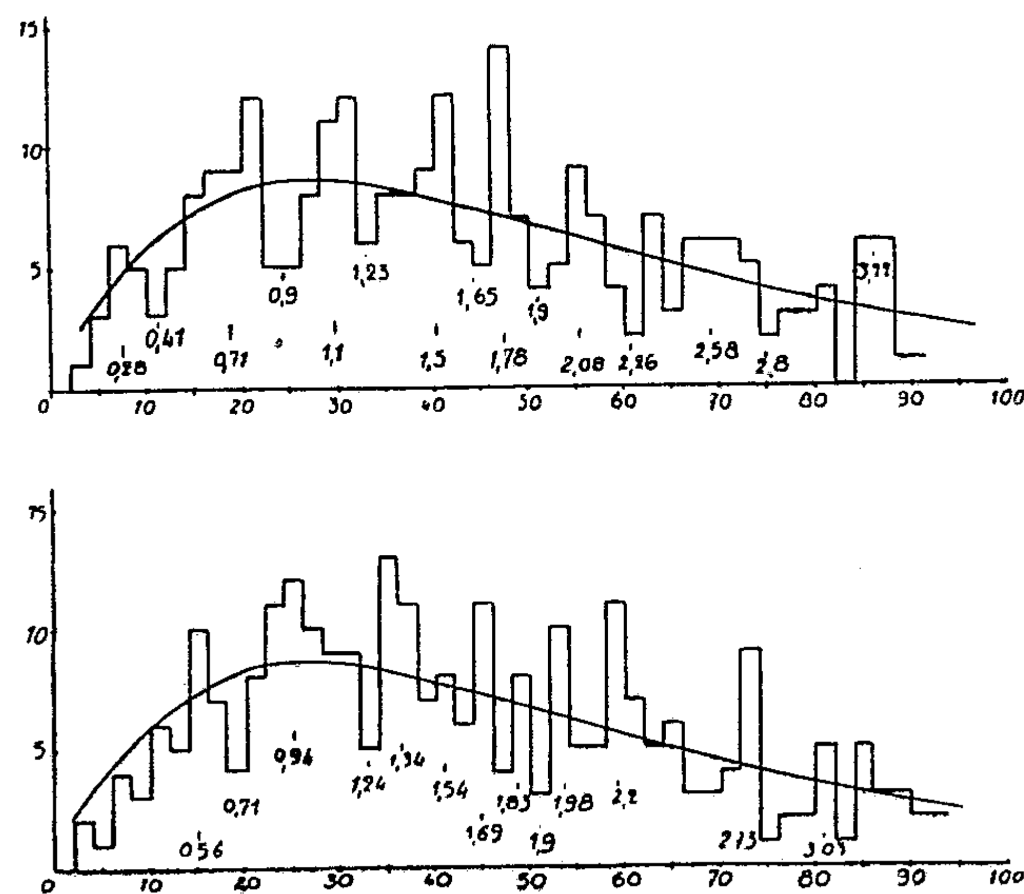


Fig. 2.

à deux enregistrements différents obtenus avec des intervalles moyens $\bar{t}_0$ distincts; on constate néanmoins que les fines structures sont identiques et se reproduisent aux mêmes valeurs, celles-ci étant rapportées à l'unité de $\bar{t}_0$.

Des phases caractéristiques peuvent être mises en évidence pour ces périodicités : par exemple, si l'on compare les distributions, sur un même enregistrement, des deux séries de sommes de deux chevauchées que l'on peut obtenir en décalant de la longueur d'un intervalle leurs origines respectives, on obtient (*fig.* 2) deux régimes oscillant en opposition de phases. De même, sur les Σ_3 on peut distinguer trois séries chevauchées dont les phases sont régulièrement décalées les unes par rapport aux autres. La superposition de ces séries décalées redonnera l'aspect statistique monotone.

L'observation d'une périodicité est constante : la figure 3 reproduit une distribution de 7200 sommes de 300 intervalles consécutifs; on note une périodicité correspondant à 16 fois l'intervalle moyen.

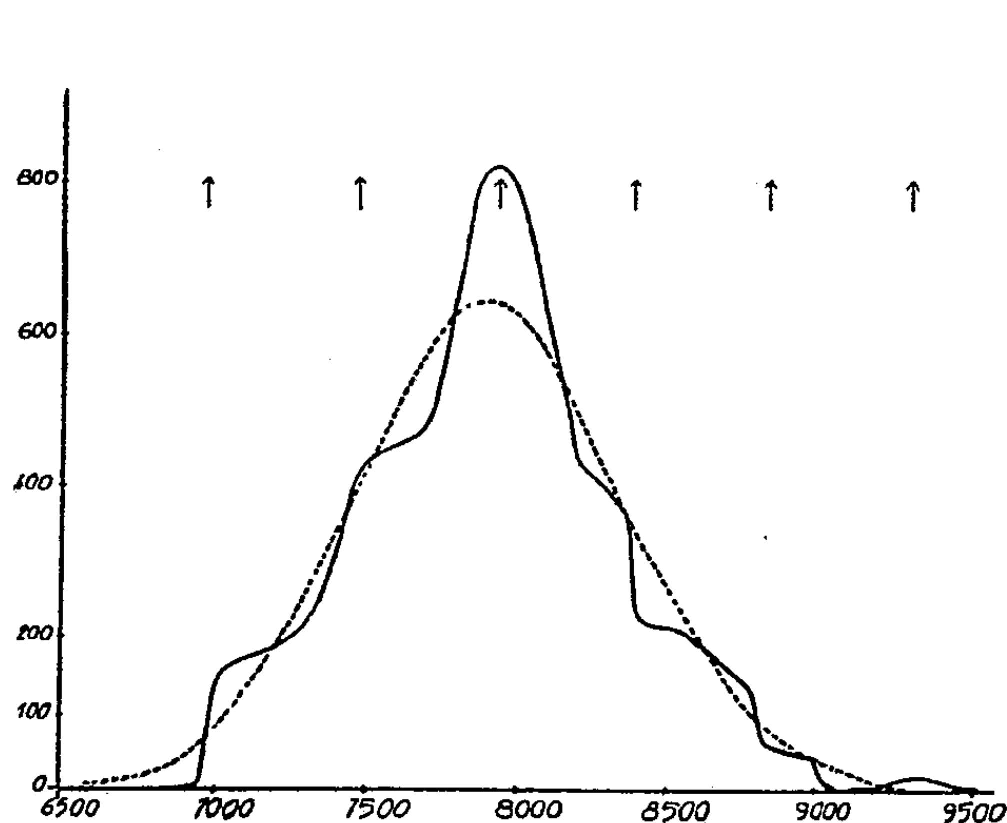


Fig. 3.

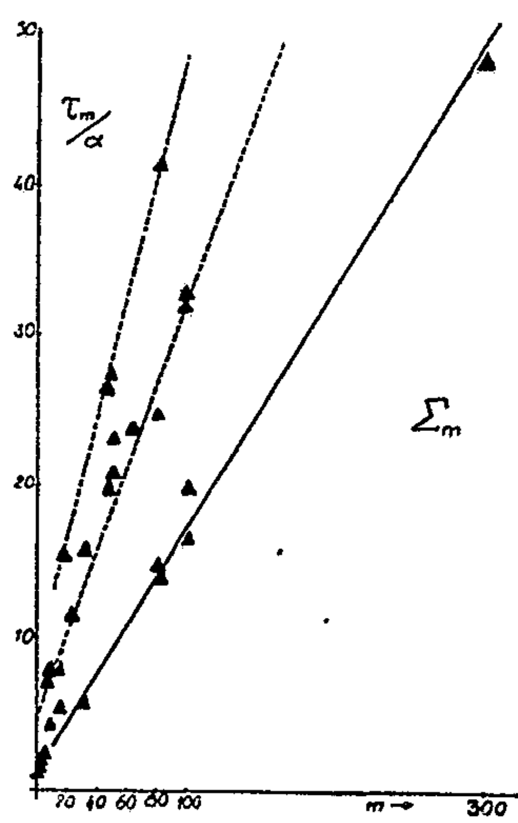


Fig. 4.

D'une façon générale, la distribution des longueurs des Σ_m présente les mêmes anomalies périodiques : la période τ_m alors observée, augmente avec m (étude faite pour $m = 8$, 16, 32, 48, 64, 100, 300, 600), de sorte que les valeurs de τ_m observées se situent sur un réseau de droites partant de l'origine (*fig.* 4) en fonction de m. Ou encore, le quotient τ_m/m prend des valeurs constantes quand m des Σ_m varie. On en conclut que la succession des événements, d'intervalle moyen $\bar{t}_0$, a lieu par rapport à un jalonnement virtuel en τ_m/m, sorte de période générale qui définit le rythme sous-jacent.

J'ai déjà souligné que ce rythme se décomposait en plusieurs périodes, sous-multiples les unes des autres : il est curieux de constater que dans toutes les distributions α étudiées, l'expression du segment unité peut être obtenue en première approximation par la juxtaposition d'éléments qui présentent une analogie avec les ensembles ternaires de Cantor.

RADIOACTIVITÉ. — *Précipitation des particules radioactives dans un champ électrique ionisé intense.* Note (*) de MM. **Marcel Pauthenier** et **René Challande**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons montré dans nos précédentes Notes suivant quelles lois le champ cylindrique électrique ionisé intense permet de charger des particules neutres et de les précipiter, dans des conditions calculables, sur les parois du tube ([1]). Nous avons utilisé cette propriété, dans le cas général, pour obtenir des renseignements sur la nature et la structure de l'aérosol qui parcourt le tube. Dans de récentes recherches, nous avons pu observer que cette méthode donne d'une façon commode et rapide des informations sur son activité.

Le mode opératoire est peu différent dans les deux cas. A la fin de la précipitation, le film est découpé en sections égales (1 ou 2 cm) qui sont portées sous un compteur G. M. Une discussion théorique prouve que, dans le tube, les trajectoires des particules marquées restent identiques à celles des particules neutres, sauf dans le cas d'éléments présentant une radioactivité intense.

Nous avons fait des mesures avec des poudres de minerais radioactifs naturels. Les courbes qui représentent l'activité au compteur et la densité du dépôt en fonction de la distance du point de précipitation à l'entrée du tube se correspondent. En effet, pour les particules de petites dimensions, l'autoabsorption (même α) est faible : l'activité dépend du cube du diamètre.

A partir d'une distance L de l'entrée, les sections de film ne présentent plus qu'une activité de l'ordre des fluctuations du mouvement propre du compteur. Toute l'activité du dépôt se trouve concentrée à partir de l'entrée sur la distance L. Il est facile de remonter à l'activité de l'unité de volume de l'aérosol, car on connaît la vitesse du courant d'air et les dimensions du tube. D'autre part, à la sortie de l'appareil, on est en présence d'un courant gazeux débarrassé de toute activité radioactive due à des éléments solides.

L'appareil peut servir de détecteur dans les entreprises traitant les minerais uranifères, ou génératrices de produits radioactifs. Également, il présente un intérêt statistique sur le volume spécifique de débris solides de petites dimensions, lorsque cette méthode est associée à une mesure granulométrique.

Il permet aussi d'obtenir des renseignements sur les aérosols atmosphé-

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 114; 235, 1952, p. 1113.

riques : les sections de film peuvent être étudiées à des époques plus ou moins lointaines, ce qui fait connaître la période de l'élément responsable de la radioactivité.

D'autres applications apparaissent encore dans nos études en cours.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'épaisseur des traces des noyaux lourds dans les émulsions nucléaires.* Note de MM. **Pierre Cüer** et **Jean-Pierre Lonchamp**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que la relation de Freier, utilisée par les expérimentateurs pour calculer la charge d'un noyau lourd en fonction de son amincissement dans une émulsion nucléaire, n'est pas valable. Un mécanisme de répartition topographique probable de l'image latente faisant intervenir le spectre spatial et la densité des rayons δ rend compte des résultats connus jusqu'ici. Sa vérification est effectuée avec des traces de fission.

Une méthode utilisée pour estimer la charge d'un fragment lourd lors de sa pénétration dans une émulsion nucléaire consiste à mesurer sa « longueur d'amincissement ». La relation quantitative a été donnée par Freier et ses collaborateurs, (1) qui supposent cet amincissement dû à la décroissance de la charge ionique résultant de la capture électronique. Le processus débuterait quand la vitesse ionique serait de l'ordre de grandeur de celle des électrons K retardateurs (modèle de Bohr). A notre connaissance cette relation est encore utilisée par les expérimentateurs. Cette hypothèse paraît cependant simpliste *a priori* et ne tient notamment pas compte du mécanisme de la formation de l'image latente; en outre, elle est en désaccord avec plusieurs résultats expérimentaux, dont voici quelques-uns :

1° L'amincissement de ^{12}C déduit approximativement des clichés de Miller (2) ($R \sim 50 \pm 10\,\mu$) correspond à une énergie ~ 50 MeV. Le calcul de Freier indique ~ 11 MeV et $23\,\mu$. Un modèle électronique amélioré (Thomas-Fermi donne 14 MeV). 2° Un fragment cosmique bien mesurable de $Z \sim 9$ de Hoang et Morellet (3) donne $75\,\mu$, soit 120 MeV. La courbe (1) indique $\sim 50\,\mu$ et 37 MeV. 3° Malgré de nombreuses mesures au micromètre à cheveu sur des traces α et ^{8}Li dans les principales émulsions nucléaires utilisées, nous n'avons pu mettre en évidence un amincissement quelconque; la courbe (1) indique ~ 6 et $8\,\mu$. L'expression utilisée dans le calcul des courbes parcours-énergies est naturellement dE/dx en tenant compte d'un Z^2 efficace pour le ragment lourd basé sur le modèle Thomas-Fermi-Teller par exemple. Dans l'établissement des courbes du rendement photographique granulaire longitu-

(1) P. Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney, F. Oppenheimer, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1818.
(2) *Phys. Rev.*, 830, 1951, p. 1261.
(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 695 et Hoang, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 742.

dinal des émulsions nucléaires, ce facteur est utilisable, puisqu'il est proportionnel au nombre d'électrons libérés (non obligatoirement utilisés) dans les grains de bromure d'argent. On ne peut cependant rendre compte de l'affinement des traces de fragments lourds avec la perte d'énergie spécifique, car la décroissance de Z^2 efficace est inférieure à la croissance découlant de la diminution de v.

L'un de nous a proposé un mode d'impression des particules chargées basé sur le nombre et la distribution spatiale des électrons émis ([4]). Selon cette hypothèse, à condition qu'il reçoive un nombre d'électrons supérieur à son seuil de sensibilité, un grain est développable même s'il est placé extérieurement au cylindre de passage de la particule chargée. Bien que jamais vérifié directement ce mécanisme a déjà reçu quelque support expérimental, dont les expériences de Baroni et Castagnoli ([5]) au microscope électronique. Ces auteurs ont pu prouver, que les amas argentiques développés provenaient seulement de grains possédant une image latente d'origine corpusculaire. D'après ces idées, l'amincissement serait donc provoqué par la diminution du nombre et de la longueur des rayons δ (au sens large) à la fin des traces de fragments lourds.

Quantitativement dans les émulsions nucléaires commerciales, on peut utiliser la valeur $\sim 0{,}5\ \mu$ comme largeur naturelle des traces après développement ordinaire. Une densité de rayons δ supérieure à 4 par μ de parcours $> 0{,}5\ \mu$ donne donc un élargissement. La formule de Mott ([6]) permet le calcul de la densité des rayons δ d'énergie comprise entre un minimum W_0 et un maximum W_1. Pour Z donné, on cherche la valeur maximum de W_0 pouvant donner une densité linéaire spécifique supérieure à quatre dans un certain intervalle de vitesse. On déduit de la limite inférieure de cet intervalle la vitesse ionique de début d'amincissement, qui ne coïncide pas avec le commencement de la capture électronique. La relation énergie-parcours des β aux faibles énergies, malheureusement mal déterminée, fournit l'épaisseur maximum des traces. Pour $Z < 6$ l'épaisseur δ est voisine de la largeur naturelle, ce qui explique l'absence d'amincissement. L'épaisseur passe par un maximum, puisqu'aux énergies élevées la densité δ devient insuffisante. Un calcul simple retrouve la relation expérimentale linéaire de Hoang entre les épaisseurs et les parcours résiduels.

Ces résultats sont évidemment relatifs aux émulsions nucléaires courantes de grains vierges de l'ordre de 0,1 à 0,3 μ. Des grains très sensibles et plus fins comme ceux des émulsions de Demers doivent être, selon ces idées, plus favorables pour donner un amincissement aux faibles Z, soit une meilleure

---

([4]) P. Cüer, *Sc. et Ind. Phot.*, 18, 1947, p. 321.

([5]) *Nuovo Cimento*, 7, 1950, p. 364.

([6]) *Proc. Roy. Soc.*, 124, 1929, p. 425.

discrimination parmi les particules, grâce aux mesures de l'épaisseur. Une vérification décisive de notre hypothèse nous semble provenir de l'étude des fragments de fissions de ^{235}U. La charge des fragments décroît rapidement, la vitesse d'émission est trop faible pour donner des δ dépassant la largeur naturelle et la variation de l'énergie spécifique perdue pour un fragment est de l'ordre de 8 du début à la fin. L'amincissement au micromètre à cheveu n'est pas mesurable. Des traces α, obtenues dans les mêmes conditions expérimentales ayant un $dE/dx \sim 15$ fois moindre que celui des fins de traces de fission, ont une épaisseur 1,5 fois plus faible. Ces résultats, évidents dans notre hypothèse, ne peuvent s'expliquer ni par la théorie de Freier, ni par la variation globale de dE/dx. L'influence de dE/dx se traduit par la formation d'amas différents d'image latente, qui amorçent le développement plus ou moins tôt, donnant un renforcement chimique variable. Ainsi, les traces de fission seraient sur-développées par rapport aux α. Une fois la saturation de croissance argentique atteinte ($\sim 0,3$ MeV/μ), la largeur augmenterait peu.

Un article détaillé, avec les calculs, sera publié dans le *Journal de Physique et le Radium*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la dissociation de l'ion ferrocyanhydrique en solution aqueuse.* Note de M. **Guy Emschwiller**, transmise par M. Paul Pascal.

L'ion ferrocyanhydrique subit en solution aqueuse une dissociation spontanée en ion cyané et ion complexe ferropentacyané; elle a été suivie quantitativement en évitant toute réaction antagoniste par captation de l'un ou l'autre des produits de la dissociation, des ions cyanés par les ions hydrogène à l'état de gaz cyanhydrique, des ions pentacyanés en les associant en complexe avec le nitrosobenzène. Les constantes de vitesse ont été déterminées; l'énergie d'activation est de 30 800 cal environ.

Les solutions aqueuses acides de ferrocyanure de potassium se décomposent avec dégagement d'acide cyanhydrique et précipitation du ferrocyanure double $Fe(CN)_6FeK_2$ [1]. La réaction semble n'avoir encore fait l'objet d'aucune étude cinétique. Je l'ai suivie d'abord par la variation du pouvoir réducteur vis-à-vis du permanganate de potassium. La vitesse de décomposition apparaît proportionnelle à la concentration du ferrocyanure, mais indépendante de la concentration de l'acide, avec cette réserve qu'elle diminue rapidement au cours du temps pour les faibles acidités [2]. L'acide cyanhydrique, qui s'accumule dans la solution, ralentit

(1) *Voir*, en particulier, R. H. Adie et K. C. Browning, *J. Chem. Soc.*, 77, 1900, p. 150.

(2) Elle est plus faible aussi pour les acidités chlorhydriques de l'ordre de 2 à 4 N, un peu inférieures à celles qui provoquent la précipitation à froid de l'acide ferrocyanhydrique; rien d'analogue n'a été constaté en milieu sulfurique.

la décomposition, d'autant plus que le milieu est moins acide, par suite d'une réaction antagoniste. Pour tenter de l'éliminer, j'ai fait barboter un courant gazeux rapide d'azote, d'hydrogène ou d'anhydride carbonique, mais il en est demeuré toujours en quantités d'autant plus notables que les vitesses de décomposition sont plus grandes.

J'ai donc été amené à expérimenter sur des solutions très diluées de ferrocyanure et ai mis à profit la légère solubilité du ferrocyanure double en milieu acide pour éviter toute précipitation et rendre la réaction de décomposition homogène. Elle a pu ainsi être suivie par le dosage de l'ion ferreux libéré, pour des concentrations de ferrocyanure de l'ordre de la centimolécularité et des acidités de normalités comprises entre 1 et 5. La constante de vitesse, déterminée d'après le dosage de l'ion ferreux, va d'abord croissant en fonction du temps pour tendre vers une limite, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. C'est que la réaction de décomposition n'est pas simple, mais procède par étapes; comme l'ont reconnu divers auteurs (3), elle doit débuter par le départ d'un seul ion cyanhydrique avec formation de l'ion pentacyané $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{---}$ des aquopentacyanures identifiés par K. A. Hofmann (4), l'ion pentacyané se décomposant ensuite, sans doute aussi par étapes, pour aboutir à l'ion ferreux, qui peut demeurer ou non en solution suivant les conditions de milieu.

J'ai effectivement caractérisé l'ion pentacyané par la coloration violette spécifique, signalée par Baudisch, qu'il donne avec le nitrosobenzène. J'ai pu utiliser cette réaction au dosage colorimétrique des aquopentacyanures, tout au moins en l'absence de quantités appréciables d'ions ferreux. Les résultats de tous les dosages s'accordent avec ceux que l'on peut déduire de la théorie mathématique simplifiée qu'il est aisé d'établir dans le cas de la cinétique homogène, si l'on suppose que la réaction ne se fait qu'en deux étapes, décomposition du complexe hexacyané en gaz cyanhydrique et complexe pentacyané, puis dissociation du complexe pentacyané avec libération d'ions ferreux, si l'on admet que chaque réaction est d'ordre 1 par rapport à l'ion complexe, d'ordre 0 par rapport à l'ion hydrogène, si l'on attribue à la deuxième constante de vitesse k_2 une valeur très supérieure à celle de la première k_1, de l'ordre de 15 fois plus; j'ai effectivement reconnu que les solutions d'aquopentacyanures se décomposent beaucoup plus vite en milieu acide que les solutions d'hexacyanures. On démontre que la constante de vitesse apparente déduite du

(3) P. SCHWARZKOPF, *Chem. Zentr.*, 1912, II, p. 1536; S. JIMORI, *Anorg. Chem.*, 167, 1927, p. 145; O. BAUDISCH, *Berichte*, 62, 1929, p. 2706.

(4) *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.

seul dosage de l'ion ferreux doit bien tendre vers une limite, qui n'est autre que k_1.

La théorie mathématique peut être faite aussi dans le cas de la cinétique hétérogène, si l'on admet que l'ion ferreux disparaît par précipitation aussitôt formé. Sans doute pourrait-on envisager la précipitation d'un ferropentacyanure de fer, mais l'ensemble des résultats expérimentaux oblige à penser qu'il précipite essentiellement le ferrocyanure double $Fe(CN)_6FeK_2$. Les relations établies ont été vérifiées sur des expériences effectuées à 50°, pour les premières heures de la décomposition, alors qu'aux températures plus élevées la réaction antagoniste due à l'acide cyanhydrique semble intervenir très vite pour ralentir nettement la décomposition.

Le fait que les vitesses soient indépendantes de la concentration de l'acide conduit à imaginer que la réaction primaire est une dissociation de l'ion ferrocyanhydrique avec expulsion d'un ion cyané, sans participation directe des ions hydrogène, qui ne seraient là que pour capter les ions cyanés, susceptibles sans cela de se recombiner aux ions pentacyanés. J'ai établi la validité de cette interprétation en réussissant à éviter aussi toute réaction inverse par la captation, non des ions cyanés, mais des ions pentacyanés, en les associant en complexe avec le nitrosobenzène. Quand on met en présence une solution de ferrocyanure et du nitrosobenzène, il se développe par chauffage la coloration violette et la réaction peut être suivie colorimétriquement dès la température ordinaire si la concentration du ferrocyanure est assez grande. Elle a lieu même en milieu neutre et j'en ai fait l'étude cinétique en milieu tamponné au pH 6,8. Le résultat remarquable est que j'ai retrouvé pour les constantes de vitesse des valeurs comparables à celles obtenues pour les décompositions en présence d'acides.

La constante de vitesse a une valeur voisine de 0,020 à la température de 50°, si les temps sont évalués en heures. Les coefficients de température sont de l'ordre de 5,1 entre 30 et 40°, 4,65 entre 40 et 50°, 4,2 entre 50 et 60°, ce qui conduit à calculer une énergie d'activation de 30 800 cal environ pour la réaction de dissociation spontanée de l'ion ferrocyanhydrique, dont la vie moyenne en solution aqueuse serait, en l'absence de toute réaction antagoniste de recombinaison, de l'ordre de l'année vers 17°, du jour vers 53°, de l'heure vers 76°, de 3 à 4 minutes à 100°.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de* Fe_5CuO_8. Note de MM. **Félix Bertaut** et **Claude Delorme**, transmise par M. Charles Mauguin.

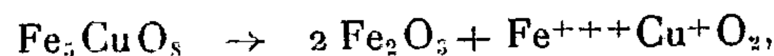
Des spinelles dans lesquels un oxyde trivalent est combiné à un oxyde

monovalent ont été préparés par Kordes [1] (Al_5LiO_8) et par Braun [2] (Fe_5LiO_8). Ce dernier a notamment rapporté l'existence de deux formes, l'une ordonnée, l'autre désordonnée (au dessus de 1200° K). La différence de l'énergie électrostatique entre l'état d'ordre et de désordre est très élevée, de 226 kcal. Récemment Kordes et Röttig [3] ont signalé la synthèse d'un homologue Fe_5CuO_8 dans lequel le cuivre serait monovalent. Dans cette Note nous étudions les propriétés magnétiques, cristallographiques et notamment la stabilité de ce composé qui le différencie nettement de Fe_5LiO_8, car Fe_5CuO_8 au lieu de s'ordonner, se décompose aux basses températures.

Nous avons préparé un corps de formule brute Fe_5CuO_8 par chauffage, suivi de trempe brusque à 1200° C, d'un mélange d'oxydes Fe_2O_3 et CuO. La combinaison se fait avec perte d'oxygène. Le cliché Debye-Scherrer montre uniquement les raies de spinelle et la maille a pour paramètre $a = 8{,}39$ Å, d'accord avec Kordes et Röttig [3]. Les mesures du rapport des intensités $I = p|F|^2$ (p, multiplicité; F, facteur de structure) des raies (422) et (400) conduisent à admettre que les atomes Cu sont répartis au hasard sur les sites tétraédriques A et octaédriques B de la maille du spinelle. La valeur expérimentale, $I(422)/I(400) = 0{,}7$ est en effet intermédiaire entre les valeurs calculées pour Cu uniquement sur les sites A (1,02) et Cu sur les sites B (0,50).

Les mesures magnétiques, faites en collaboration avec R. Pauthenet ont fourni une aimantation spontanée de $\sigma = 97{,}4$ u. é. m. par gramme de substance (extrapolée à 0° K), soit de 8,21 μ_B par molécule Fe_5CuO_8. Cette valeur cadre bien avec une répartition au hasard des atomes Cu sur les sites A et B, la valeur calculée étant de 8,33 μ_B [4].

A 900° C, au bout de quelques heures de recuit en ampoule scellée, le spinelle Fe_5CuO_8 se décompose en Fe_2O_3 et $FeCuO_2$ rhomboédriques suivant la réaction



$$Fe_5CuO_8 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + Fe^{+++}Cu^{+}O_2,$$

contrôlée par des diagrammes Debye-Scherrer. La même réaction, mais considérablement ralentie (7 jours) a lieu à 400° C. Nous avons enfin recuit Fe_5CuO_8 pendant 14 jours à la température relativement basse de 300° C. Ce

(1) *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 193.

(2) Cité dans F. DE BOER, J. H. VAN SANTEN et E. J. W. VERWEY, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1032.

(3) *Z. anorg. allgem. Chem.*, 264, 1951, p. 34.

(4) On applique la théorie du ferrimagnétisme de Néel (*Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137; *Ann. Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 163) en admettant que Cu^{+}, Cu^{++}, Fe^{++} et Fe^{+++} sont respectivement porteurs de 0, 1, 4 et 5 magnétons de Bohr. On peut envisager des répartitions de spin correspondant aux formules $Fe_5^{+++}Cu^{+}O_8$ et $Fe_4^{+++}Cu^{++}O_8$ (*voir* plus loin). Mais, quelle que soit la formule envisagée, on trouve que σ est compris entre 5 et 6 μ_B lorsque Cu est supposé en B et entre 13 et 15 μ_B pour Cu en A. La répartion au hasard de tous les atomes fournit $\sigma = 8{,}33\,\mu_B$ pour les deux formules.

recuit fait baisser le moment magnétique à 5,82 μ_B. Cela indique que Cu émigre vers les sites octaédriques B ([4]). Mais là encore, la phase $Fe_2O_3 - \alpha$ apparaît déjà sur les clichés ([5]).

Quelles sont les raisons de la décomposition de Fe_5CuO_8, alors que Fe_5LiO_8 s'ordonne avec une énergie d'ordre considérable? Nous proposons l'explication suivante : on peut considérer Fe_5CuO_8 comme une solution solide de magnétite, Fe_3O_4 et de ferrite de cuivre, Fe_2CuO_4. Nous avons effectivement réalisé la synthèse de Fe_5CuO_8 en chauffant un mélange de Fe_3O_4 et Fe_2CuO_4 (quadratique à la température ordinaire) en ampoule scellée pendant 20 mn à 1250° C. D'autre part, au moyen de diagrammes Debye-Scherrer nous avons mis en évidence la réaction suivante, à 900° C et en ampoule scellée



$$Fe_2^{+++}Fe^{++}O_4 + Fe_2^{+++}Cu^{++}O_4 \rightarrow 2Fe_2^{+++}O_3 + Fe_2^{+++}Cu^{+}O_2.$$

L'énergie libre du système $2Fe_2O_3 - \alpha + FeCuO_2$ est donc inférieure aux basses températures à celle du système $Fe_3O_4 + Fe_2CuO_4$. Le renversement à haute température (1200° C) peut alors s'expliquer par la formation de la solution solide $(Fe_3O_4, Fe_2CuO_4) = Fe_5CuO_8$ dont l'entropie de mélange S_m fait décroître l'énergie libre au-dessous de celle du système $2Fe_2O_3 - \alpha + FeCuO_2$. Le terme correspondant $-S_mT$ ($T =$ température absolue) est tout au plus de l'ordre d'une dizaine de kilocalories ([6]), alors que l'énergie d'ordre de $Fe_5^{+++}Cu^{+}O_8$ hypothétique serait de 220 kcal.

Il faut en conclure que $Fe_5^{+++}Cu^{+}O_8$ n'existe pas et que dans la solution solide Fe_5CuO_8 le cuivre est bivalent.

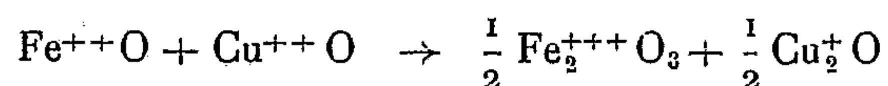
Nous proposons d'appeler « structures entropiques » les structures instables qui doivent leur existence au terme $-ST$ de l'énergie libre.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétochimique des acides aminés.* Note de M. **Roland Perceau**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons repris l'étude des mesures diamagnétiques des acides α-aminés sur une suggestion de M. P. Pascal, qui avait montré ([1]) que ces acides

([5]) Malheureusement les raies de spinelle y sont trop floues et larges pour être photométrées avec précision.

([6]) Une estimation approchée de l'énergie, mise en jeu, peut se faire comme il suit. En négligeant la part revenant au réseau on peut ramener la réaction écrite à la suivante :



$$Fe^{++}O + Cu^{++}O \rightarrow \frac{1}{2}Fe_2^{+++}O_3 + \frac{1}{2}Cu_2^{+}O$$

dont la chaleur de réaction calculée est de 16 kcal.

([1]) *Traité de Chimie Organique de Grignard*, II, 1936, p. 566.

présentaient une baisse régulière Δ du diamagnétisme moléculaire K, explicable par la formation d'une amorce de cyclisation du type lactime.

Nous avons déterminé les susceptibilités d'un certain nombre d'amino-acides dont seulement quelques-unes avaient été mesurées.

Ces corps ont été soigneusement purifiés. La méthode nous ayant donné les meilleurs résultats est la suivante : dissolution dans l'eau bouillante à saturation, filtration à chaud, reprécipitation par addition d'alcool et on laisse une nuit au réfrigérateur.

Composés.	Formule brute.	Masse moléculaire.	-10^6 K mes.	-10^6 K calc.	10^6 Δ.
Glycocolle $H_2N-CH_2-CO_2H$	$C_2H_5O_2N$	57,07	40,3 (Pascal : 40,3)	41,55	−1,25 (−1,25)
Alanine $CH_3-CH_2-CO_2H$ (NH₂ sur CH_2)	$C_3H_7O_2N$	89,09	50,5 (Pascal : 50,0)	53,8	−3,3 (−3,8)
Acide α-aminobutyrique $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$.	$C_4H_9O_2N$	103,12	62,1 (Pascal : 62,1)	66,0	−3,9 (−3,9)
Acide aspartique $HO-CO-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_4H_7O_4N$	133,10	63,8 à 64,6 (Pascal : 67)	68,1	−4,3 à −3,5 (−1,1)
Asparagine $H_2N-CO-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_4H_8O_3N$	132,12	69,5	70,35	−0,85
Valine $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CO_2N$	$C_5H_{11}O_2N$	117,15	74,3 (Pascal : 77,2)	77,45	−3,15 (−0,25)
Méthionine $CH_3-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_5H_{11}O_2NS$	149,21	91,0	93,5	−2,5
Acide glutamique $HOCO-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$.	$C_5H_9O_4N$	147,13	78,5	79,5	−1
Leucine $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_6H_{13}O_2N$	131,17	84,9 (Pascal : 85,0)	88,85	−3,95 (−3,55)
Isoleucine $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_6H_{13}O_2N$	131,17	84,9	88,85	−3,95
Tyrosine $HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$	$C_9H_{11}O_3N$	181,19	105,3	109,25	−3,95
Tryptophane (noyau indole, NH)$-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$.	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	204,22	132,0	134	−2,0

On obtient les acides aminés par filtration, rinçage à l'alcool froid et séchage sous vide à 45°. Toutefois l'acide glutamique n'a pas été dissous dans l'eau à une température supérieure à 80°, pour éviter la formation d'acide pyroglutamique.

La cystine et l'arginine, dans ces conditions, se sont partiellement décomposées et des mesures précises n'ont pu être faites. Les mesures faites sur l'histidine et l'acide aspartique nous ont donné des nombres qui ne concordaient pas suffisamment entre eux. Seules les valeurs pour l'acide aspartique sont citées ici.

Ces mesures ont été faites sur une balance du type Weiss-Foex-Forrer ([2]). Elles sont résumées dans le tableau ci-dessus. Le calcul des susceptibilités moléculaires a été fait avec les valeurs de la nouvelle systématique ([3]).

Il apparaît que la dépréciation Δ du diamagnétisme varie de 3,15 à 3,95 . 10^{-6} pour la tyrosine et les monoacides aminés aliphatiques, exception faite du glycocolle. Cette valeur de Δ, assez constante à la précision des mesures (0,5 à 1 %), semble pouvoir s'expliquer par une amorce de cyclisation dans les monoacides aminés, en confirmation de l'hypothèse de Pascal ([1]). Les acides aminés dont le groupement amine se trouve sur un carbone situé dans une chaîne ayant des groupements terminaux comprenant un carbonyle $C=O$ d'une fonction acide ou amide, présentent une dépréciation diamagnétique de 0,85 à 1,0 . 10^{-6}. Ceci est vérifié par l'acide glutamique et l'asparagine et aussi par l'acide aspartique, si l'on admet la valeur trouvée par Pascal ([1]), indiquée ci-dessus.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale des protéines ([4]), ([5]), et amorce la vérification d'une hypothèse d'Evans et Gergely ([6]), sur la possibilité d'une « mobilité » des électrons dans les protéines.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Relation entre la nouvelle théorie de la valence dirigée et la notation géométrique des voisinages.* Note (*) de MM. **Raymond Daudel** et **Claude Vroelant**, présentée par M. Louis de Broglie.

La considération simultanée des travaux de L. Pauling ([1]), Artmann ([2]),

---

([2]) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. 470-473.

([3]) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1078.

([4]) R. Perceau, *Bull. Soc. Chim.*, [5], **17**, 1950, p. 117-121.

([5]) R. Perceau, *Chimie et Industrie* (sous presse).

([6]) *Biochim. Biophys. Acta*, **3**, 1949, p. 188-197.

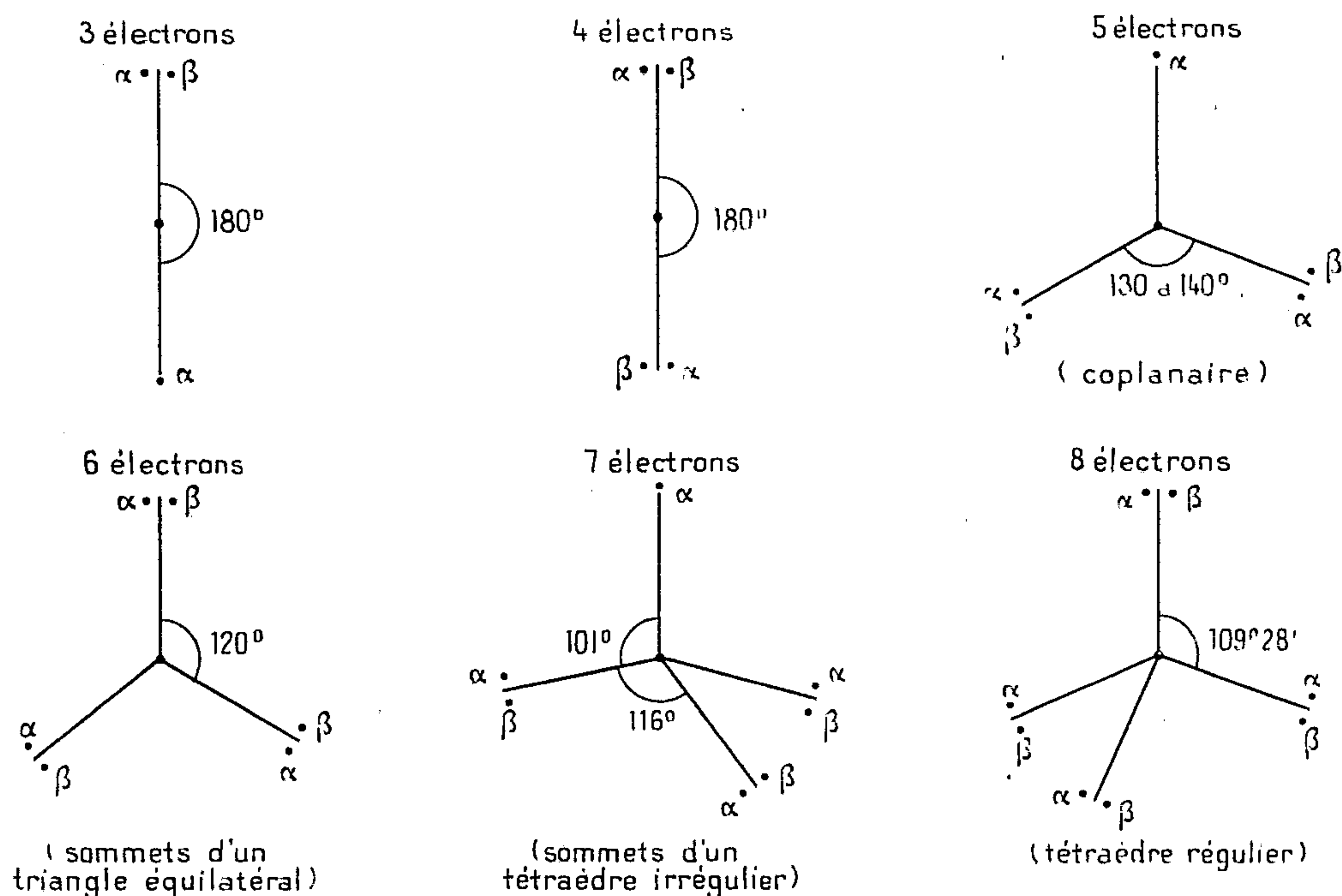
(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *The Nature of the chemical bond*, Ithaca, New-York.

([2]) *Z. Naturfor.*, **1**, 1946, p. 426.

Zimmerman et Van Rysselberghe ([3]), Lennard Jones ([4]) et Linnett et Poë ([5]) conduit à penser que les schémas du tableau I donnent une bonne approximation des positions des électrons d'une même couche *dans la configuration la plus probable* ([6]) en fonction de leur nombre.

TABLEAU I



● note le noyau; α. note un électron de spin $+1/2$; β. un électron $-1/2$;

Ces schémas négligent la corrélation entre électrons de spins contraires. C'est-à-dire que les positions adoptées pour les paires couplées peuvent être considérées comme figurant le centre de gravité des deux électrons qui doivent être plus écartés. [Le tétraèdre devenant, par exemple, un cube ([7])]. Mais, sous cette forme simplifiée, ces configurations s'accordent déjà très bien avec les types de voisinages qui ont été rencontrés dans la classification statistique des faits de l'expérience ([8]).

([3]) *J. Chem. Phys*, 17, 1949, p. 598.

([4]) *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1024.

([5]) *Trans. Faraday. Soc.*, 47, 1951, p. 1033.

([6]) C'est-à-dire l'ensemble des positions rendant maximum maximorum *la fonction* d'onde totale du système.

([7]) On se rapproche dans ce cas de conceptions développées par GILLET (Conférences au Collège de France, 1950).

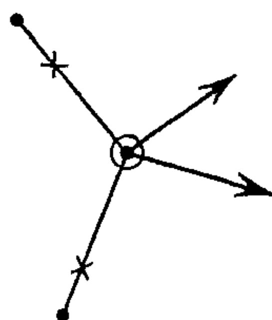
([8]) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 50.

Il suffit d'admettre que les liaisons doubles et triples correspondent aux enchainements coudés usuels : une paire couplée figurant aux sommets des coudes dans la configuration la plus probable.

Le tableau II montre les principaux types d'enchainements qui peuvent expliquer les différents types de voisinages.

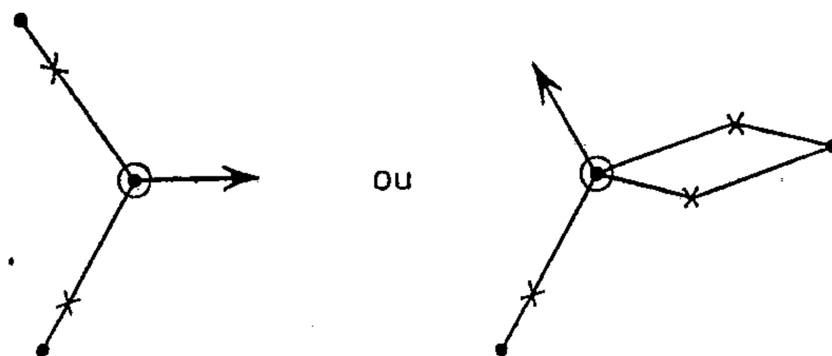
TABLEAU II.

Voisinage 2d (deux noyaux voisins, angle quasi droit).

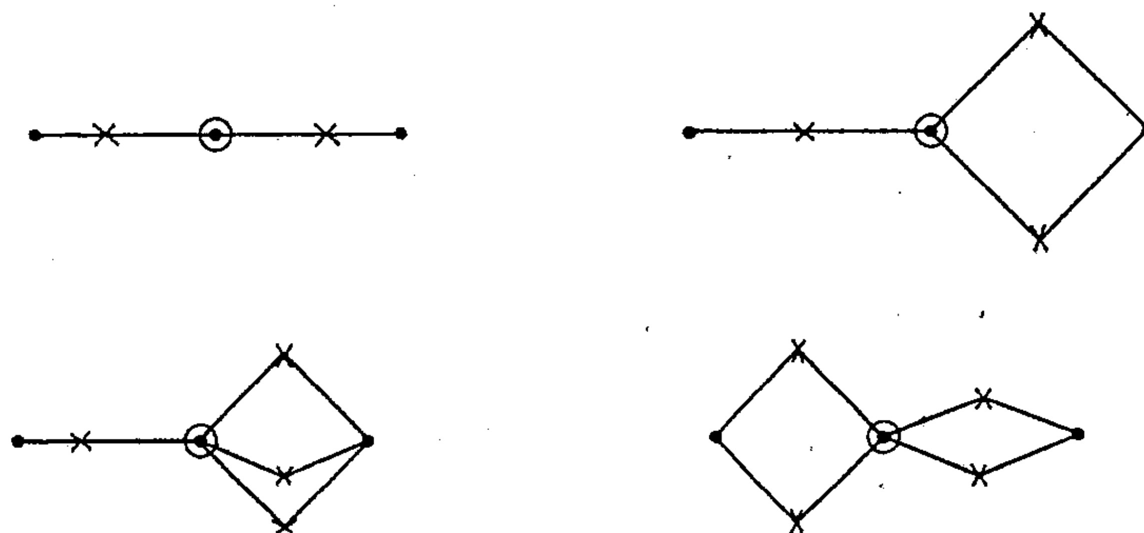


⊙ note le noyau dont on étudie le voisinage; ● note un noyau voisin; > note la position d'une paire ou d'un électron non partagé dans la configuration la plus probable; × note dans les mêmes conditions la position d'une paire partagée.

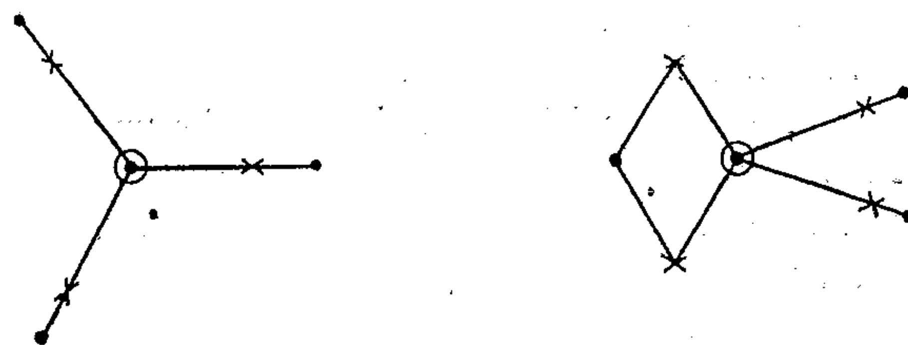
Voisinage 2 o (deux noyaux voisins, angle obtus).



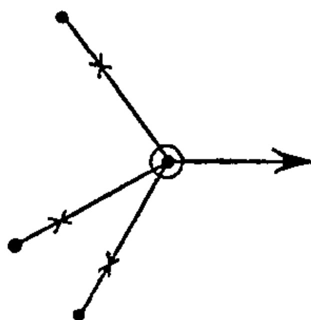
Voisinage 2 p (deux noyaux voisins, angle plat).



Voisinage 3 p (trois noyaux voisins-organisation plane).

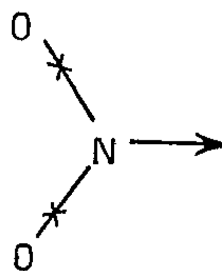


Voisinage 3 y (trois noyaux voisins-organisation pyramidale).



L'un des intérêts de ce tableau, qui pourrait être aisément complété par la considération d'autres types de voisinages et aussi de couches contenant plus de huit électrons, est de rendre aisément compte de la structure des molécules à nombre impair d'électrons. C'est le cas de NO_2 qui peut être noté comme suit :

Voisinage 4 t (quatre noyaux voisins-organisation tétraédrique).



Un seul électron se trouvant au sommet de la flèche dans la configuration la plus probable. L'angle prévu (130 à 140°) est en accord avec l'expérience.

On explique aussi sans peine que le retrait d'un électron conduise à un ion NO_2^+ linéaire car il n'y a plus alors que 4 électrons de valence autour de l'azote dans la configuration la plus probable.

L'interprétation des angles de 60° exige l'emploi de l'idée de liaison banane qui apparaît ici comme une liaison simple correspondant à une paire dont le centre de gravité n'est pas sur la ligne des noyaux dans la configuration la plus probable. Les molécules conjuguées doivent être traitées à part.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude physico-chimique de l'acide germanitartrique en solution aqueuse.* Note (*) de Mlle **Ophélie Vartapetian** et M. **Arakel Tchakirian**, présentée par M. Paul Pascal.

L'oxyde de germanium est soluble dans les solutions aqueuses d'acide tartrique. Le pouvoir rotatoire de l'acide-alcool est augmenté de façon appréciable par l'addition d'oxyde. On observe également en présence de GeO_2 une exaltation de l'acidité des solutions tartriques.

Nous avons opéré sur des solutions d'acide tartrique dextrogyre de concen-

(*) Séance du 22 décembre 1952.

tration C = 6 (C étant la concentration du corps actif en gramme pour 100 cm^3 de solution) auxquelles nous avons ajouté des quantités croissantes d'oxyde, de manière à obtenir les rapports moléculaires (GeO_2/acide tartrique) allant de 0 à 1.

Les rotations α ont été mesurées au spectropolarimètre Jobin et Yvon, pour les différentes radiations de l'arc au mercure (4358, 5460, 5769 et 5790 Å).

Voici les résultats obtenus :

$\frac{GeO_2}{\text{acide tartrique}}$	0.	$\frac{1}{4}$.	$\frac{1}{2}$.	1.
pH	1,62	0,95	0,75	0,57
$\alpha_{3460\,Å}$	1°50′	7°6′	13°	26°30′

Le complexe germanitartrique se manifeste donc en solution par des propriétés physiques très différentes de celles des deux constituants.

Pour en déterminer la composition exacte on a utilisé la méthode des variations continues de P. Job (¹) appliquée au pouvoir rotatoire, à la conductibilité électrique et au pH des mélanges aqueux acide tartrique-oxyde de germanium.

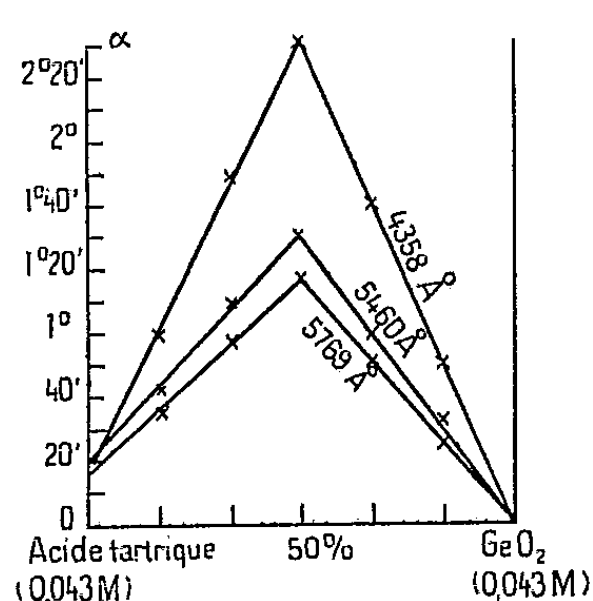


Fig. 1.

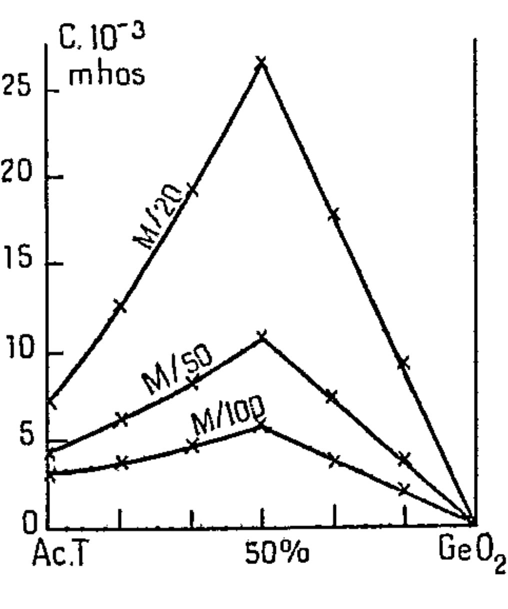


Fig. 2.

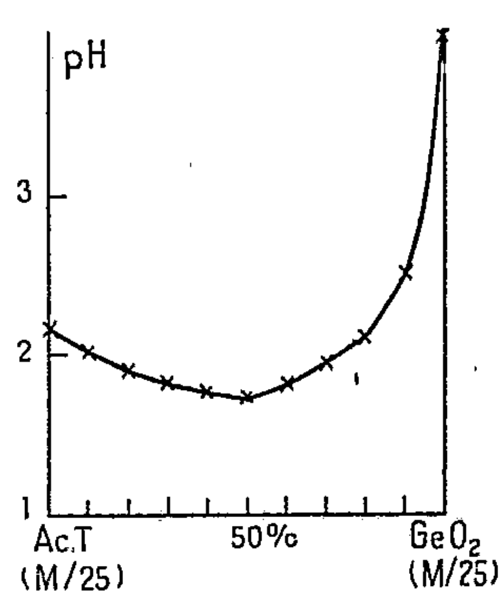


Fig. 3.

La courbe de la rotation des mélanges équimoléculaires 0,1, 0,05 et 0,02 M en fonction de leur composition présente un maximum accentué pour 50 % de chacun des constituants, quelle que soit la longueur d'onde utilisée (*fig.* 1).

Pour une composition identique on observe un maximum aigu de conductibilité et un minimum de pH quelle que soit la concentration commune des deux corps purs entre 0,1 et 0,01 M (*fig.* 2 et 3).

Il semble probable qu'une molécule d'oxyde de germanium se combine à une molécule d'acide tartrique, pour donner naissance en solution, à un acide mixte germanitartrique très stable d'après l'allure des courbes (*fig.* 1 et 2),

(¹) *Ann. Chim.*, 9-10, 1928, p. 113.

plus fort que les acides simples dont il est constitué et beaucoup plus actif sur la lumière polarisée que l'acide-alcool non combiné.

La courbe de titrage de l'acide germanitartrique par la soude, effectuée au moyen de l'électrode de verre, présente une première partie correspondant à la neutralisation de la première fonction acide d'un acide fort polybasique de pK_1 environ 0,5. La région de la courbe située après l'inflexion semble correspondre à la dégradation de l'ion condensé en ions germanique et tartrique, par addition d'ions OH^-.

En suivant polarimétriquement la neutralisation de l'acide complexe effectuée dans les mêmes conditions que précédemment on constate en effet que la rotation reste sensiblement constante jusqu'au pH de neutralisation d'une première fonction acide, puis décroît graduellement par addition ultérieure d'ions OH^-, ce qui semble bien indiquer une décomposition de l'anion germanitartrique en milieu alcalin.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dissociation de l'anhydride arsénique.* Note de MM. **Henri Guérin** et **Robert Boulitrop**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition de l'anhydride arsénique qui se produit notamment lors de la pyrolyse des arséniates, n'avait fait l'objet jusqu'ici d'aucune étude systématique et la température minimum à laquelle elle se manifeste varie nettement selon les auteurs. Décelable dès 250°, lors d'une chauffe dans l'air, selon Duval (1), elle ne se produirait d'après Auger (2), qu'au-dessus de 400°.

Afin de préciser la température à laquelle cette dissociation est susceptible d'être décelée, nous avons étudié l'équilibre $2As_2O_5 \rightleftharpoons As_4O_6 + 2O_2$, auquel elle peut donner lieu. Nous avons mesuré les pressions de dissociation à certaines températures et calculé les constantes d'équilibre correspondantes ainsi que l'effet thermique de la réaction; puis, après comparaison des valeurs obtenues à celles que l'on peut déduire des données thermochimiques, nous avons calculé la variation de la tension de dissociation en fonction de la température.

L'équilibre considéré, qui est bivariant, devient monovariant lorsqu'on s'impose de ne considérer que les états d'équilibre réalisés à partir d'anhydride arsénique pur, ce qui introduit la relation supplémentaire :

$$p_{As_4O_6} = \frac{1}{2} p_{O_2}. \tag{1}$$

Dans ces conditions, à une température θ correspond une pression d'oxygène bien déterminée et l'on a alors

$$K_p = p_{As_4O_6} \cdot p_{O_2}^2 = \frac{1}{2} p_{O_2}^3. \tag{2}$$

(1) *Anal. Chim. Acta*, **4**, 1950, p. 262-266.
(2) *Comptes rendus*, **134**, 1902, p. 1059.

La constante d'équilibre K_p peut alors être déduite de la connaissance de la pression partielle de l'oxygène à cette température θ. Nous avons pensé pouvoir déterminer cette pression partielle en portant à θ° une certaine quantité d'anhydride arsénique, enfermée dans une ampoule scellée, d'un volume bien défini, et dans lequel règne le vide. L'équilibre une fois établi, on trempe celui-ci par un refroidissement brusque; l'anhydride arsénieux et l'anhydride arsénique vaporisés se condensent; il suffit d'extraire et de mesurer l'oxygène pour en déduire sa pression partielle.

Des essais préliminaires nous ont montré qu'il convenait d'opérer entre 550 et 600°, dans des ampoules en silice fondue (le verre pyrex étant attaqué) d'un volume de l'ordre de 20 cm³, et maintenues pendant 36 heures dans un four dont la température était réglée à ± 1°.

Nous avons effectué divers essais : d'une part à 558° C, d'autre part à 593° C sur 3 à 5 g d'anhydride arsénique [préalablement purifié (traces de As_2O_3) par un chauffage dans le vide à 450°]. L'ampoule trempée par immersion dans un bain d'eau et de glace est placée dans un tube en verre en relation avec une trompe à chute et à l'intérieur duquel règne le vide. On brise la pointe de l'ampoule à l'aide d'un marteau en verre manœuvré par le jeu d'un rodage, on extrait les gaz de l'ampoule et on les analyse. On peut ainsi déterminer les constantes d'équilibre K_p relatives à ces deux températures : $K_p^{831^\circ K} = (1/2)(0{,}075)^3$; $K_p^{866^\circ K} = (1/2)(0{,}135^3)$, puis calculer l'effet thermique de la réaction Q_p aux températures correspondantes, par application de la relation :

$$(3)\qquad RT \operatorname{Log} K_p = Q_p + T\,\Delta S,$$

la variation d'entropie standard $\Delta S = S_{0_{As_4O_6}} + 2\,S_{0_{O_2}} - 2\,S_{0_{As_2O_5}}$ étant évaluée à partir des valeurs des entropies standard données par les tables.

$$S_{0_{As_2O_5}} = 25{,}2, \qquad S_{0_{As_4O_6}} = 113{,}9 \qquad \text{et} \qquad S_{0_{O_2}} = 49.$$

On trouve ainsi $Q_p = 148\,000$ cal et 151 000 cal dont la valeur moyenne 149 500 cal est en bon accord avec celle : 153 000 cal que l'on déduit des chaleurs de formation de l'anhydride arsénique $\left(Q_{p_{As_2O_5\,\text{solide}}} = 218\,500\right)$ et de l'anhydride arsénieux $\left(Q_{p_{As_2O_3\,\text{gaz}}} = 284\,000\right)$.

Dans ces conditions, on peut considérer que l'équation

$$(4)\qquad RT \operatorname{Log} K_p = -149\,500 + 161{,}5\,T$$

est vérifiée dans le domaine de températures considéré et en tirer une relation approchée entre la pression de dissociation et la température

$$(5)\qquad \operatorname{Log} K_p = -\frac{149\,500}{RT} + \frac{161{,}5}{R}.$$

En remplaçant R par sa valeur et en passant des logarithmes népériens aux

logarithmes décimaux, on trouve

(6) $$\log p_{O_2} = -\frac{10\,900}{T} + 11,9$$

et

(7) $$\log p_{As_4O_6} = -\frac{10\,900}{T} + 11,6.$$

La tension de dissociation qui serait de l'ordre de 10^{-9} atmosphère à 250° (ce qui ne permet vraisemblablement pas d'observer une décomposition à cette température) atteindrait 1 mm vers 500°. Ces conclusions sont en accord avec les déterminations expérimentales suivantes :

De l'anhydride arsénique pur et sec, maintenu pendant 12 jours dans une étuve à 250° n'a subi aucune perte de poids, tandis que des chauffes prolongées dans le vide et à des températures croissantes, n'ont permis de déceler la formation d'oxygène qu'à partir de 450°.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du mécanisme de l'oxydation des alliages binaires fer-chrome aux températures élevées.* Note (*) de M. **Jean Moreau**, présentée par M. Albert Portevin.

L'oxydation à l'air des alliages binaires fer-chrome aux températures élevées a déjà fait l'objet de plusieurs publications parmi lesquelles il convient de citer celles de Pfeil (1) et de Portevin, Prétet et Jolivet (2). Nous avons repris cette étude sur une série d'alliages renfermant 2,6, 7,5, 18, 23 et 30 % de chrome que nous avons soumis à des températures comprises entre 800 et 1250°. Dans ces conditions la réaction est assez active et donne naissance à des couches d'oxyde d'épaisseur notable. L'examen de ces oxydes au moyen de la diffraction des rayons X et de la micrographie nous a permis d'en élucider la composition qui peut être schématisée par la figure ci-après.

On observe :

1° Au contact de l'alliage une région biphasée (AB) constituée par des granules de chromite de fer $FeCr_2O_4$ dispersés dans une matrice de protoxyde de fer.

2° Une région monophasée intermédiaire (BC) possédant la structure cubique des spinelles, dont la teneur en chrome diminue de la base au sommet, la partie supérieure étant constituée par Fe_3O_4 pur. Ces variations de composition résultent de la substitution progressive des ions Cr^{3+} aux ions Fe^{3+} et cette phase peut être représentée par la formule générale $[Fe^{3+}_{(2-x)}Cr^{3+}_xFe^{2+}]O_4^{2-}$.

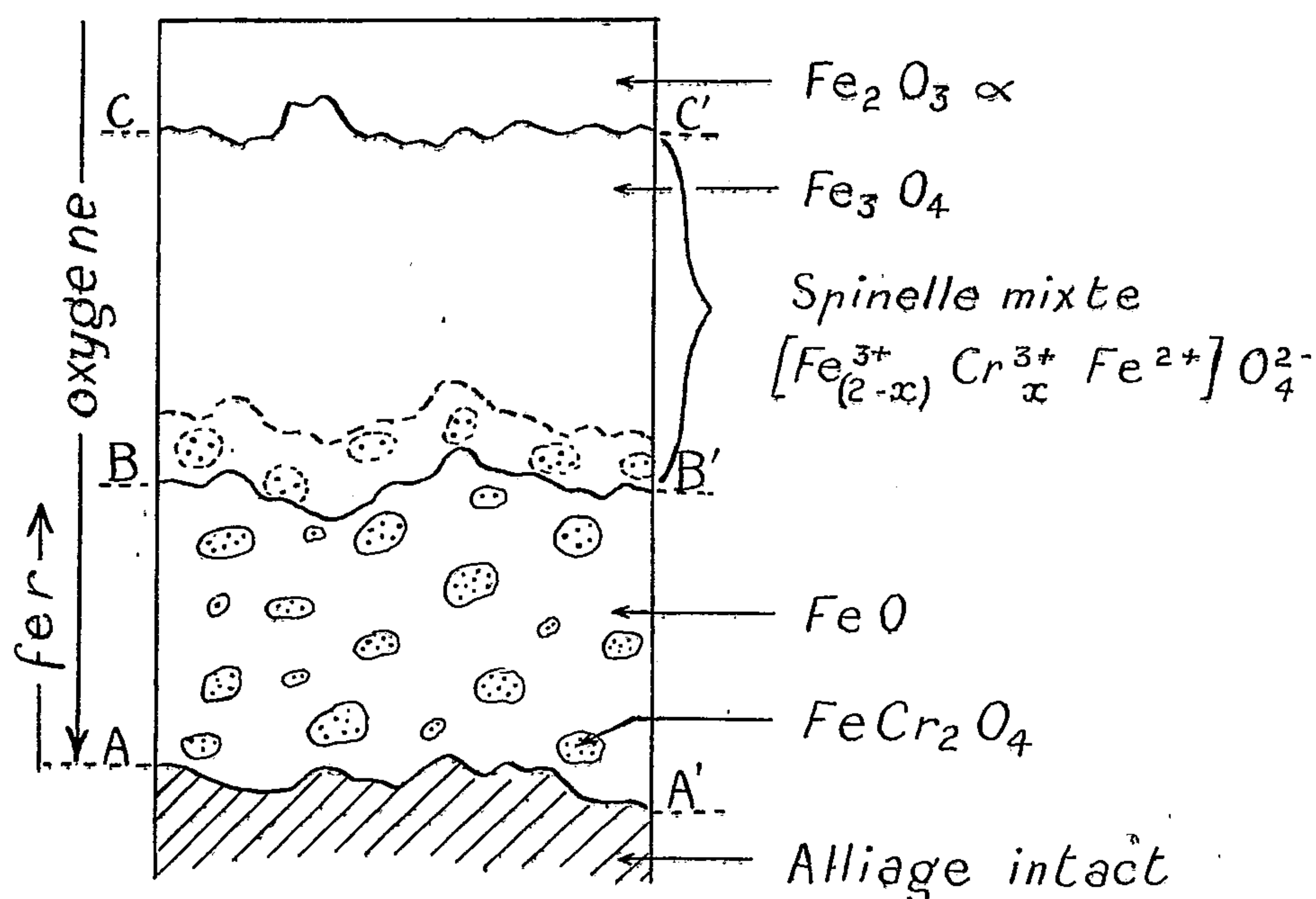
(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) *J. Iron and Steel, Inst.* 1, 1931, p. 237.

(2) *Rev. Métall.*, 31, 1934, p. 101, 186 et 219.

3° En contact avec l'atmosphère une région constituée par Fe_2O_3 α pur.

De l'étude préalable des réactions dans l'état solide qui peuvent se produire entre les oxydes de fer et le sesquioxyde de chrome, nous avons pu tirer les conclusions suivantes concernant le mécanisme d'oxydation de ces alliages.



L'oxygène, diffusant à travers les réseaux cristallins des oxydes superficiels, réagit sur l'alliage à l'interface métal-oxyde (AA'). Les éléments de l'alliage donnent naissance à ce niveau au chromite de fer $FeCr_2O_4$ et à l'oxyde FeO provenant du fer en excès. Le chromite se rassemble en globules dispersés au sein de FeO.

Un courant de diffusion du fer s'établit à travers le réseau de FeO vers la partie supérieure de la région AB comme dans l'oxydation du fer pur [3]. Le chrome, par contre, engagé sous forme de composé défini $FeCr_2O_4$ ne peut diffuser dans cette région, car il ne semble exister aucune possibilité pour les ions Cr^{3+} de s'incorporer au réseau de FeO.

A partir d'un certain niveau (BB') l'influence de l'oxygène est devenue suffisante pour que l'oxyde FeO se transforme en Fe_3O_4. Les granules de $FeCr_2O_4$ se trouvent inclus de ce fait dans une phase de structure isomorphe et s'y dissolvent en donnant un spinelle mixte. Nous avons étudié séparément cette série de spinelles et déterminé la courbe de variation des paramètres cristallins en fonction du rapport Fe^{3+}/Cr^{3+} ($a_{Fe_3O_4} = 8{,}38_5$ Å; $a_{FeCr_2O_4} = 8{,}34_4$ Å).

([3]) J. Benard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1946, D 110.

L'étude des paramètres aux différents niveaux de la région BC montre que la teneur en chrome de cette solution solide décroît rapidement dès qu'on s'éloigne de l'interface BB′ et qu'elle ne renferme pratiquement plus de chrome dans sa partie médiane. Cet appauvrissement en chrome de la partie supérieure de la pellicule est due à l'inégalité des vitesses de diffusion du fer et du chrome dans la couche AB, signalée plus haut.

La réaction d'oxydation de Fe_3O_4 en $Fe_2O_3\,\alpha$ dans la partie externe de l'oxyde est, bien entendu, identique à celle que l'on observe dans l'oxydation du fer pur ([4]).

Lorsque, par suite d'une oxydation prolongée, la pellicule se trouve soustraite à la diffusion prépondérante du fer, la région BC de composition M_3O_4 se développe aux dépens de la couche sous-jacente AB constituée par FeO et $FeCr_2O_4$, et la teneur en chrome s'accroît dans l'ensemble de cette région. De plus la couche externe, initialement constituée par $Fe_2O_3\,\alpha$, se développe aux dépens de la couche de spinelle mixte BC sous-jacente; le chrome s'y répand à son tour sous forme d'une solution solide $[Fe_x^{3+}Cr_{(1-x)}^{3+}]O_3^{2-}$ dont la teneur peut être déterminée par la mesure des paramètres cristallins ($a_{Fe_2O_3} = 5{,}42$ Å, 55°17′; $a_{Cr_2O_3} = 5{,}33$ Å, 54°58′).

Il y a lieu de remarquer que ce mécanisme réserve une part importante à la diffusion de l'oxygène à travers les oxydes compacts, les faits expérimentaux observés, ne pouvant être interprétés sur la base exclusive d'une diffusion des éléments métalliques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption et structure des composés amino-azoïques* II. *Sur quelques aminobenzènazonaphtalènes et leurs sels*. Note (*) de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude spectrale quantitative de quelques dérivés aminés des benzènazonaphtalènes (α ou β). Dans l'alcool neutre tous les aminoazoïques ont la structure azoïque normale. Dans l'alcool chlorhydrique 0,1 *n* leur comportement dépend de la constitution de la molécule. Les dérivés 1.3 sont azoïques tandis que les dérivés 1.4 et 1.2 contiennent des quantités variables d'une forme isomérique qui semble être quinonique

La présente Note est consacrée à une étude spectrale quantitative d'un certain nombre d'aminobenzènazonaphtalènes et constitue une suite aux recherches déjà effectuées sur les aminoazobenzènes ([1]). J'ai déterminé l'absorption des composés suivants :

([4]) J. Benard et O. Coquelle, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 796-884; *Rev. Métall.*, 43, 1946, p. 116.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

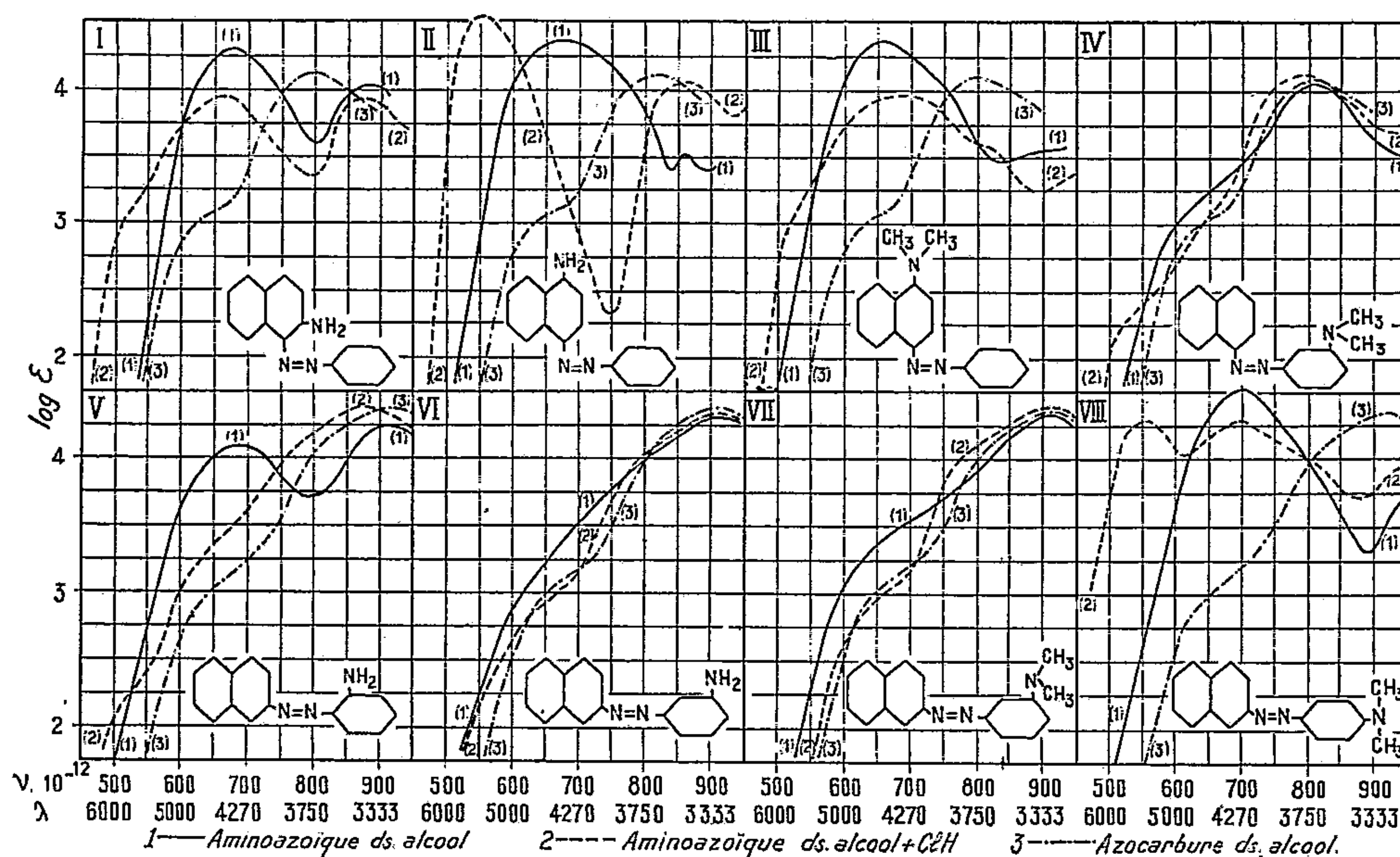
([1]) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 54.

A. *Benzènazonaphtylamines*, $C_6H_5-N=N-C_{10}H_6-NR_2$:

α-benzènazo-β-naphtylamine. — $C_{16}H_{13}N_3$ (I);
α-benzènazo-α′-naphtylamine. — $C_{16}H_{13}N_3$ (II);
α-benzènazo-α′-diméthylnaphtylamine. — $C_{18}H_{17}N_3$ (III).

B. *Naphtalènazoanilines*, $C_{10}H_7-N=N-C_6H_4-NR_2$:

α-naphtalènazo-diméthylaniline-(3). — $C_{18}H_{17}N_3$ (IV);
β-naphtalènazo-aniline-(2). — $C_{16}H_{13}N_3$ (V);
β-naphtalènazo-aniline-(3). — $C_{16}H_{13}N_3$ (VI);
β-naphtalènazo-diméthylaniline-(3). — $C_{18}H_{17}N_3$ (VII);
β-naphtalènazo-diméthylaniline-(4) $C_{18}H_{17}N_3$ (VIII).



Les figures (I)-(VIII) contiennent les formules de ces substances ainsi que les courbes d'absorption de leurs solutions 0,002 *n* dans l'alcool neutre (courbes 1) et dans l'alcool chlorhydrique 0,1 *n* (courbes 2). De plus, pour faciliter les comparaisons, j'ai reproduit sur chaque figure les courbes d'absorption des solutions alcooliques des azocarbures correspondants (courbes 3) : α-benzènazonaphtalène [pour (I)-(IV)] et β-benzènazonaphtalène [pour (V)-(VIII)].

Discussion des résultats. — En *milieu neutre* (courbes 1) toutes les substances étudiées se trouvent, au moins en grande partie, sous la forme azoïque vraie. L'absorption des corps (IV), (VI) et (VII), dans lesquels les groupements fonctionnels, $N=N$ et NR_2, sont en position 1.3, est très voisine de celle des azocarbures correspondants. Pour les dérivées 1.2 (I) et (V) ou 1.4 (II),

(III) et (VIII) on observe des différences spectrales très notables par rapport aux azocarbures. Ils présentent tous un type commun de courbe ayant son maximum principal entre 4615 et 4270 Å. On pourrait, à première vue, conclure à la présence dans leurs solutions d'une autre forme. Or il n'en est rien; en effet, les dérivés dialcoylés (III) et (VIII) ne possèdent pas d'hydrogène mobile susceptible de donner lieu à une transposition intramoléculaire.

De plus, cette bande caractéristique semble exister déjà, sous forme d'amorce, dans les azocarbures (inflexion des premières branches ascendantes). Les déformations spectrales observées sont donc dues au couplage plus ou moins intense qui s'exerce entre les chromophores présents, couplage qui s'accroît quand on passe des dérivés 1.3 aux dérivés 1.2 et 1.4. Le phénomène est identique à celui déjà observé dans la série benzénique (*loc. cit.*).

Dans l'*alcool chlorhydrique* 0,1 *n* (courbes 2) la structure des colorants est fortement influencée par la position des groupes aminés. Les sels des dérivés 1.3 (IV), (VI) et (VII) sont des sels d'ammonium azoïques. La salification a presque complètement supprimé le faible couplage qui s'exerçait entre les groupes aminés et le reste de la molécule, si bien que les courbes sont très semblables à celles des azocarbures (courbes 3). Par contre, les solutions acides des dérivés 1.4 (II), (III) et (VIII) contiennent toutes des proportions plus ou moins importantes d'une forme plus « absorbante » que la forme azoïque.

C'est ainsi que l'on voit apparaître dans le cas de α-benzènazo α'-naphtylamine (II) une nouvelle bande très intense (maximum vers 5450 Å) dont la position et la forme coïncident sensiblement avec celles de la bande principale de la para-fuchsine. Il s'agit probablement d'un sel quinonique. Dans le colorant diméthylé correspondant (III) on n'observe plus qu'une très faible amorce de cette bande; il se trouverait par conséquent principalement sous la forme azoïque. Dans le cas de β-naphtalènazo-diméthylaniline-(4) (VIII) les bandes azoïque et quinonique ont approximativement la même intensité ce qui fait penser à un mélange des deux isomères en proportions à peu près égales. Enfin en ce qui concerne les dérivés 1.2 (I) et (V), ils se comportent différemment selon que le groupe NH_2 est fixé au noyau naphtalénique ou au noyau benzénique. La structure quinonique est nettement favorisée dans le premier cas, moins toutefois que dans les composés 1.4 (II) et (VIII).

Notons pour terminer que si l'identification des formes azoïques est aisée, l'attribution de la bande de 5450 Å à la forme quinonique appelle certaines réserves, l'absorption des hydrazones des quinone-imines ne pouvant pas être déterminée directement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude spectrophotométrique dans le visible des complexes cuivriques de β-dicétones.* Note de MM. **Pierre Maroni** et **Jacques-Émile Dubois**, transmise par M. Paul Pascal.

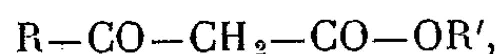
Les complexes cuivriques de β-dicétones présentent deux types essentiels de courbes d'absorption qui dépendent de la présence ou de l'absence de substitutions entre les deux groupes carbonyles. La forme de ces courbes varie en outre avec le solvant et la concentration. La loi de Beer est vérifiée dans un domaine restreint de longueur d'onde. Une méthode de dosage spectrophotométrique est envisagée.

La plupart des composés β-dicarbonylés réagissent avec l'acétate de cuivre pour former des complexes cristallisés stables, possédant un point de fusion caractéristique et dont la couleur varie du bleu au vert suivant la structure. Ces dérivés permettent de caractériser les composés β-dicarbonylés. On les a utilisés également pour doser chimiquement ces corps [1] ou pour déterminer le pourcentage d'énols qu'ils contiennent [2].

Nous avons effectué une étude spectrophotométrique dans le visible des complexes cuivriques d'un certain nombre de β-dicétones, afin de tracer leurs courbes d'absorption et d'étudier la possibilité de dosages par spectrophotométrie. Nous résumons ici les principaux résultats que nous avons obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Unicam à réseau, pour des solutions de concentration constante : 0,01 M en dérivé cuivrique.

Influence de la structure de la dicétone. — En solution dans le chloroforme, les complexes des dicétones de formule (I) : $R—CO—CH_2—CO—R'$, ont une courbe d'absorption caractéristique présentant un minimum dans le bleu à 480 mμ et deux maximum, l'un dans le violet à 420 mμ, l'autre dans le rouge à 680 mμ. La variation de la condensation en carbone et la présence de ramifications en bout de chaîne n'influent pas sur la position des bandes et ne modifient que légèrement leur intensité.

De même, lorsqu'on remplace une β-dicétone par un β-céto-ester :



$$R—CO—CH_2—CO—OR',$$

on obtient une courbe analogue dans laquelle le minimum d'absorption se déplace de 480 à 500 mμ.

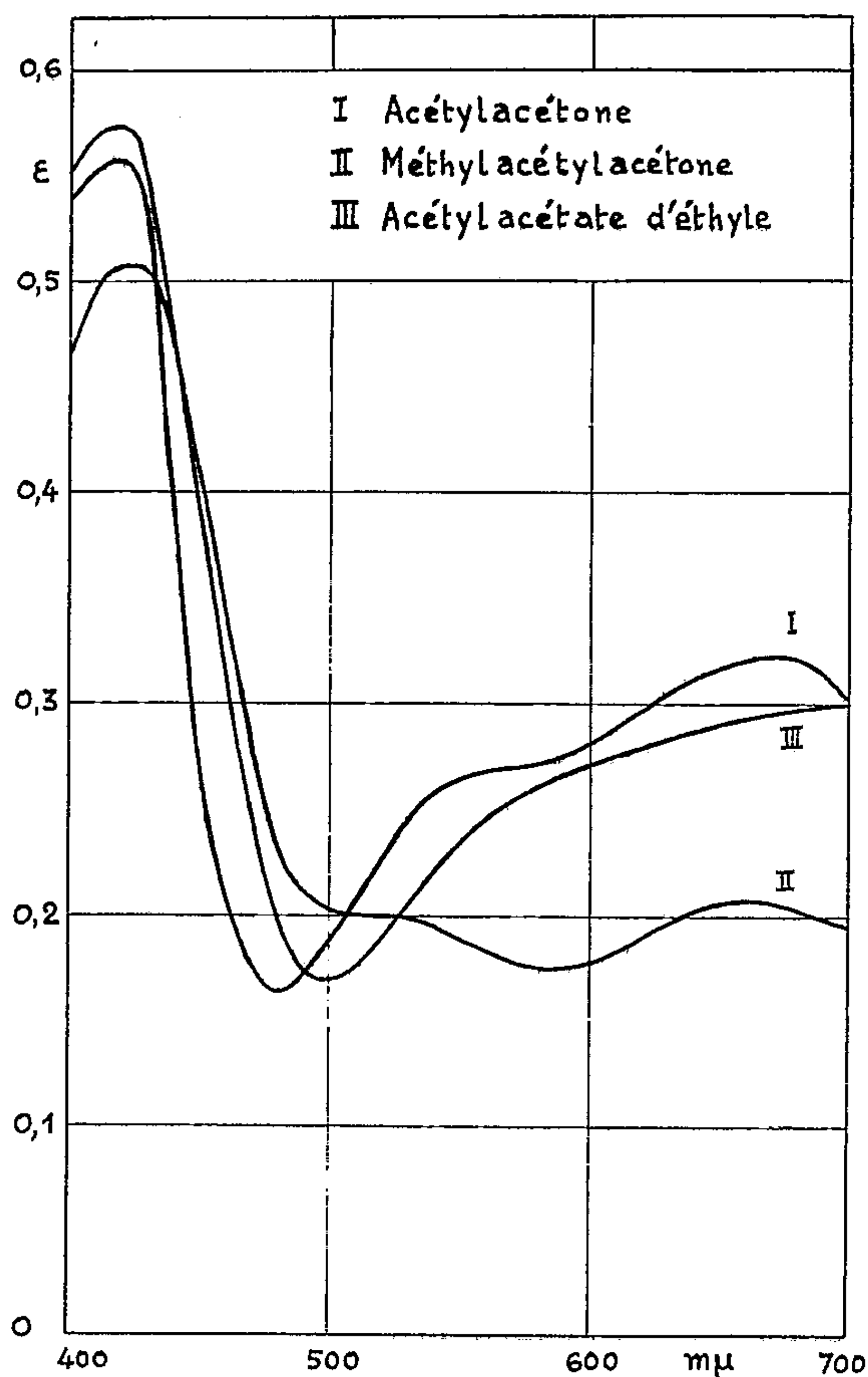
Par contre, pour les dicétones du type (II) : $R—CO—CH_2(R'')—CO—R'$, si le maximum dans le violet reste le même, le minimun, plus étalé, est fortement déplacé vers le jaune et l'intensité d'absorption dans le rouge se trouve considérablement diminuée.

(1) W. Seaman, J. T. Woods et E. A. Massad, *Anal. Chem.*, 19, 1947, p. 250.

(2) W. Hieber, *Ber.*, 54, 1921, p. 902.

Ce résultat montre la grande importance d'une substitution entre les deux groupes carbonyles.

A titre d'exemple, nous donnons sur la figure ci-dessous les courbes correspondant à l'acétylacétone, la méthylacétylacétone et l'acétylacétate d'éthyle.



Influence du solvant. — Nous l'avons étudiée dans le cas des dicétones du type (I). Les solvants hydroxylés (alcool éthylique, diacétone alcool), donnent des courbes semblables, mais en les comparant à celle qu'on obtient avec le chloroforme, on constate que les maxima glissent légèrement vers le violet et que l'intensité d'absorption augmente dans le rouge. Une cétone α-β-éthylénique comme l'oxyde de mésityle déforme beaucoup plus la courbe : le minimum est déplacé vers 500 mμ, l'absorption augmentée de 60 % dans la partie rouge du spectre et diminuée de 40 % dans la partie violette. L'étude des mélanges de solvants (chloroforme-cétol-cétone éthylénique) a, par ailleurs, montré que l'influence de cette dernière se fait sentir même à de très faibles pourcentages.

Influence de la concentration. Dosages. — Afin de mettre au point une méthode de dosage spectrophotométrique des dicétones, nous avons aussi cherché à préciser comment les courbes d'absorption varient avec la concentration. Pour les divers complexes étudiés, dans le chloroforme comme dans l'alcool, la loi de Beer est vérifiée à 680 mμ, longueur d'onde du maximum d'absorption dans le rouge, ce qui permet, en principe, un dosage facile. Elle ne l'est plus pour le reste du spectre, même pour des solutions diluées (2 à 20.10^{-3} moles/l) de sorte qu'une variation de concentration, sans changer la position des bandes, modifie sensiblement leurs intensités relatives. Dans l'interprétation des courbes, il est donc nécessaire de distinguer l'effet du solvant et celui de la concentration.

Conclusions. — Les complexes cuivriques des β-dicétones présentent, dans le visible, des courbes d'absorption dont la forme dépend essentiellement, pour un solvant déterminé, de la présence ou de l'absence de substitution alcoyle entre les deux carbonyles. Il est possible d'envisager des méthodes spectrophotométriques permettant, soit le dosage de la dicétone, soit celui de l'énol qu'elle contient.

Nous avons déjà estimé de cette manière les pourcentages de dicétones présents dans un certain nombre de β-cétols ([3]).

L'étude générale de ces méthodes fera l'objet de publications ultérieures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le mésobis [p-nitrophényl] anthracène. Préparation par un procédé spécial et transformations diverses.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Charles Degent**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation du *bis* [*p*-nitrophényl]-9.10 anthracène par action de sels stabilisés de *p*-nitrophényldiazonium sur l'anthracène. Réduction en *bis* [*p*-aminophényl]-9.10 anthracène et obtention des diquinols correspondants. Migration transannulaire d'un des aryles du diquinol *bis* [*p*-aminophénylé].

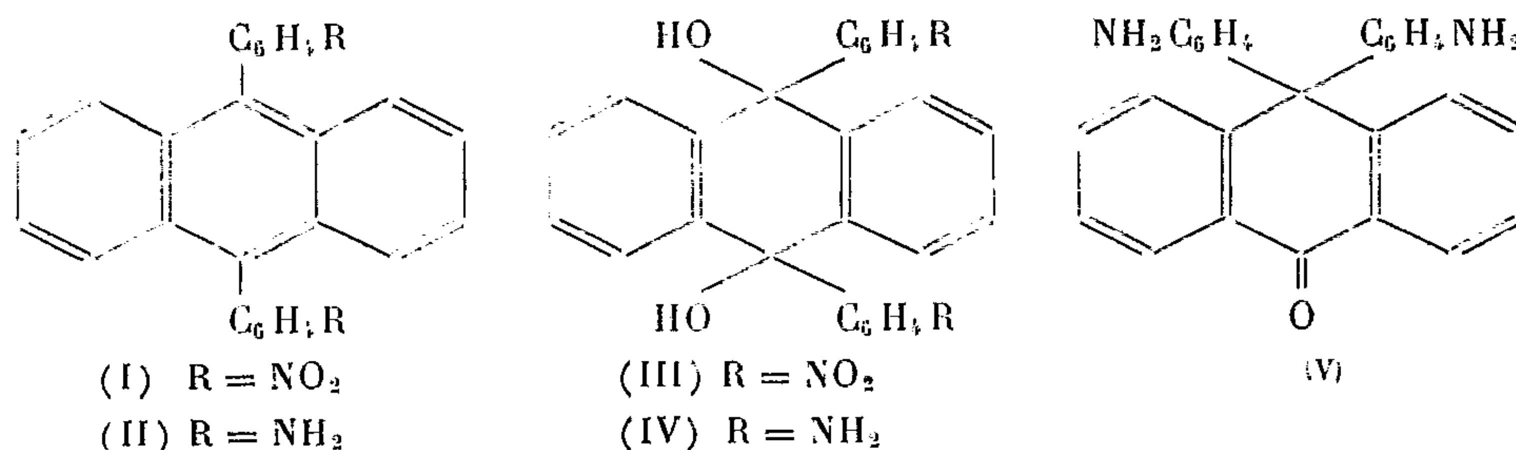
La méthode la plus généralement employée pour préparer les mésodiarylanthracènes qui consiste, on le sait, à réduire les diquinols obtenus par action des arylmagnésiens ou lithiens sur l'anthraquinone, s'avère inutilisable lorsque les aryles à fixer sur la molécule d'anthraquinone sont porteurs de groupements capables de réagir avec les magnésiens ou les lithiens.

Nous avons utilisé un procédé différent basé sur la propriété des sels de diazonium aromatiques de se décomposer en radicaux aryles libres capables de réagir sur des hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le naphta-

(3) Communication au *Colloque de β-Hydroxycarbonylation*, Strasbourg, novembre 1942.

(*) Séance du 24 novembre 1952.

lène (¹). A notre connaissance, aucune réaction de ce type n'avait été décrite avec l'anthracène. Il faut remarquer cependant que Meyer (²) avait constaté que le sulfate de dinitro-2.4 benzène diazonium copule avec l'anthracène, en suspension dans l'acide acétique, pour donner un colorant azoïque qu'il n'avait pu isoler, mais cette réaction, qui ne fait pas intervenir de radicaux libres, ne conduit pas à une arylation de l'anthracène.



Nous avons fait réagir, sur l'anthracène, un diazo très réactif, sous forme de sels pouvant être obtenus sans danger à l'état cristallisé, en l'espèce le naphtalène monosulfonate-1 et le naphtalène disulfonate-1.5 de *p*-nitrophényldiazonium. Ceux-ci fournissent, avec l'anthracène, en suspension dans un mélange d'acide acétique, d'anhydride acétique et d'acétate de sodium anhydre, après 12 h de chauffage à 80°, avec des rendements respectifs de 15 et 20 %, le *bis*[*p*-nitrophényl]-9.10 anthracène, $C_{26}H_{16}O_4N_2$ (I), prismes jaunes (pyridine) F_{inst} 457°.

Le comportement de ce corps vis-à-vis de certains réactifs a été étudié.

Ainsi, par réduction ménagée (chlorure titaneux, amalgame d'aluminium) il est transformé en *bis*[*p*-aminophényl]-9.10 anthracène, $C_{26}H_{20}N_2$ (II), F_{inst} 319°, déjà obtenu d'une autre manière (³). Une réduction plus énergique (fer et acide acétique) provoque le départ des phényles avec régénération d'anthracène.

Une désarylation du dérivé dinitré (I) peut encore être obtenue par oxydation au moyen du permanganate de potassium en solution légèrement alcaline; dans ce cas il y a formation d'anthraquinone.

Cependant, si l'oxydation du même dérivé dinitré (I) est faite par le permanganate de potassium en milieu neutre ou légèrement acide, il n'y a plus départ des aryles mais transformation en le mélange des deux diquinols stéréoisomères correspondants : les *bis*[*p*-nitrophényl]-9.10 dihydroxy-9.10

(¹) E. Bamberger, *Ber.*, 28, 1895, p. 403; M. Gomberg et W. E. Bachmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2339; W. S. M. Grieve et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 112.

(²) *Ber.*, 47, 1914, p. 1754.

(³) *I. G. Farbenindustrie, B. F.*, 619.529, 1927; *Chem. Zentr.*, 1930, I, p. 437.

dihydroanthracènes, $C_{26}H_{18}O_6N_2$ (III), F_{inst} 266 et 335°, mélange dans lequel l'isomère à bas point de fusion (forme supposée *cis*) prédomine.

Vis-à-vis des réducteurs ces deux diquinols se comportent de la manière suivante. L'iodure de potassium acétique les transforme en l'hydrocarbure nitré correspondant, le *bis*[*p*-nitrophényl]-9.10 anthracène (I). Le chlorure titaneux, employé aussi pour transformer les diquinols arylés de l'anthracène en arylanthracènes, produit en plus une réduction des groupes nitrés pour donner le *bis*[*p*-aminophényl]-9.10 anthracène (II). L'amalgame d'aluminium n'attaque que les groupes nitrés des deux diquinols stéréoisomères (III) et permet d'aboutir, sans difficulté, aux deux diquinols aminés stéréoisomères correspondants : les *bis*[*p*-aminophényl]-9.10 dihydroxy-9.10 dihydroanthracènes, $C_{26}H_{22}O_2N_2$ (IV), F_{inst} 286 et 358°.

L'isomère aminé fondant à 286° subit par chauffage modéré en solution dans les acides étendus ainsi que dans les solvants neutres (nitro- ou chlorobenzène) ou basiques (aniline, quinoléine), une inversion de configuration stéréochimique conduisant à l'isomère fondant haut.

Dans les mêmes solvants, un chauffage plus énergique des deux isomères aminés (IV) provoque une migration transannulaire d'un des aryles avec formation de la *bis*[*p*-aminophényl]-9.9 anthrone-10, $C_{26}H_{20}ON_2$ (V), F_{inst} 307°, également obtenue par une autre voie ([3]). Rappelons que cette migration très curieuse avait déjà été constatée par l'un de nous avec les diquinols des *bis*[para-diméthyl, diéthyl et dibenzyl aminophényl]-9.10 anthracènes qui donnaient respectivement les *bis*[para-diméthyl, diéthyl et dibenzyl aminophényl]-9.9 anthrones-10 ([4]). Il se pourrait que cette migration, dont le mécanisme n'est pas encore élucidé, fût spécifique des diquinols méso-arylés dont les aryles sont substitués en para par des groupements libérateurs d'électrons car elle n'a pas lieu, dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec les diquinols du *bis*[*p*-nitrophényl]-9.10 anthracène (III), le radical nitré, attracteur d'électrons, ne favorisant pas la mobilité de l'aryle sur lequel il est fixé.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Aperçu de la structure du bromure de triphénylméthyle.* Note (*) de M. **Jean Landais**, présentée par M. Paul Pascal.

Parmi les méthodes de préparation du bromure de triphénylméthyle, nous avons retenu celle qui consiste à faire agir le brome sur le triphénylméthane fondu, vers 130°C ([1]). Le solide jaune clair obtenu, cristallise

([4]) A. Étienne et J.-Ch. Arcos, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 18, 1951, p. 733.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) H. Mark et W. Noethling, *Z. Krist.*, 65, 1927, p. 435-454.

en plaquettes d'aspect hexagonal, dans le sulfure de carbone. Au microscope polarisant, ces plaquettes sont uniaxes (isotropes suivant la perpendiculaire au plan de la plaquette).

Pour l'étude aux rayons X (CuK_{α}), un tube en verre de Lindeman, très mince, isolait le cristal de l'humidité de l'air, car les cristaux sont très hygroscopiques. La maille élémentaire est caractérisée par : $a = 13{,}85$ Å, $c = 13{,}42$ Å, volume = 2 230 Å^3, masse moléculaire = 323, densité mesurée = 1,416, nombre de molécules par maille : $n = 6$. Les diagrammes de Weissenberg indiquent que les taches *hko* et *hkl* sont présentes à tous les ordres. La symétrie est donc rhomboédrique et le groupe spatial : C^1_{3i}.

Sur la projection de Patterson XOY (*fig.* 1), la présence des maxima très importants, A et A′, symétriques par rapport au centre de la maille, conduit à admettre OA comme seule distance Br-Br en projection horizontale. La répartition des sommets autour des points O et A est sensiblement identique, ceci tient à l'absence d'un nombre très important de taches

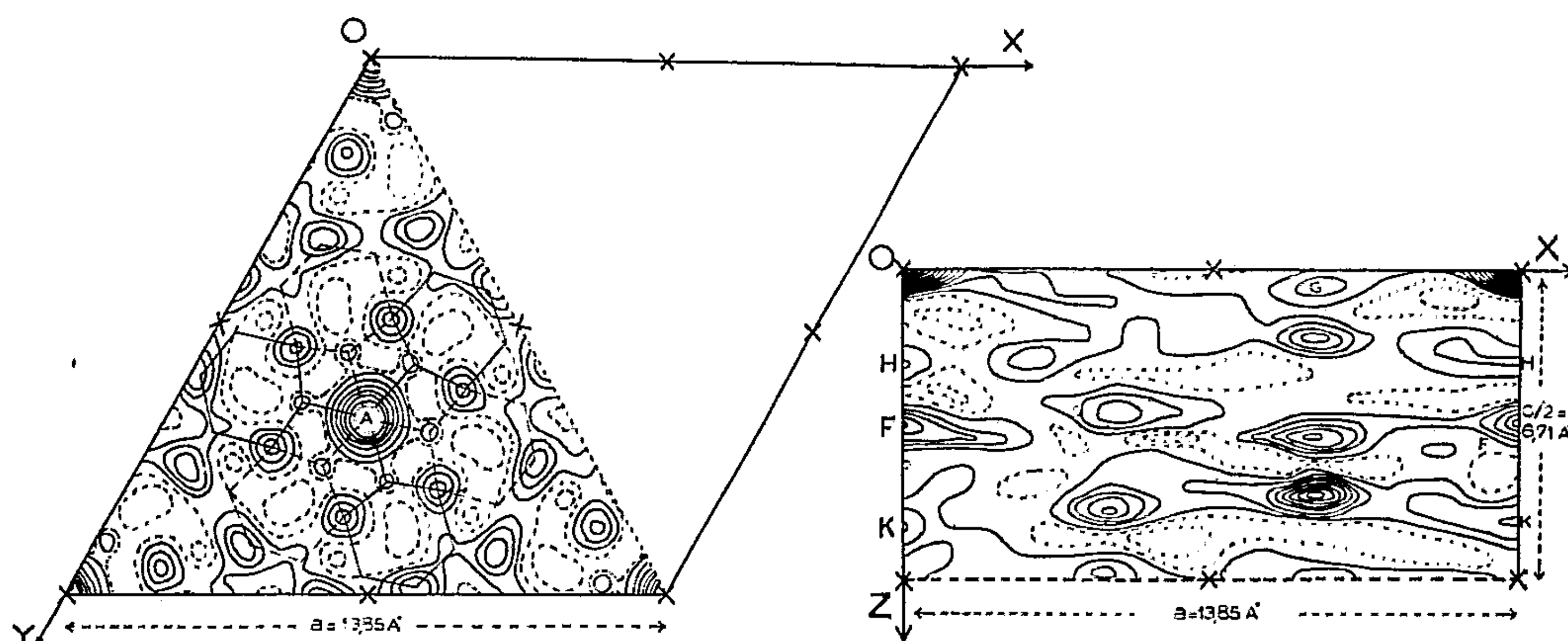


Fig. 1. Fig. 2.

d'indices $h - k = 3n$ sur le cliché *hko*. Les sommets autres que A et A′, relèvent en premier lieu des distances brome-carbone. Donc la répartition des sommets autour de O et de A peut représenter, en vraie grandeur, la projection de deux résidus triphénylméthyles $(C_6H_5)_3C$—. Dans ces conditions, l'encombrement des atomes sur une même verticale conduit à placer les six atomes de brome, par paires, sur les axes ternaires de la maille élémentaire.

Sur la projection de Patterson XOZ (*fig.* 2), le sommet F étant très important, OF peut représenter la distance verticale ($c/4$) des atomes de brome d'une même paire. Les maxima importants sont situés sur des parallèles à OZ d'abscisses : 0, 1/3, 2/3. Parmi ces sommets, nous avons fait l'hypothèse que G représente l'extrémité du vecteur oblique entre

deux atomes de brome situés sur des axes ternaires différents. Ceci place les trois atomes de brome d'une demi-maille aux cotes : $z_1 = 0,125$, $z_2 = 0,235$, $z_3 = 0,515$, des trois axes ternaires, les trois autres s'en déduisant par centre de symétrie.

Ces coordonnées ont été confirmées par le calcul des facteurs de structure effectué à l'aide des graphiques de Bragg et de la machine optique de M. v. Eller (²) et par la reconstitution des projections de Patterson. Les vecteurs OH et OK peuvent être considérés comme représentant les distances brome-carbone central, respectivement dans une même molécule et entre le brome d'une molécule et le carbone central de sa conjuguée.

Cette première étude nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1° la molécule est à symétrie ternaire;

2° *l'atome de brome se trouve fixé sur le carbone central de la molécule*;

3° les valences liant l'atome de carbone central (C_c), d'une part à l'atome de brome (axe ternaire de la molécule) et, d'autre part, aux noyaux aromatiques, formeraient un tétraèdre aplati dans la direction C_c—Br. Par rapport au reste de la molécule, l'atome de brome serait situé de façon que chacun des trois angles identiques : Br—C_c—C (aromatique lié à C_c), serait obtus;

4° la longueur de la liaison C—Br est voisine de 2 Å (mesure de la distance OH sur la projection XOZ). L'incertitude de la bibliographie sur les distances C—Br, covalente : [$d = 1,93$ Å dans CBr_4 (³) et $d = 2,01$ Å (⁴) dans $CBrCl_3$] et ionique : [$d = 2,1$ Å (⁵)], jointe à la faible précision de nos mesures rendent encore délicate une conclusion sur la nature de la liaison C—Br dans le bromure de triphénylméthyle. Néanmoins, celle-ci paraît plus proche de la covalence que de l'électrovalence, dans l'état cristallin;

5° dans le cristal, deux molécules sont tournées de 60° l'une par rapport à l'autre. Elles paraissent *s'associer par paires*, car les atomes de brome sont distants de 3,3 Å seulement. Cette valeur est comprise entre celle de Van der Waals (3,90 Å) et celle de la covalence Br—Br (2,28 Å) dans le gaz Br_2 (⁶).

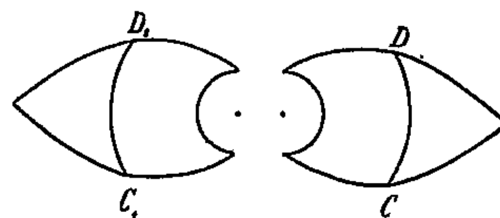
Le complexe bimoléculaire est en position spéciale dans la maille élémentaire. Le centre de symétrie d'un couple de molécules est à l'origine; celui des deux autres sensiblement à $z = 0,36$ et $z = -0,36$. Le plan passant par le carbone central et l'axe C_1—C_4 d'un groupe phényle fait, avec le plan XOZ, un angle dièdre voisin de 7°.

(²) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2333.
(³) LISTER et SUTTON, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 393.
(⁴) CAPRON et DE HEMPTINNE, *Sc. Abstr.*, 40, 1937, p. 207.
(⁵) PAULING, *The nature of the chemical bond*, 1948, p. 347.
(⁶) PAULING, *The nature of the chemical bond*, 1948, p. 165.

GÉOLOGIE. — *Structure des chondres et profondeur de provenance des météorites.* Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Dans cette Note l'auteur essaie de lier la structure des chondres avec le phénomène de la cristallisation rayonnante découvert par B. Popoff[1] et étudié par lui-même[2]. Il indique également quelques possibilités d'applications : détermination de la profondeur des couches, etc.

1. Des deux types structuraux des chondres : radial et en baguette, nous ne considérons que le premier. Les chondres du deuxième type sont, selon toute apparence, recristallisés; seuls les chondres radiaux représentent un phénomène primaire. Ils sont constitués de différents pyroxènes[3]; la structure typique est schématiquement représentée par la figure 1. Un trait caractéristique de ces chondres est la non coïncidence du centre de la cristallisation (centre d'où partent les rayons cristallographiques) avec le centre géométrique de cette formation elliptique ou presque sphérique. Ce trait est



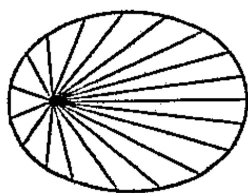


Fig. 1.

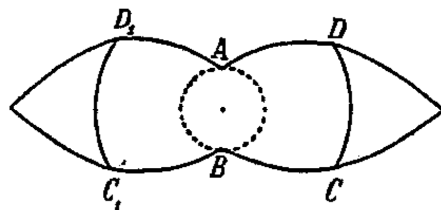


Fig. 2.

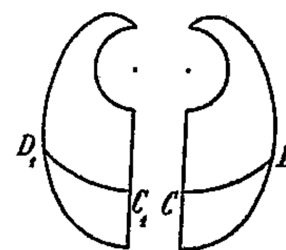


Fig. 3.

resté jusqu'aujourd'hui sans explication et a paru inexplicable du point de vue de la cristallographie classique. Cependant il est très facile de relier ce phénomène à la structure de la bifeuille de Popoff[1], [2]. En effet, chaque bifeuille (*fig.* 2) peut être considérée comme géométriquement déformée et pliée jusqu'à la forme de la figure 3. Étant donné que les points A et B coïncident,

(*) Séance du 1er décembre 1952.

(1) B. Popoff, *Latv. farm. zurn. Riga* 1934. M. Matschinski, *Experientia*, 8, n° 6, 1952, p. 242.

(2) M. Matschinski, *Bull. Soc. Fr. de Min. et Crist.*, 74, nos 4-6, 1951, p. LV; *Experientia*, 8, n° 5, 1952, p. 165; *Bull. Soc. Fr. de Min. et Crist.*, 75, nos 1-3, 1952, p. 161.

(3) M. Matschinski, *Cahiers Géol. de Thoiry*, n° 16, 1953, p. 140.

la structure se présente définitivement sous la forme de la figure 4. Mathématiquement cela s'exprime par $EF = DC + D_1C_1$ pour la cristallisation en deux dimensions et par $\angle$(stéréo) $EF = \angle$(stéréo) $DC + \angle$(stéréo) D_1C_1 pour la cristallisation dans l'espace.

2. On ne doit pas penser que cette explication est purement géométrique. Le phénomène de la bifeuille est déjà étroitement lié avec les constantes physiques : avec les vitesses de cristallisation [*voir* B. Popoff et A. Choubnikoff ([1])] et avec les constantes mécaniques et le régime de la pression au moment de la formation [*voir* M. Matschinski ([4])]. On ne doit pas non plus croire que les formes de la cristallographie curviligne sont des exceptions dans la nature. Au contraire, elles sont beaucoup plus fréquentes que l'on n'imagine habituellement ([3]). Étant donné que ces deux questions, l'explication physique et la fréquence minéralogique, sont déjà considérées ailleurs, nous n'y reviendrons pas. Mais, voici quelques remarques simples sur la géométrie du phénomène.

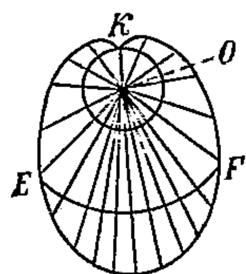
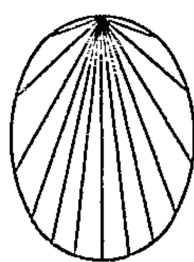


Fig. 4.


Fig. 5.

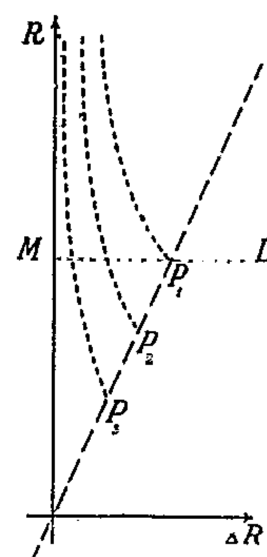


Fig. 6.

Le contour des figures 3 et 4 ne doit pas être obligatoirement brisé. Sous les conditions $\angle H = 90°$ (cas de deux dimensions), et $\angle A = \angle B = O$, on obtient une figure à courbure continue sans coins, ni brisure. Pour le cas de trois dimensions pour avoir une forme sans coins, on a les conditions : $\angle H = 120°$ et $\angle A = \angle B = O$ (*fig.* 1). Enfin, pour le cas où le centre cristallographique coïncide avec l'enveloppe, et de tels cas sont aussi observés dans la nature, l'explication proposée nous amène aux formes de la figure 5. Les conditions géométriques sont évidentes. Le détail est développé dans les publications citées.

3. Cette explication n'est pas seulement d'importance théorique; on peut donner aussi des exemples d'application. Le premier exemple concerne la détermination de la profondeur où la formation des chondres a eu lieu. En

([4]) M. MATSCHINSKI, Résumé dans *Bull. Soc. Chim. Fr. de Min. et Crist.*, 75, nos 4-6, 1952, p. XLVII (texte complet sous-presse).

mesurant le rayon OK (*fig.* 4) et en appliquant la formule exprimant les conditions physiques qui permettent la formation d'un chondre, on trouve facilement les pressions qui ont eu lieu au moment de la naissance de ce chondre, même dans le cas du rayon OK égal à zéro. Étant donné que les chondres non-métalliques ne peuvent se former à une profondeur supérieure à un dixième de R (rayon de la planète), on peut appliquer la formule simple : profondeur $= \Delta R =$ const. P/R^3, où P est la pression mesurée d'après la méthode indiquée. Si le rayon R est connu, le procédé de détermination de ΔR est extrêmement simple. Mais, même dans le cas où ce rayon n'est pas connu, cas de la planète hypothétique (Daly) qui a donnée naissance à des astéroïdes, le procédé considéré est aussi applicable. C'est le deuxième exemple, qui concerne la détermination du rayon de la planète hypothétique. On mesure les valeurs OK qui sont, naturellement, différentes pour les différents chondres et on calcule les valeurs de P correspondantes : P_1, P_2, P_3, etc. R étant inconnu nous avons une série des courbes; on les voit dans la figure 6. La ligne LM (où quelque autre ligne située un peu plus haut) représentera la valeur du rayon cherché.

GÉOLOGIE. — *Découverte d'une faunule de mollusques continentaux pliocènes dans le synclinal des Khelas (Maroc méridional).* Note de M. **Henri Gauthier**, présentée par M. Paul Fallot.

Récemment [1], R. Ambroggi a signalé, dans le Sous, le passage latéral de formations marines pliocènes à des séries continentales attribuées autrefois au Pontien par G. Choubert [2]. Par la suite [3], généralisant ses conclusions, R. Ambroggi proposa le terme de Mio-Pliocène ou mieux encore celui de Néogène continental pour les autres dépôts dits pontiens du versant sud du Haut-Atlas marocain et, en particulier, pour ceux du synclinal des Khelas. Une telle assimilation, basée alors seulement sur une analogie de faciès, fut une heureuse anticipation que vient confirmer la découverte d'une faunule continentale dans le bassin du Bas-Dadès.

Les formations envisagées sont essentiellement des conglomérats, des grès, des grès marneux plus ou moins gypsifères et plus rarement des marnes. D'importantes lentilles de calcaires lacustres y sont interstratifiées dans lesquelles E. Roch [4] a déjà signalé des restes écrasés et indéterminables de bulimes, d'hélices, de physes, de planorbes et de limnées ainsi que des débris végétaux.

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2462.

(2) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 15, 1945, p. 677-764.

(3) *Cong. Géol. Int.*, XIXe session, Alger, 1952, série : Maroc, Livret-guide de l'excursion C 33, fasc. 1, *voir* p. 39-40.

(4) *Notes et Mémoires du Serv. Géol. du Maroc*, n° 51, 1939.

Sur la rive droite et en bordure même de l'oued Imassine, au Nord-Est de Skoura ([5]), on peut relever une belle coupe de la série continentale subhorizontale. Schématiquement, de haut en bas, la succession est :

1. Couronnement peu épais d'un cailloutis grossier, reste d'un ancien niveau quaternaire, à environ 60 m au-dessus de l'oued.	
2. Alternances de grès et de lentilles de conglomérats à éléments assez bien calibrés, roses ou rougeâtres..	20 à 50 m
3. Marnes et calcaires lacustres blancs ou jaunâtres à hélices..............	6 à 7 m
4. Calcaires blancs dont un niveau particulièrement compact renferme en abondance des limnées et plus rarement des planorbes et des hélices....	6 m
5. Ensemble blanc jaunâtre, d'abord marneux puis marno-gréseux, enfin franchement gréseux à la base, coupé de un ou deux bancs calcaires........	10 à 12 m
6. Calcaire gris clair, pisolithique; certaines concrétions atteignent 12 cm de diamètre. Moules externes de tiges et de racines, tubes de larves de phryganes?..	1,5 à 2 m
7. Grès marneux, roses, coupés de marnes blanches avec quelques passées calcaires..	10 à 15 m

La faune, qu'a bien voulu déterminer P. Jodot, comprend : *Planorbis* (*Coretus*) *philippei* Loc., *Helix* (*Cepæa*) *magnini* Loc., *H.* (*Eobania*) n. sp., *Limnæa* (*Stagnicola*) n. sp., *L.* (*Radix*) *jobæ* Tourn. et L., (*Limnæa*) *cirtana* Pall. Toutes les espèces reconnues sont pliocènes; les deux premières ont été trouvées dans le Pliocène inférieur de Bresse, les deux dernières dans celui d'Aïn el Bey près de Constantine. Toutefois, l'âge pliocène des calcaires 3, 4 et 5 n'infirme pas définitivement la présence de Miocène terminal à la base de la série de comblement du synclinal des Khelas dont l'épaisseur est, en d'autres points, notablement plus grande que dans la coupe ci-dessus.

Au pied du Sarrho, sur la rive gauche de l'oued Amou n'Izen ([6]), un haut niveau de blocs et de cailloutis, plus ou moins consolidés en poudingues, s'étale en discordance sur les dépôts primaires, crétacés, éocènes qu'il ravine, ainsi que sur des grès attribués jusqu'ici au Pontien. Ces grès appartiennent au même complexe que les assises de notre coupe, ils sont donc, au moins en partie, pliocènes. Les cailloutis qui les surmontent sont plus récents : je les crois villafranchiens. Il en est de même des cailloutis de Timatraouine que j'avais placés d'abord dans le Pliocène ([7]) et qui ne sont que le prolongement, au delà de l'oued Imiter, des hauts niveaux d'Amou n'Izen. Si, jusqu'à ce qu'on ait précisé l'âge des niveaux de base de la série de remblaiement des « Khelas », on peut conserver le terme de Mio-Pliocène, il ne faut pas oublier que, seul, le Pliocène y est daté.

([5]) *Feuille Dadès au* 200 000e, coordonnées 403,8/72,4.

([6]) *Feuille Dadès au* 200 000e, coordonnées 455,5/81,0.

([7]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1519.

Les niveaux fossilifères se continuent vers le Nord sur environ 500 m, jusqu'au pied du Djebel Tanout où ils sont nettement engagés sous les plis de la sous-zone subatlasique méridionale. En accord avec R. Ambroggi, il faut maintenant qualifier de post-pliocène ou mieux d'antévillafranchienne la phase orogénique autrefois nommée post-pontienne. Il n'est cependant pas exclu qu'un diastrophisme se soit produit entre Miocène et Pliocène mais, jusqu'à ce jour, il n'a pu être mis en évidence dans ce secteur.

GÉOLOGIE. — *Observations sur les niveaux calcaires en relation avec les migmatites dans les Pyrénées-Orientales.* Note de M. **Gérard Guitard**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'étude de la zone migmatisée d'une partie des Pyrénées-Orientales nous a montré la généralité de l'existence de niveaux de cipolins dans la zone supérieure des migmatites. La cartographie des gneiss de Carança situés au Sud de la Têt nous permet de préciser certains de leurs caractères, ainsi que le rôle important joué par les calcaires dans la localisation du front de migmatisation.

Les gneiss de Carança, en concordance sous le Paléozoïque, représentés par la série de Canaveilles (P. Cavet) ([1]), forment un anticlinal hercynien de direction Nord-Ouest-Sud-Est, essentiellement constitué par *des gneiss œillés ou embréchites* ([2]). Cette disposition est conforme au schéma du métamorphisme régional pyrénéen, tel qu'il a été défini par E. Raguin dans une Note fondamentale ([3]) (l'intérieur du massif ne montre pas l'existence de granite d'anatexie).

La bordure Nord de l'anticlinal, broyée dans la vallée de la Têt, est accidentée par des failles de glissement concordantes qui troublent peu l'ordonnance des assises. Elle est de plus agrémentée d'un cortège de granites leucocrates à deux micas, d'allure filonienne et généralement concordants. Formés d'abord par remplacement, puis installés dans des cassures, nous les appellerons avec E. Raguin « *granites tardimigmatiques* », en ce sens que leur mise en place est postérieure à la formation des gneiss. Un grand nombre de veines de pegmatite-aplites leur sont associées, qui paraissent clôturer le cycle. La bordure Sud présente des faciès très monotones (embréchite à passées plus quartzeuse) et les granites précédemment définis ne s'y rencontrent pas. De grands accidents directionnels d'âge pyrénéen la fragmentent.

Au Nord, le front des migmatites, défini par une « embréchitisation » des micaschistes développée progressivement sur quelques dizaines de

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 743-745.

([2]) J. Jung et M. Roques, *Bull. Ser. Carte Géologique France*, n° 235, 50, 1952.

([3]) *Bull. Soc. géol. France*, 8, 1938, p. 11.

mètres, s'arrête pratiquement au niveau de l'horizon calcaire appartenant à la « série de Canaveilles ». Au Sud, les embréchites sont, de même, arrêtées au niveau d'un horizon calcaréodolomitique identique à celui que définit P. Cavet. Là, au contact des embréchites, les calcaires et dolomies sont recristallisés avec développement profus dans les bancs dolomitiques de trémolite, d'actinote et d'albite principalement.

Mais, sous ces calcaires, la partie supérieure des migmatites renferme sur le flanc Nord, des cipolins, alors que les parties profondes ne nous ont jamais montré la présence de niveaux calcaires. Ils sont associés à des septa de micaschistes, avec ou sans quartzites, psammites, amphibolites, formations toujours très métamorphiques. Ils apparaissent en bancs peu épais, discontinus ou en lentilles, sont très marmoréens et constamment leur aspect suggère *un comportement plastique* : fins lits à plissotements très étirés parallèlement à la stratification, lentilles boudinées avec signes d'écoulement compensateurs, brèches d'étirement. Les granites tardimigmatiques développent à leur contact une paragenèse caractérisée principalement par : *wollastonite*, grossulaire-andradite, idocrase, diopside, épidote. Les bancs dolomitiques suscitent, en particulier, la formation de : forstérite, spinelle et minéraux du groupe de la chondrodite, plus rarement de scapolite.

La comparaison des paragenèses, suivant que les niveaux calcaires ou dolomitiques sont en bordure ou inclus dans les gneiss, révèle une différence de comportement : dans le premier cas, les conditions sont celles du « faciès amphibolite »; dans le second, elles sont celles du « faciès cornéenne à pyroxène » (P. Eskola) ([4]). De plus, dans ce dernier cas :

a. la scapolite (40 % marialite) pourrait être l'équivalent de l'albite;

b. la présence constante de chondrodite et de clinohumite paraît traduire l'existence d'une metasomatose fluorée qui est assez particulière aux cipolins des migmatites de la région. [Néanmoins la clinohumite existe en abondance dans l'auréole du granite en massif circonscrit de Mantet-Roja ([5])].

Ici le rôle des granites tardimigmatiques et des pegmatites qui leur sont associées doit être souligné.

P. Cavet ([6]), étudiant le Paléozoïque des Pyrénées-Orientales, a montré que la série de Canaveilles est cambrienne et que ces calcaires se rangent manifestement au niveau des calcaires géorgiens de la Montagne Noire. J. M. Fontboté ([7]) admet aussi l'âge cambrien des niveaux calcaréodolomitiques inférieurs dans le Paléozoïque du versant espagnol.

([4]) *Die Entstehung der Gesteine* (Barth, Correns et Eskola), Springer, Berlin, 1939.

([5]) G. Guitard, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1307-1309.

([6]) *An. Inst. Estud. Gerund*, 1949.

([7]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 858-859.

Les cipolins inclus dans les migmatites sont séparés des calcaires à Archæocyathides par une épaisseur d'embréchite d'environ 300 m. Ils peuvent être considérés comme l'extrême base de la série de Canaveilles. Dès lors, les embréchites situées géométriquement au-dessous de cette série représentant, à l'origine, une puissante formation pélitique de plusieurs milliers de mètres évoquant des conditions de subsidence. Elles sont, dans notre esprit, *l'équivalent des « schistes X » de la Montagne Noire*. Les embréchites seraient un « infracambrien » de caractère géosynclinal suivant la conception de P. Pruvost ([8]).

De plus, il est remarquable de constater que *le développement des embréchites est pratiquement arrêté partout au niveau des horizons calcaréo-dolomitiques cambriens* dont P. Cavet a montré la remarquable continuité.

GÉOLOGIE. — *Sur les limites de l'Infracambrien, spécialement au Maroc.* Note de M. **Pierre Hupé**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les stratigraphes américains ([1]) et européens ([2]) paraissent d'accord pour faire débuter le Cambrien à la base de la « biozone à *Olenellus* ». Au-dessous vient le Système infracambrien défini par P. Pruvost ([2]) et dont la limite inférieure correspond à la discordance subjotnienne, et à ses équivalents. La nécessité d'adopter un vocable unique pour désigner cette dernière période, longue de quelque 100 millions d'années, qui appartient incontestablement déjà au Paléozoïque et avait été confondue avec les séries antécambriennes, n'est pas discutable, mais des observations régionales, telles que celles qui ont été faites au Maroc dans ces dernières années, permettent de se rendre compte de la relativité des limites attribuées à ce Système.

On a pu définir, dans le Cambrien inférieur marocain, huit grandes zones paléontologiques ([3]), caractérisées par des Trilobites parmi lesquels se rencontrent, dans les cinq zones inférieures, des Olenellides typiques. Il s'agit donc bien là de la « biozone à *Olenellus* ». Or, si les huit zones existent dans le Sous, plus au Sud (région de Tiznit), par contre, les deux zones inférieures sont représentées par des calcaires dépourvus de Trilobites, et plus à l'Est (Issafène), ces faciès sans Trilobites absorbent les trois zones inférieures. Autrement dit, dans le seul domaine de l'Anti-Atlas occidental, *la base de la « biozone à Olenellus » peut se situer à des niveaux stratigraphiquement très différents*, et il y a de fortes raisons de penser que la base du Cambrien inférieur n'occupe pas une position plus stable dans les autres parties du monde.

([8]) *Bull. Soc. belge géol.*, 40, 1951, p. 57.

([1]) H. E. Wheeler, *J. Geol.*, 55, n° 3, 1947.

([2]) P. Pruvost, *Bull. Soc. Belge Géol. Paléont. Hydrol.*, 60, fasc. 1, 1951.

([3]) P. Hupé, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 480.

En Amérique du Nord, les zones de Trilobites de la base du Cambrien sont très imparfaitement établies ([4]). Les parallélismes que l'on a pu établir entre les divers niveaux du Cambrien inférieur du Groenland, de Grande-Bretagne, de Scandinavie et de Pologne, sont en grande partie subjectifs. En ce qui concerne le domaine asiatique, dans la mesure où les Protolénides possèdent une valeur chronologique absolue, la présence de *Protolenus* (= *Coreolenus* n. gen) en Corée ([5]), à la base du Cambrien inférieur, semble montrer que le Sinien [représentant asiatique de l'Infracambrien ([2])] monte jusqu'au niveau des zones supérieures (6e ou 7e) du Cambrien inférieur marocain. D'ailleurs, en toute hypothèse, il ne saurait être question d'une « biozone à *Olenellus* » dans tout le domaine ouest-pacifique où les Olenellides sont totalement inconnus.

On peut essayer de lever ces difficultés en modifiant la définition courante du Cambrien inférieur et en considérant cet étage (ou sous-système) comme caractérisé, au moins à sa base, par les Olenellides *ou* les Archæocyathides. Cette dernière définition a le mérite de s'appliquer à l'ensemble du Globe. En ce qui concerne le Maroc, elle permet aussi de réintégrer dans le Cambrien inférieur les zones qui, à Tiznit et dans l'Issafène, sont dépourvues de Trilobites mais contiennent, effectivement, des Archæocyathides. Mais elle n'est pas sans soulever d'autres difficultés.

Dans l'Anti-Atlas occidental, en effet, l'ensemble des huit zones du Cambrien inférieur qui, dans le Sous, totalisent déjà une épaisseur de plus de 1000 m ([6]), surmonte 425 m de calcaires dits supérieurs, dépourvus de Trilobites, mais contenant déjà des Archæocyathides ([6]). Suivant la nouvelle définition adoptée, le Cambrien inférieur atteint donc, dans cette région, l'épaisseur énorme de 1450 m, et l'on peut légitimement se demander si sa base n'est pas l'équivalent de niveaux situés déjà assez bas dans le Beltien américain, que P. Pruvost place dans l'Infracambrien. Il est vrai que le Beltien ne contient pas d'Archæocyathides, mais on peut admettre qu'ils ne s'y sont pas développés par suite de conditions défavorables (par exemple l'existence d'une sédimentation essentiellement détritique, incompatible avec la vie de ces organismes de faciès vaseux, de préférence calcaires). Les caractères paléontologiques des Olenellides marocains plaident également en faveur d'un rattachement du Beltien supérieur au Cambrien inférieur. Le genre *Fallotaspis*, typique des zones inférieures de l'Anti-Atlas, présente en effet des caractères plus primitifs qu'aucun des Olenellides américains et semble donc plus ancien qu'eux.

Les fluctuations de la limite supérieure de l'Infracambrien, que nous venons d'esquisser, se retrouvent certainement à sa limite inférieure. Au Maroc, par exemple, G. Choubert ([6]) admet que la discordance subjotnienne a comme équivalent la limite entre le Précambrien II et le Précambrien III. C'est

---

([4]) F. Rasetti, *Smiths. Misc. Coll.*, 116, n° 5, 1951.

([5]) K. Saito, *Jap. J. Geol. Geogr.*, 11, 1933.

([6]) G. Choubert, *XIXe Congrès géol. intern. Monogr. rég.*, 3e série, fasc. 1, 1952.

admettre pour les orogénèses précambriennes, sans argument chronométrique valable, un synchronisme que les orogénèses ultérieures ne montrent que rarement.

Toutes ces incertitudes font du Système infracambrien un système à part. Sa limite supérieure, la seule dont la définition puisse être paléontologique, correspond, en fait, à l'apparition, dans une région donnée, des premiers ensembles de métazoaires fossilisables, et cette apparition n'est pas forcément synchrone en deux régions, même rapprochées, du globe (*voir* plus haut). Elle ne l'est pas obligatoirement non plus, dans une même région, en ce qui concerne des organismes de type différent, comme le montre au Maroc l'apparition successive et, en gros, suivant l'ordre de la hiérarchie zoologique, des Archæocyathides et des Trilobites. Si l'on accepte une durée de 20 millions d'années pour le Cambrien inférieur, on peut admettre que les premiers Archæocyathides se sont manifestés environ 10 millions d'années avant les Trilobites : ce chiffre, qui nous donne une idée de l'ordre de grandeur des fluctuations dans le temps de la limite supérieure de l'Infracambrien, correspond à peu près à la durée du Pliocène.

GRAVIMÉTRIE. — *Mesures gravimétriques en Nouvelle-Calédonie.*

Note (*) de M[lle] **Yvonne Crenn**, présentée par M. Pierre Lejay.

Les mesures gravimétriques faites en Nouvelle-Calédonie sont basées sur les stations occupées en 1950 par Muckenfuss, du Coast and Geodetic Survey, à l'aide d'un gravimètre Worden :

Base principale : Nouméa.
Latitude : 22°18′10″S; longitude : 166°27′20″E; altitude : 4,75 m.
Valeur de *g* : 978,882 cgs.
Base secondaire : Gomen.
Latitude : 22°41′S; longitude : 164°25′E; altitude : 5,0 m.
Valeur de 978,7885 cgs.

Les mesures ont été faites à l'aide du gravimètre North American AG 71 de l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer, étalonné par M[me] Duclaux sur l'itinéraire Paris-Toulouse. Les résultats obtenus avec cet étalonnage concordent avec ceux de Muckenfuss en Nouvelle-Calédonie à 0,1 mgal près. Le nombre des stations gravimétriques, dont 60 ont également été occupées par Muckenfuss, est de 1800, très inégalement réparties.

Les altitudes sont déterminées de la façon suivante :

Points de nivellement général, pour 200 stations.

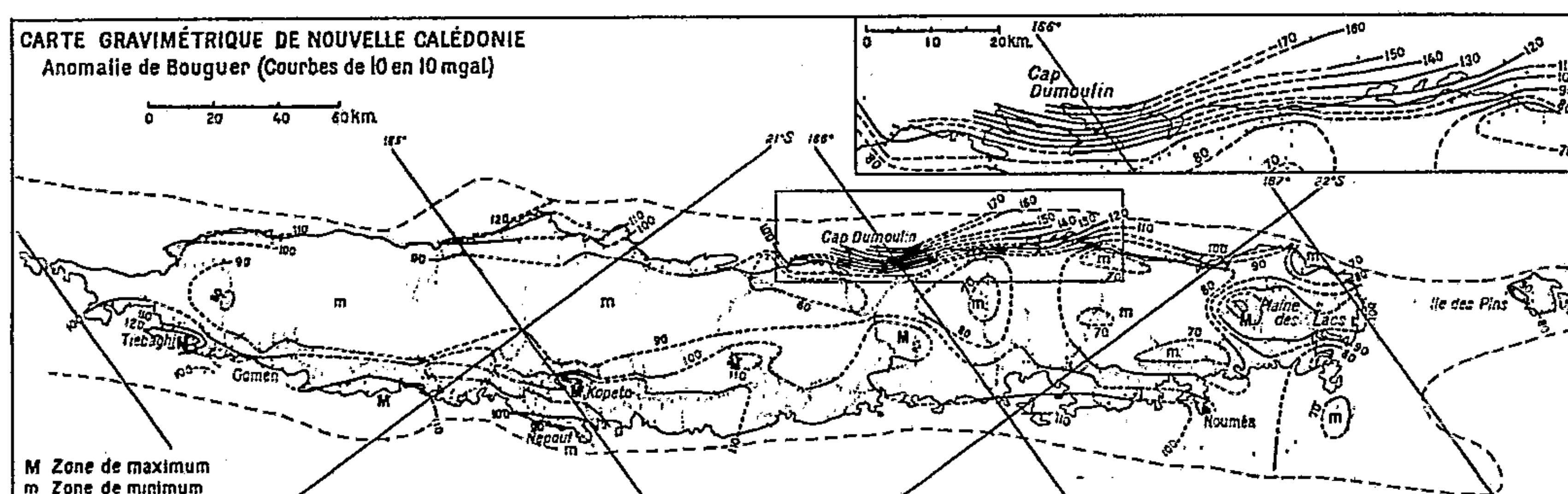
Cheminements pour 700 stations.

Bord de mer ou de lagune pour 200 stations.

(*) Séance du 10 décembre 1952.

Pour les autres stations, nivellement barométrique, en contrôlant les données de l'altimètre aux points géodésiques rencontrés.

Les corrections topographiques ont été évaluées jusqu'à 166 km; l'incertitude des cartes marines peut introduire une erreur de 3 mgals, répartie progressivement entre les stations; l'erreur sur les corrections dues au relief de l'île est en général inférieure à 1 mgal; elle peut dépasser 3 mgals pour 100 stations. La carte représente les anomalies de Bouguer sur le géoïde par rapport aux valeurs normales données par la formule internationale. Toutes les corrections ont été faites en adoptant la densité 2,67.



Le récif corallien entourant la Nouvelle-Calédonie à une distance d'environ 10 km est porté sur la carte; en deçà, les fonds marins ne dépassent pas 100 m, alors qu'ils atteignent en général 2 000 m, 20 km au delà. L'altitude maxima de l'île est de 1600 m. Les courbes sont tracées de 10 en 10 mgals, et l'anomalie, toujours positive, varie de 60 à 170 mgals.

Le minimum central allongé suivant l'axe de l'île et son élargissement au niveau du 22° S, sous la partie la plus montagneuse, indique une compensation isostatique au moins partielle; l'effet de la compensation des montagnes est cependant faible par rapport à celle des fonds marins, comme le montrent les valeurs de l'île des Pins, dont l'altitude moyenne est de 40 m et où l'anomalie est sensiblement la même que sur l'axe de la Nouvelle-Calédonie.

Les caractères dont la compensation isostatique ne peut rendre compte sont :

Un maximum local au plateau de Dogny à 21° 40′ Sud;

Le maximum de 40 mgals de la Plaine des Lacs, au Sud de l'île, centré sur son axe, et entouré de deux dépressions accusées au Sud et au Nord-Est.

Le maximum étroit de 20 mgals de la Tiebaghi, au Nord-Ouest de l'île.

Le maximum étroit du Kopeto, dans une vaste zone positive, bordée d'un minimum vers la mer à Népoui.

Le gradient de g de 10 mgal/km, sur 7 km, dans la région du Cap Dumou-

lin, région où toutes les mesures sont faites au bord de la mer et où l'altitude des montagnes ne dépasse pas 600 m.

Le maximum plus diffus de Dogny mis à part, ces anomalies se trouvent toutes dans des zones où les péridotites sont les seules roches visibles en surface; il semble donc possible de les interpréter par le remplacement en profondeur de roches moins denses par des péridotites. Cette anomalie gravimétrique positive ne peut cependant pas être associée à tous les massifs de péridotite, plusieurs de ceux-ci étudiés en détail ne la présentant pas.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur l'origine des inversions d'aimantation constatées dans les roches d'Auvergne.* Note de M. **Alexandre Roche**, présentée par M. Charles Maurain.

Une série d'observations et d'expériences effectuées sur les roches d'Auvergne conduisent à penser que les aimantations inversées ont pris naissance dans un champ magnétique lui-même inversé et ne sont pas dues à l'action d'un mécanisme inhérent à la nature de la roche.

A la suite des travaux théoriques de L. Néel (1) confirmés par les expériences de T. Nagata (2) on a pu se demander (3) si les inversions du sens de l'aimantation dans les roches n'étaient pas dues à l'action d'un mécanisme inhérent à la nature même de la roche, le champ terrestre ayant gardé un sens constant.

Nous avons effectué des expériences sur quelques unes de nos roches d'Auvergne présentant une aimantation inversée (4) dans le but de tenter la vérification de cette hypothèse.

Nous avons choisi des roches d'âges très différents :

deux échantillons appartenant à la coulée du Mont Coupet (Pliocène supérieur);

deux échantillons appartenant à la coulée de Vernines ouest (Miocène supérieur).

Les résultats suivants ont été obtenus : Par chauffages à températures progressivement croissantes, les roches perdent lentement leur aimantation rémanente à partir de 200-300°. Cette disparition se produit progressivement sans aucune inversion. Il n'y a qu'une seule chute brusque de l'aimantation à la fin de l'opération vers 585° (point de Curie de la magnétite).

---

(1) *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 11 S; *Ann. Géophys.*, **7**, 1951, p. 90.

(2) *Nature* (London), **169**, 1952, p. 704.

(3) L. Néel, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1191.

(4) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1132.

Après disparition totale de l'aimantation, la réaimantation par refroidissement dans le champ terrestre se fait dans le sens du champ et non en sens inverse.

Ces résultats ne sont pas favorables à une explication des inversions d'aimantation de ces roches par le jeu des mécanismes prévus par la théorie de Néel.

D'autre part la mise en action de ces mécanismes est fonction d'une structure particulière des minéraux magnétiques constituant la roche.

Or, l'étude de nos coulées à aimantation inversée nous a toujours montré que l'argile sous-jacente aux coulées et cuite par elles, présente, elle-aussi, une aimantation inversée de même direction.

Voici les valeurs observées :

	Basalte.		Argile.	
	I.	D.	I.	D.
Mont Coupet	— 64°	2° E + 180°	— 64°	17° E + 180°
Pontfarein	— 68	20 + 180	— 68	20 + 180
La Roche Noire	— 49	47 + 180	— 58	58 + 180
Dolaizon	— 60	24 + 180	— 58	45 + 180

Dans deux cas (Mont Coupet, Dolaizon) nous avons pu montrer que les minéraux constituant l'argile avaient été empruntés au substratum archéen et n'étaient pas d'origine volcanique.

Nous avons fait des observations analogues à Gergovie au voisinage des dykes à aimantation inversée du versant est ([5]). Le calcaire marneux stampien cuit au contact des dykes aquitaniens présente comme eux une aimantation de caractère inversé.

Basalte.		Calcaire marneux.	
I.	D.	I.	D.
— 53°	20°E + 180°	— 71°	17°E + 180°

Donc des matériaux d'origine complètement indépendante ont donné une aimantation inversée lorsqu'ils se sont refroidis simultanément dans le même champ magnétique.

Il paraît bien peu probable que tous aient présenté la constitution requise pour que les mécanismes prévus par Néel puissent jouer.

Cet ensemble de faits nous conduit à penser que les inversions d'aimantation que nous avons observées en Auvergne

1° au Stampien supérieur et à l'Aquitanien;

2° au Pontien et à la base du Plaisancien;

([5]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 113.

3° au Villafranchien et à la base du Pléistocène, correspondent bien à des inversions réelles du champ magnétique terrestre ayant agi au moment du refroidissement des roches.

MÉTÉOROLOGIE. — *Analyse hygrophotographique des gouttelettes de pluie et de brouillard.* Note (*) de M. JOSEPH SIVADJIAN, présentée par M. Gustave Ribaud.

Depuis 1895 où Wiesner a décrit, pour la première fois, sa méthode pour l'enregistrement et la mesure des gouttes de pluie, en se servant, pour cela, du papier-filtre saupoudré d'une matière colorante pulvérisée et soluble, comme la rhodamine ([1]), les études sur le nombre et la répartition des gouttelettes de pluie de différentes grosseurs au cours des précipitations atmosphériques se sont multipliées un peu partout; les auteurs ont mis en œuvre, à cet effet, de nouvelles techniques, plus ou moins pratiques, mais dont aucune n'est encore, à l'heure actuelle, en état de donner une entière satisfaction.

Mais la question de la distribution de la grosseur des gouttelettes dans la pluie a acquis, ces dernières années, un intérêt tout particulier, à la suite de l'emploi du Radar pour la localisation des précipitations atmosphériques et pour le radio-guidage à travers le brouillard. L'écho du Radar reçu à partir de ces précipitations est, en effet, extrêmement sensible à la grosseur des gouttelettes ([2]).

Pauthenier et Brun ([3]) ont amélioré la méthode de Wiesner en remplaçant le papier filtre par du papier photographique brillant à grain très fin, sur lequel a été écrasé, par frottement, une poudre fine de bleu de méthylène. Ces mêmes auteurs ([4]) ont remplacé par la suite le papier photographique coloré par une lame de verre sur laquelle on a placé une goutte de liquide non miscible à l'eau, tel que l'huile de paraffine. Mais cette méthode, qui s'inspire de celle de Hausser et Strobl ([5]), est loin de donner un ordre exact du nombre de particules contenues dans 1 cm^3 d'aérosol ([6]), car elle donne une loi de répartition statistique fausse, même pour les brouillards à grosses gouttes et des vitesses relatives assez fortes ([7]).

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *Sitzungsrer. hgl Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl.*, 104, 1895, p. 1397.

([2]) A. C. BEST, *Quart. J. Roy. meteorol. Soc.*, 76, 1950, p. 13; 77, 1951, p. 418.

([3]) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 295.

([4]) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1081.

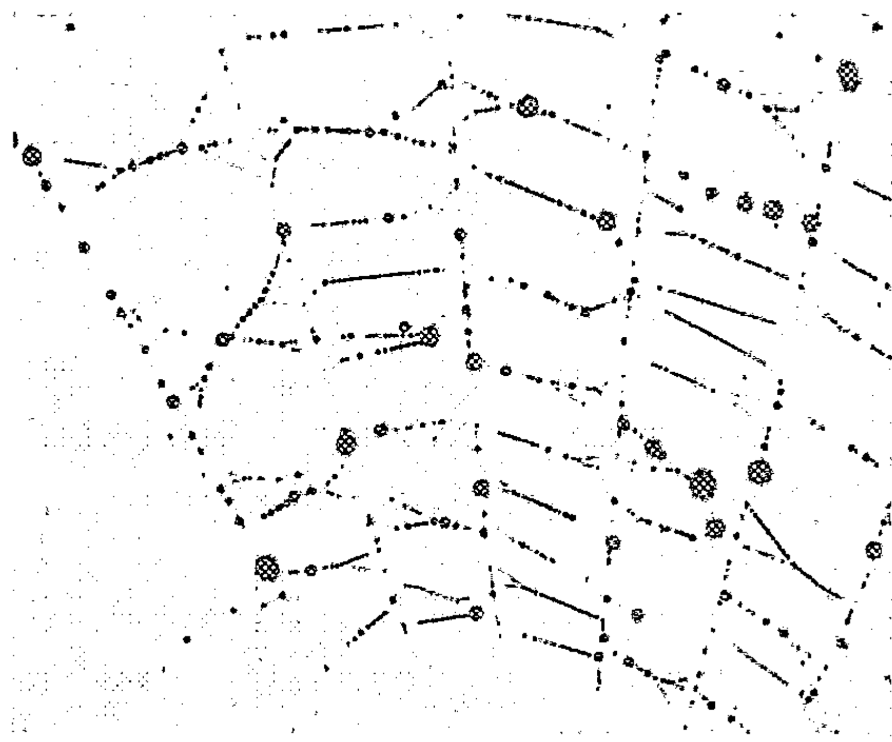
([5]) *Z. techn. Phys.*, 4, 1924, p. 154.

([6]) R. BOUCHER, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1826.

([7]) E. BRUN, L. DEMON et M. VASSEUR, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1518.

Dessens ([8]) a proposé de se servir des fils d'araignées du genre *Aranea*, fils dont le diamètre est de l'ordre du micron, comme moyen de captation mécanique des gouttelettes de brouillard, tandis que Brun, Demon et Vasseur ([7]) ont réalisé, à leur tour, un réseau très serré de fils très fins de plexigum ayant également 1 μ de diamètre et permettant une captation mécanique très bonne.

Cette méthode, qui donne de bons résultats quand il s'agit de l'étude de microbrouillards artificiels ([9]), ne semble pas d'une application pratique pour l'étude des nuages dans la haute atmosphère, où les météorologistes anglais emploient un instrument appelé Aircraft Impactor, qui est constitué essentiellement par une plaque de verre couverte, soit d'une couche uniforme d'huile, soit d'oxyde de magnésium, sur laquelle les gouttelettes forment des cratères ([10]).



Or, nous avons montré, dans une Note antérieure ([11]), que les plaques hygrophotographiques, que nous avions décrites précédemment et qui sont d'un maniement très simple et extrêmement rapide, permettaient l'enregistrement instantané et direct des plus fines gouttelettes aqueuses, à leur point d'impact; on avait ainsi le moyen de suivre la variation de l'aspect de la pluie au cours d'une précipitation et d'en faire l'étude topographique.

En appliquant avec précaution nos plaques hygrophotographiques sur les toiles d'*Aranea* chargées de la rosée matinale ou de gouttelettes de pluie, nous en avons pu obtenir des images grandeur naturelle (voir *figure*)

([8]) *Ann. de Géophys.*, passim. *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 915.

([9]) R. Boucher, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1188.

([10]) R. Fritg, *Quart. J. Roy. meteorol. Soc.*, 77, 1951, p. 441.

([11]) J. Sivadjian, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 647.

sur lesquelles il nous a été possible de mesurer la grosseur des gouttelettes dont les plus fines ont des diamètres variant de 20 à 30 μ.

On sait qu'il existe une différence fondamentale entre les fils qui forment les rayons d'une toile d'*Aranea* et ceux qui en forment la spirale, ces derniers étant enduits d'un produit visqueux, hygroscopique, alors que les premiers en sont dépourvus, différence qui apparaît nettement sur nos hygrophotographies. En effet, la rosée qui se condense sur place ne se dépose pas sur la toile à l'état de gouttelettes, mais y est simplement absorbée par la matière gluante qui forme une suite de chapelets sur les fils transversaux composant la spirale. Aussi, dans les hygrophotographies de la rosée matinale, les rayons de la toile ne sont-ils pas apparents, tandis que la pluie qui arrive au contact du filet, à l'état de gouttelettes, y adhère aussi bien sur les rayons dépourvus de matière gluante que sur la spirale couverte de ce produit visqueux et, ainsi que la figure 1 le montre, l'image hygrophotographique reproduit aussi bien les uns que les autres.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La photosynthèse et le métabolisme des acides organiques chez* Bryophyllum Daigremontianum *Berger.* I. *Les échanges gazeux photosynthétiques en présence d'atmosphères aux tensions d'oxygène échelonnées.* Note de M. **Alexis Moyse**, présentée par M. Raoul Combes.

La photosynthèse, chez les feuilles de *Bryophyllum*, s'effectue, en l'absence de CO_2 externe, aux dépens du CO_2 libéré au cours de la désacidification. Aux tensions élevées d'O_2, cette libération n'est pas masquée par la fixation photosynthétique. En présence de CO_2 externe, et aux basses tensions d'O_2, la valeur du quotient photosynthétique réel est égale à 1, comme chez les autres végétaux.

Les feuilles des Crassulacées fixent l'anhydride carbonique à l'obscurité, vraisemblablement par un processus de carboxylation qui entraîne une acidification de leurs liquides cellulaires. En présence de lumière, la photosynthèse s'accompagne d'une diminution de leur acidité.

Thomas [1], qui a récemment étudié ces phénomènes, a montré de plus, qu'en présence d'air enrichi en CO_2, la chute d'acidité à la lumière se trouve ralentie, voire annulée. J'ai montré d'autre part [2] que la fixation d'oxygène, à l'obscurité, par les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger, est fonction de la teneur en O_2 de l'atmosphère externe, et établi les relations quantitatives entre ces deux termes.

L'objet de la présente Note est d'exposer des résultats d'expériences faites avec des feuilles de la même espèce, et concernant à la fois la photosynthèse et les variations de l'acidité, en présence d'atmosphères riches en CO_2 ou bien

(1) *Symposia of the Society for experimental Biology*, 5, 1951, p. 72-93.
(2) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1656.

dépourvues de ce gaz, et plus ou moins riches en O_2. Les feuilles sont prélevées le matin lorsqu'elles sont riches en acides. Après pesée, elles sont placées par lots de deux dans des enceintes immédiatement remplies par les atmosphères d'azote et d'oxygène de composition convenable, avec ou sans CO_2 :

a. Sans CO_2, avec 0, 1, 2, 5, 21, 50 et 100 % d'O_2;

b. Avec CO_2 (5,7 ± 0,1 %) et 0, 1, 2, 5, 20, 50 et 94,3 ± 0,1 % d'O_2.

Après une certaine durée du séjour à la lumière, les gaz sont extraits et analysés (méthodes de Plantefol). Les expériences ont été répétées cinq fois au moins pour les lots placés dans les atmosphères de compositions extrêmes ou moyennes, deux fois pour les intermédiaires. En raison du petit nombre de feuilles utilisées, une vérification de l'homogénéité des lots a été faite *a posteriori*, à propos de la teneur en eau des feuilles, considérée comme facteur de variabilité individuelle, par le calcul de l'écart type et du coefficient de variabilité.

Le tableau suivant indique les volumes de CO_2 *émis* ou absorbés et d'O_2 émis en millimètre cube par heure et gramme de substance sèche, au cours d'expériences faites à température 19°C, les feuilles étant soumises à un éclairement de 2000 lux, pendant une durée de 9 h ± 20 m. Le quotient photosynthétique brut (Q. P.) est également indiqué. Le volume de CO_2 *émis* est compté négativement dans le calcul du Q. P., qui normalement exprime le rapport en volume de O_2 émis/CO_2 absorbé. Il n'est pas possible de le corriger en fonction des échanges respiratoires, puisque le passage à l'obscurité s'accompagne d'une fixation de CO_2 qui trouble la détermination de ces derniers.

Échanges gazeux photosynthétiques et quotients photosynthétiques bruts.

O_2 % dans l'atmosphère initiale.	*a*. CO_2 initial = 0.			*b*. CO_2 initial 5,7 ± 0,1 %.		
	CO_2 émis.	O_2 émis.	Q. P.	CO_2 absorbé.	O_2 émis.	Q. P
0	5	442	− 88,4	951	940	0,99
1	7	571	− 81,5	1453	1556	1,07
2	6	738	−123	1211	1317	1,08
5	30	703	− 23,4	1249	1360	1,09
21 ou 20	34	553	− 16,3	1279	1112	0,87
50	139	765	− 5,5	906	680	0,75
100 (ou 94,3 ± 0,1 %)	251 (*)	296	− 1,2	598	494	0,82

(*) La concentration finale du CO_2, dans l'atmosphère d'oxygène, est de 0,9 %.

L'éclairement utilisé, quoique faible, est supérieur à celui qui correspond au « point de compensation » (toujours inférieur à 1000 lux) pour lequel photosynthèse et respiration s'équilibrent.

De ces résultats on peut dégager les faits suivants :

a. En l'absence de CO_2, la photosynthèse, établie par l'émission d'O_2, est

accompagnée d'une émission de CO_2 d'autant plus forte que la tension d'O_2 est plus élevée dans l'atmosphère.

Alors qu'habituellement la photosynthèse masque complètement les échanges gazeux respiratoires, son intensité est ici insuffisante pour masquer complètement l'émission de CO_2 qui accompagne la désacidification diurne. Le carbone des acides organiques ne serait donc intégré dans les produits ultimes de la photosynthèse qu'après avoir été libéré, au moins en partie, sous forme de CO_2 au cours d'oxydations. L'émission photosynthétique d'O_2 est plus élevée en présence des teneurs moyennes en O_2 que dans l'azote ou l'oxygène purs, l'excès de ce dernier gaz provoquant notamment une dépression de la photosynthèse.

Le Q. P. brut est négatif, caractéristique qu'il faut rapprocher des quotients respiratoires négatifs obtenus par Thomas à l'obscurité, en présence de CO_2. Il décroit en valeur absolue quand le taux d'O_2 externe s'élève.

b. En présence de CO_2, c'est encore pour les valeurs moyennes du taux d'O_2 dans l'atmosphère que la photosynthèse est la plus intense. La dépression, en présence des tensions d'O_2 élevées, est encore plus forte en ce qui concerne l'émission d'O_2 qu'en ce qui concerne l'absorption de CO_2, autrement dit, la photosynthèse est plus déprimée que ne l'est la carboxylation. Il en résulte une diminution du Q. P. brut.

Enfin, ce n'est qu'aux très basses tensions d'O_2 que le Q. P. brut, très voisin de 1, correspond au Q. P. réel, l'absence d'O_2 supprimant alors les oxydations respiratoires, et l'apport de CO_2 externe entraînant une régression de la désacidification.

Les analyses des acides organiques permettront de préciser ces conclusions.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du froid prolongé sur les mitoses de méristèmes radiculaires*. Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Raoul Combes.

La proportion des mitoses, dans un méristème radiculaire placé à 0°, inférieure au taux normal, se maintient à une certaine valeur quand on prolonge le séjour au froid. La durée de la prophase augmente nettement. Ces modifications sont réversibles par retour à la température ambiante.

Des travaux récents [1] ont montré que le refroidissement à 5° C de méristèmes radiculaires ralentit le rythme des mitoses. Nous avons étudié les effets d'une exposition prolongée au froid de racines de bulbes d'*Allium cepa* développées initialement à 18°. Les pièces sont fixées avant, pendant et après l'exposition à la glacière. Nous effectuons le pointage des 1000

[1] I. Brauer, *Planta*, 38, (1), 1950, p. 91, 118.

ou 1500 noyaux apicaux dans la coupe axiale de chaque méristème. Le tableau ci-joint indique les nombres et les pourcentages de noyaux au repos, en division et à différents stades de la mitose, selon les traitements (six premières colonnes). Normalement, la proportion des mitoses varie peu d'une racine à une autre. Le séjour au froid entraîne une dépression très sensible. Si l'on prolonge l'exposition à 0°, ce pourcentage se maintient autour d'une valeur moyenne (6,7 %) voisine de la moitié de la proportion normale. Des nombres analogues se retrouvent (4,4 %) dans des méristèmes qui s'édifient complètement à 0° au cours d'un séjour de plusieurs semaines ou de plusieurs mois à la glacière. La constance de ces faibles proportions de noyaux en division traduit l'adaptation du méristème aux nouvelles conditions thermiques : elle montre que celui-ci continue à vivre et à fonctionner à 0°.

		Quies.	Mit.	Pro.	Méta.	Ana.	Télo.	Pro.	Méta.	Ana.	Télo
Témoin.	Nombres...	1454	206	140	29	13	24	–	–	–	–
	%........	87,6	12,4	8,4	1,8	0,8	1,4	68	14	6,3	11,7
7 jours à 0°..........		1204	86	69	8	0	9	–	–	–	–
		93,3	6,7	5,3	0,6	0	0,7	80,2	9,3	0	10,5
7 jours à 0° et 2 jours à 18°...............		1080	98	57	16	7	18	–	–	–	–
		91,7	8,3	4,8	1,4	0,6	1,5	58,2	16,3	7,1	18,4
Méristème développé à 0°...............		1372	63	47	7	1	8	–	–	–	–
		95,6	4,4	3,3	0,5	0	0,6	74,6	11,1	1,6	12,7
Méristème développé à 0° puis 1 jour à 18°...		1371	139	70	22	13	34	–	–	–	–
		90,8	9,2	4,6	1,5	0,9	2,2	50,4	15,8	9,3	24,5

L'influence du froid se manifeste également dans la durée des diverses phases de la mitose. Nous avons évalué le pourcentage de celles-ci par rapport au nombre global des divisions dans un apex de racine (quatre dernières colonnes). Les proportions de prophases (80,2 %) sont devenues nettement plus fortes que chez les témoins non traités (68 %). Cette augmentation s'est faite au détriment des métaphases et anaphases relativement plus rares après le séjour à 0° que dans le méristème initial. Donc, pendant que diminue la proportion des mitoses dans le méristème, les images prophasiques deviennent relativement plus fréquentes. La durée relative de la prophase a augmenté. Il est plus difficile de déterminer l'influence du froid sur les métaphases et les anaphases, car les variations de leurs nombres et de leurs proportions sont de même sens : la raréfaction suit la régression générale des mitoses. Les proportions fluctuantes des télophases ne permettent pas non plus d'apprécier l'incidence du séjour à 0° sur leur durée relative. Il faudrait, pour interpréter l'influence du froid sur ces phases, déterminer leur durée absolue, ce que cette étude ne permet

pas. Nos recherches montrent, en tout cas, que les processus de l'individualisation des chromosomes sont ralentis par rapport à la suite de la caryocinèse. De plus, l'augmentation relative des noyaux quiescents prouve que l'interphase est allongée.

Après le réchauffement à 18°, les proportions des mitoses redeviennent identiques à celles des témoins, dans tous les cas. Parallèlement, le taux des prophases par rapport au total des mitoses diminue, les proportions des autres phases se rapprochent également des nombres observés avant l'expérience.

Cette double évolution est inverse de celle que le froid avait entraînée. Elle se manifeste chez les deux catégories de méristèmes, bien que leurs conditions d'édification soient différentes. Elle a lieu chez des racines dont les âges sont variés (quelques jours à plusieurs semaines). La perturbation entraînée par le froid, réparée par retour à 18°, est *complètement réversible.*

La variation de température introduit certainement des modifications multiples : ralentissement de la vitesse des réactions et des échanges, augmentation de l'imbibition, etc. Cependant, aucune malformation n'est apparue dans les racines traitées et le retour à la température de 18° a permis au méristème de retrouver un fonctionnement normal, en qualité et en intensité. Le séjour à 0°, même prolongé, a donc diminué l'activité du méristème, mais ne l'a pas altérée irréversiblement.

MYCOLOGIE. — *Détermination de la polarité sexuelle de trente espèces de Basidiomycètes saprophytes.* Note (*) de Mme **Paule Terra**, présentée par M. Roger Heim.

Sur les trente espèces de Basidiomycètes étudiées, 25 se sont révélées tétrapolaires; la plupart de ces dernières (21) appartiennent aux Agaricales.

Beaucoup de Basidiomycètes ont été déjà étudiés au point de vue sexuel. Mais Yen Hsun Chu, ayant récolté, pour ses recherches sur le mycélium monosperme des Homobasidées (1), un certain nombre d'espèces dont la polarité était encore indéterminée, a bien voulu nous remettre les mycéliums primaires qu'il avait isolés. D'autre part J. Boidin nous a donné quelques sporées de Théléphoracées, mais le plus souvent, pour celles-ci, nous n'avons pu que confirmer la polarité déjà déterminée par d'autres auteurs.

Les mycéliums secondaires des Basidiomycètes que nous avons étudiés étant abondamment pourvus d'anses d'anastomose, nous n'avons fait appel qu'à ce critère pour reconnaître l'apparition de mycélium diploïde dans nos

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) Yen Hsun Chu, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2228.

confrontations. Toutefois nous avons eu quelques difficultés avec les croisements de *Hebeloma truncatum* sensu Lange, car ici le mycélium est très riche en fibres qui sont toujours dépouvues de boucles. Pour *Stereum purpureum* (Pers.), qui fructifie seulement en culture polysperme, l'examen microscopique des croisements a pleinement confirmé les conclusions tirées de l'observation superficielle.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous : nous indiquons d'abord, pour chaque espèce, le nombre total de monospermes dont nous disposions, puis, pour chaque groupe sexuel, le nombre des haplontes.

Les chiffres correspondant à deux groupes compatibles sont réunis par le signe ×.

Cytidia flocculenta (Fr.)	12	7 × 1	3 × 1	IV
Corticium Brinkmanni (Bres.)	15	5 × 10	–	II (*)
Peniophora setigera (D. C.)	12	8 × 4	–	II (**)
Peniophora tenuis (Pat.)	11	5 × 6	–	II?
Phlebia aurantiaca (Sow.)	8	3 × 5	–	II?
Stereum purpureum (Pers.)	9	1 × 2	2 × 2	IV (***)
Stereum Chailletii (Pers.)	9	3 × 2	3 × 1	IV
Poria mucida (Pers.) (*sensu* Bourdot)	12	2 × 4	2 × 4	IV
Irpex fuscoviolaceus (Fr.)	12	4 × 3	1 × 3	IV
Lentinellus ursinus (Fr.)	10	5 × 2	2 × 1	IV
Lentinus degener (Kalchbr.)	8	4 × 4	–	II?
Marasmius androsaceus (L.)	10	3 × 3	2 × 2	IV
» *scorodonius* (Fr.)	9	1 × 3	3 × 2	IV
» *epiphyllus* (Pers.)	10	2 × 3	4 × 1	IV
» *rotula* (Scop.)	9	3 × 1	3 × 2	IV
Crinipellis stipitarius (Fr.)	10	2 × 4	2 × 2	IV
Mycena amicta (Fr.)	13	3 × 7	2 × 1	IV
» *crocata* (Schrad.)	10	6 × 2	2	IV
» *elegans* (Pers.)	10	1 × 1	3 × 5	IV
» *hæmatopus* (Pers.)	10	2 × 3	4 × 1	IV
» *citrinomarginata* (Gill.)	10	3 × 1	5 × 1	IV
» *flavoalba* (Fr.)	10	2 × 4	3 × 1	IV
Clitocybe gigantea (Sow.)	11	4 × 4	2 × 1	IV
Clitocybe dicolor (Pers.)	10	2 × 4	3	IV
Xeromphalina campanella (Batsch)	10	3 × 2	2 × 3	IV
Ripartites tricholoma (A. et S.)	10	2 × 5	3	IV
Hebeloma truncatum (*sensu* Lange)	10	1 × 1	3 × 5	IV
Flammula lenta (Pers.)	10	3 × 2	2 × 3	IV
Galera sphagnorum (Pers.)	9	4 × 2	1 × 2	IV
Psilocybe semilanceata (Fr.)	9	1 × 3	5	IV

(*) R. Biggs a reconnu trois groupes en Amérique : un homothalle, un bipolaire et un tétrapolaire. Nous avons retrouvé le groupe bipolaire en Europe. R. Biggs, *Mycologia*, 29, (6), 1937, p. 686-706.

(**) La polarité a été déjà déterminée par Biggs (*Mycologia*, 30, (1), 1938, p. 64-78).

(***) L'hétérothallie de cette espèce a été démontrée par Kniep (*Verh. Physik. mediz. Ges. Würzburg*, 46, 1920), et sa tétrapolarité par Robak (*Meddelelser fra Veslandets forstlige Försoksstation*, 7, fasc. 25, 1942).

Nous ne nous risquerons pas à affirmer catégoriquement la bipolarité d'espèces non étudiées avant nous, lorsque nous n'avons pu y reconnaître que deux groupes sexuels, la bipolarité pouvant n'être qu'une apparence due au nombre insuffisant des haplontes confrontés.

Par contre, nous pouvons admettre que dans les cas où nous n'avons pu isoler que trois groupes sexuels, il s'agit d'espèces tétrapolaires.

Notre travail confirme la prédominance de la tétrapolarité chez les Agaricales. Par contre, conformément aux résultats des travaux antérieurs, les espèces présumées bipolaires se rencontrent surtout chez les Théléphoracées.

PHYSIQUE DU SOL. — *Mode d'action de certains polyacrylates sur la structure du sol.* Note de MM. **Stéphane Hénin** et **Jacques Desmoras**, présentée par M. Albert Demolon.

De nouveaux produits de synthèse susceptibles d'améliorer la structure du sol sont actuellement offerts à l'Agriculture. Ces substances semblent toutes se rattacher au même type chimique; ce sont des sels d'acides polyacryliques. Leur intérêt est dû à leur efficacité à petite dose. Sous forme de poudre, ils sont assez solubles pour se dissoudre et se fixer sur le sol; ils résistent suffisamment aux actions microbiennes pour qu'un traitement reste efficace pendant plusieurs années.

Nous avons cherché à vérifier leur efficacité sur des sols français à structure instable. Nous avons choisi les horizons A et B d'un limon très battant. Les échantillons de terre séchés à l'air ont été tamisés entre les tamis à mailles de 0,5 et 2 mm. Ces matériaux ont été divisés en plusieurs fractions qui ont été imbibées avec les solutions de produit actif pulvérisées à l'aide d'un vaporisateur; les témoins étaient traités de la même façon avec de l'eau. Dans tous les cas, la quantité d'eau utilisée a été la même, mais les concentrations de produit actif ont varié. Après séchage à l'air, un poids donné de chaque échantillon a été agité dans l'eau pendant 30 mn puis tamisé au tamis à mailles de 0,2 mm. Le poids de particules ainsi recueilli mesure donc la résistance à l'action de l'eau. Les résultats obtenus font apparaître un effet stabilisant considérable qui est maximum pour une addition de 2 ‰ en moyenne des produits protecteurs, le pourcentage de particules stables passant de 6 à 12 % dans les témoins à 70 % dans les terres traitées. Avec des doses de l'ordre de 1/10 000, on obtient un effet marqué, la quantité d'agrégats stables étant doublée ou triplée. A titre de comparaison, une terre recevant 100 t/ha de fumier chaque année pendant 20 ans, voit son pourcentage d'agrégats stables tripler ou quadrupler. Une terre restant trois ans sous luzerne présente une quantité d'agrégats stables deux fois plus grande environ et la quantité triple

pour une terre restée six ans sous trèfle. Il est donc hors de doute que les substances utilisées possèdent une efficacité considérable.

Nous avons montré antérieurement ([1]) que la stabilité de la structure dans le cas des sols de limon, dépend principalement de deux facteurs, la cohésion d'une part, et la mouillabilité d'autre part. Nous avons également montré, que l'influence de la mouillabilité pouvait être mise en évidence en imbibant le sol, préalablement au traitement par l'eau, avec un certain nombre de liquides organiques polaires ou non. Ces traitements ont été effectués pour des terres ayant reçu des doses moyennes de produit actif ainsi que pour une terre de même nature enrichie en matière organique par apport de fumier. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

		% d'agrégats stables (> 0,2 mm).		
			Prétraitement.	
Traitement.	Nature du sol.	Sans prétraitement.	Tétrachlorure de carbone.	Nitrobenzène.
Substance n° 657..	Horizon A	24,3	11,2	17,0
	» B	17,5	4,8	7,0
Substance n° 659..	» A	35,7	18,7	28,3
	» B	31,5	4,3	8,7
Fumure.........	Sol sans fumure	7,3	3,4	5,8
	Sol ayant reçu 120 t/ha/an (20 ans)	23,3	16,9	23,1

On constate que la stabilité des échantillons traités au tétrachlorure et au nitrobenzène est nettement inférieure à la terre non traitée. Au contraire, dans le cas de la terre fumée, outre, que le traitement au tétrachlorure ne diminue que peu la stabilité des agrégats, le traitement au nitrobenzène donne un résultat équivalent aux témoins non traités. On est ainsi amené à conclure que l'effet des substances améliorantes ne doit pas être attribué à une diminution de la mouillabilité, ou du moins pour une faible part seulement. Nous avons alors procédé à des mesures de résistance à l'écrasement et constaté que la cohésion des petites particules de terre était facilement doublée ou triplée par l'addition des substances actives. Or, des travaux antérieurs ([2]) nous ont montré qu'une telle variation était largement susceptible d'expliquer les accroissements de stabilité observés. C'est donc en augmentant la cohésion des particules de terre que les produits étudiés améliorent la stabilité de la structure.

([1]) S. Henin, *Plant and Soil*, 1, 1948, p. 167-178.

([2]) S. Henin, *Étude physico-chimique de la stabilité structurale des terres*, 1 vol., Imprimerie Nationale, Paris, 1938, p. 32-34.

Nous avons également effectué des déterminations de capacité pour l'eau par ressuyage sous vide. Celles-ci se trouvent accrues de l'ordre de 10 à 15 % pour des applications de l'ordre de 2 à 4 pour 10 000 de polyacrylates.

Enfin, nous avons constitué, en délayant les échantillons de terre dans de l'eau et en les recueillant sur un buchner relié à une trompe à vide, des gâteaux de terre très tassés dans lesquels des grains de blé avaient été introduits. La germination a été rapide et presque complète, alors que dans les terres témoins, elle était beaucoup plus lente, la moitié seulement des plantules ayant pu sortir de terre.

En définitive, les produits en question, sont efficaces. Leur mode d'action sur la structure est toutefois différent de celui de l'humus et de ce fait, il serait imprudent de considérer actuellement qu'ils peuvent le remplacer complètement. D'autre part, il faudra établir par une expérimentation prolongée si l'emploi continu de telles substances ne présente pas d'inconvénients. Par contre, le jour où l'on pourra disposer de ces améliorants à des prix moins élevés, ils permettront probablement une remise en état rapide des terres battantes et probablement aussi des sous-sols compacts.

CHIMIE AGRICOLE. — *Action stimulante de l'humus sur le développement et la nutrition minérale des végétaux dans le sol.* Note (*) de MM. **Raymond Chaminade** et **Robert Blanchet**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous avons montré précédemment [1], [2] que l'humate calcique ajouté à un milieu de culture synthétique ou à un sol stimulait l'absorption des éléments minéraux par la plante.

Nous rapportons dans cette Note les résultats d'expériences en vases de végétation, sur des cultures de seigle, dans lesquelles nous avons suivi la nutrition minérale de la plante au cours de son développement en fonction de l'addition au sol d'humate calcique et de fumures minérales.

L'essai a été réalisé sur un sous-sol de limon dépourvu de matière organique. Il comportait deux séries de 30 vases de végétation. La première série ne recevait pas d'humus. Dans la seconde, le sol était additionné de 0,2 % d'humate calcique colloïdal extrait d'un terreau.

A l'intérieur de chaque série, des fumures minérales apportaient au sol 0, 10, 20, 40 et 60 mg de N, P_2O_5, K_2O, par kilogramme de sol. Chaque essai comportait cinq répétitions.

Les plantes ont été récoltées au bout de 40 jours, 63 jours, 100 jours

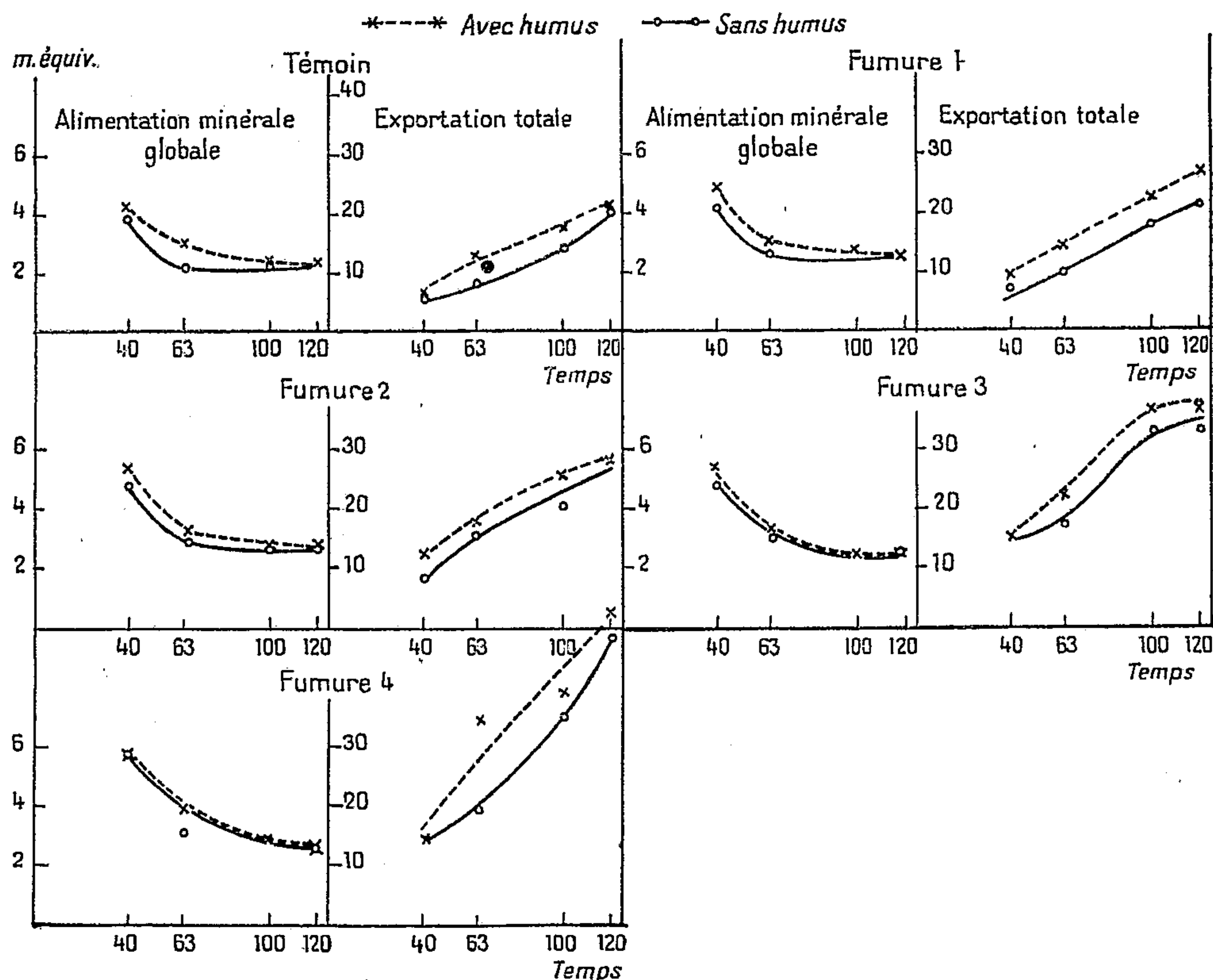
(*) Séance du 22 décembre 1952.

[1] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1486.

[2] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 878.

et en fin de végétation (120 jours). Les échantillons récoltés ont été pesés et analysés (dosages de N, P_2O_5, K_2O, CaO, MgO). Nous désignerons sous le nom d'alimentation minérale globale la somme exprimée en milliéquivalents $N + P_2O_5 + K_2O + CaO + MgO$ pour 1 g de matière sèche.

Les courbes ci-dessous traduisent les résultats obtenus :



Alimentation minérale globale ($N + P_2O_5 + K_2O + CaO + MgO$) en milliéquivalents pour 1 g de matière sèche. Exportations totales en éléments minéraux.

Les résultats permettent d'aboutir aux conclusions suivantes :

1° Sous l'influence de la fumure minérale, les plantes présentent dans la première phase de leur développement une richesse accrue de leur matière sèche en matière minérale. Avec le temps, cette richesse diminue pour aboutir en fin de végétation, à une valeur uniforme indépendante des éléments ajoutés au sol.

2° Les exportations totales d'éléments minéraux par la plante vont continuellement en croissant, ce qui montre que l'alimentation minérale s'est poursuivie jusqu'à la fin de la végétation. Toutefois, entre le 43e jour et le 120e jour, la formation de matière sèche est plus rapide que l'alimentation minérale.

Chez les plantes ayant, par suite de l'apport d'engrais une alimentation

minérale globale accrue, le développement est plus rapide, de telle sorte que la teneur de la matière sèche en matière minérale aboutit en fin de végétation à une valeur uniforme.

3° L'addition d'humus a accru l'alimentation minérale globale et, en conséquence, le rendement, dans le témoin et les fumures 1 et 2.

Pour les fumures plus élevées l'addition d'humus n'accroît pas l'alimentation minérale globale, mais elle se traduit par une augmentation de l'exportation totale d'éléments minéraux par la plante, et par suite, par un rendement plus élevé.

Dans tous les cas, l'humus a élevé la capacité de production du sol, en permettant une croissance plus rapide de la plante.

ÉCONOMIE RURALE. — *Recherche préliminaire sur la marche de la dépression causée par les mauvaises herbes aux céréales, dans ses rapports avec l'époque et le choix des traitements herbicides.* Note de M. **Pierre Chouard**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Une mauvaise herbe (la Moutarde) exerce rapidement sur le Blé, vers la fin du tallage, une dépression du rendement par diminution du nombre des talles fertiles, puis, après la floraison, une autre perte par diminution du poids de grain par épi. Contrairement à un usage qui tend à se répandre, il convient donc de revenir à un désherbage plus précoce, avec de petites doses d'auxines, en employant au besoin, si le temps est pluvieux, les auxines dont l'action n'est pas effacée par la pluie.

L'utilité d'un désherbage précoce des céréales est une donnée classique de l'agronomie. Mais depuis l'introduction des auxines herbicides, on a eu tendance à retarder le désherbage jusqu'à la montaison jugée comme le moment du minimum de sensibilité de la céréale aux auxines, et aussi pour attendre la fin des pluies qui peuvent annuler l'effet herbicide des auxines hydrosolubles.

Surpris, dans des essais aux champs, par la faiblesse des gains de rendement dus à des traitements tardifs à doses normales et d'efficacité herbicide pourtant spectaculaire, j'ai cherché, dans des essais en petites parcelles, à comprendre la cause de ces échecs en analysant la marche de la dépression provoquée par une mauvaise herbe sur une céréale :

Des parcelles de Blé *Fylgia* semées les 18-23 avril (60 grains/m^2) sont salies par un semis simultané de Moutarde blanche (320 pieds/m^2; équivalent d'un champ extrêmement sale) puis désherbées à des dates successives, à la main ou aux diverses auxines, et comparées à des parcelles propres. De plus, sur parcelles de Moutarde seule, on mesure la dose létale minima des diverses auxines aux divers stades de la plante, et l'action de la pluie sur le pouvoir herbicide de ces auxines.

Au 10 mai, le Blé talle non recouvert par la Moutarde; rien ne distingue

encore les talles propres des talles enherbées. Mais, au 24 mai, le Blé est au seuil de la montaison, et la Moutarde en boutons; le Blé sale est partiellement recouvert, ses feuilles sont plus pâles et grêles. Au 11 juin, le Blé est en fin de gonflement; la Moutarde en fleurs. Voici les résultats à la récolte :

		Désherbage aux auxines herbicides (*).						
Non traité.	Désherbé à la main.	S. 400.	S. 800.	A. 300.	A. 600.	E. 200.	E. 600.	
		Blé propre (24 mai-11 juin).						
	–	170	263	224	254	230	253	
92 ± 24 (2σ)	–	(1,13)	(1,30)	(1,11)	(1,06)	(1,01)	(1,15)	Moy. E :
(1,095)	–	192	189	257	223	205	234	230 ± 36
	–	(1,23)	(1,16)	(1,06)	(1,13)	(>1)	(>1)	
		Blé sale (25 mai-11 juin).						
	109 + 42	83	80	84	89	85	113	
52 ± 12 (2σ)	(0,97)	(0,83)	(0,75)	(1,0)	(0,87)	(0,73)	(0,83)	
(0,730)	29 (**)	65	70	63	–	69	69	
	(0,88)	(0,76)	–	–	–	–	(0,81)	

(*) S, sel de soude de l'acide 2.4-Dichlorophénoxyacétique (2.4-D); A, sel d'éthanolamine du 2.4-D; E, ester éthylique du 2.4-D en solution huileuse. Doses exprimées en gr de 2.4-D acide par hectare. Résultats exprimés en nombre d'épis par parcelles de 1 m^2, et (entre parenthèses) en gr de grains par épi : Moyennes de 10, 4 et 3 répétitions, nombres trop petits pour une bonne précision; mais les grosses différences sont statistiquement significatives.

(**) Chaumes mous, d'où forte verse après désherbage à la main.

Remarques et discussion. — 1° Cet essai n'est évidemment que « préliminaire » mais il a une bonne valeur d'orientation.

2° Les doses « normales » d'auxines, même en ester du 2.4-D, n'ont montré sur Blé propre aucun effet toxique ni dépressif, statistiquement mesurable ici, non plus que dans les essais sur blés propres aux champs.

3° Au moment de sa croissance maxima, à l'approche de sa mise à fleurs et durant la fin du tallage du Blé, la Moutarde provoque une dépression qui croît rapidement et se traduit par une réduction du nombre des talles fertiles. Plus tard, à partir de la floraison du Blé, la Moutarde agit encore, mais plutôt en diminuant le poids de grain par épi.

4° Le désherbage aux auxines, s'il est trop tardif, ne peut plus relever le rendement déjà virtuellement diminué. Pourtant, même un peu tardif, il agit encore d'autant mieux que le pouvoir herbicide est plus brutal; à ce titre, seul ici E.400 a été à peu près aussi efficace qu'un désherbage à la main.

5° Dans les séries d'essais complémentaires, j'ai précisé que :

a. la dose létale d'auxine herbicide sur Moutarde est seulement de l'ordre de 100 à 200 g/ha en ester du 2.4-D (le double en sel de soude) quand la plante n'a que trois à cinq feuilles, tandis qu'elle passe à plus de 400 à 500 g/ha en ester (et plus de 1500 en sel de soude) à l'approche de la floraison.

b. Après 30 s à 5 mn au plus (selon les conditions climatiques), la quasi totalité de l'effet herbicide de l'ester est insensible à un lavage même par une pluie diluvienne, tandis que pour conserver de même tout l'effet du sel d'amine, il faut 30 mn à 2 h, et pour le sel de soude, 2 à 6 h.

Conclusion. — Au moment critique de la grande croissance des mauvaises herbes du type Moutarde, tarder de quelques jours pour effectuer le désherbage oblige à subir la plus grande partie de la perte de rendement que peuvent causer ces mauvaises herbes, même si le désherbage tardif est qualitativement spectaculaire; il ne reste plus alors que l'avantage, d'ailleurs appréciable, de préserver le champ d'un réensemencement en mauvaises herbes. Dans l'avenir, il faudra donc s'efforcer de traiter plus tôt, pendant le tallage mais bien avant la montaison de la céréale, quand les mauvaises herbes du type Moutarde sont juste au début de leur croissance. Alors on peut agir avec des doses encore plus petites d'auxines herbicides, loin en dessous du seuil de toxicité pour la céréale. En cas de temps pluvieux, plutôt que différer le traitement aux auxines solubles dans l'eau, on peut se servir des auxines en émulsions huileuses, efficaces alors à doses si petites qu'elles ne sont pas dangereuses.

PHYSIOLOGIE. — *Activité de la phosphatase alcaline dans le nerf des Vertèbres isolé et au repos*. Note (*) de M. **Jacques Gayet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'activité de la phosphatase alcaline a été évaluée sur des suspensions homogènes de nerf sciatique de Grenouille et de Rat. Cette activité, rapportée à l'azote protéique, est faible, et les études ultérieures devraient permettre de la localiser cytochimiquement.

Les études récentes poursuivies au moyen de l'isotope radioactif P 32, d'une part sur le nerf (1), (2), d'autre part sur la fibre nerveuse (3), aboutissent à la conclusion suivant laquelle il apparaît un prélèvement de phosphore dans le milieu extérieur. La distribution de cet élément à l'intérieur du tissu conducteur, uniforme à l'état de repos, peut se graduer sous l'influence d'un excitant, ce dernier effet étant dû, semble-t-il, à un prélèvement sélectif du phosphore par le nerf à partir de la circulation sanguine plutôt qu'à un passage de l'isotope le long du nerf durant l'activité. D'ailleurs, une augmentation semblable dans le prélèvement par l'extré-

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) G. Causey et G. Werner, *Nature*, 165, 1950, p. 21.

(2) A. J. Samuels, L. L. Boyarsky, R. W. Gérard, B. Libet et M. Brust, *Amer. J. Physiol.*, 164, 1951, p. 1.

(3) L. J. Mullins, *Fed. Proc.*, 9, 1950, p. 93.

mité distale d'un nerf sciatique de grenouille, durant l'activité, n'est pas affectée par la section du nerf au niveau de la racine (4).

Il nous apparaît important, dès maintenant, de rechercher s'il existe, dans le nerf périphérique des Vertébrés, une activité de la phosphatase alcaline. Ces premières recherches ne concernent que le nerf isolé, au repos dans l'air ambiant; elles sont entreprises sur le nerf sciatique d'une part, de Grenouille adulte (*Rana esculenta*) élevée l'hiver en aquarium (température de l'eau voisine de + 12° C),d'autre part de Rat blanc mâle adulte (température de l'élevage, + 17° C environ).

Après une légère anesthésie à l'éther, les animaux sont décapités et saignés, le nerf est isolé après dissection (la durée moyenne de cette dissection est de 5 mn) et mis dans une solution tampon à pH 7 (liquide de Chambers) maintenue à + 2° C. Les nerfs soigneusement lavés sont broyés et homogénéisés dans la solution tampon au moyen d'un appareil en verre rodé, du type de celui décrit par Potter, en s'aidant de poudre de verre (5). La suspension tissulaire est amenée à un volume déterminé (5 cm^3 pour huit nerfs de Grenouille ou pour six nerfs de Rat).

L'activité de la phosphatase alcaline est évaluée par la méthode de Fell et Danielli (6) sur une partie aliquote de la suspension tissulaire (0,50 cm^3) ajoutée à un mélange de glycérophosphate de sodium (qualité « purissime ») et de nitrate de calcium, en présence d'un tampon au véronal et de chlorure de magnésium (le volume total du mélange est de 2 cm^3). Le pH est maintenu à 8,6. Le phosphore orthophosphorique libéré après un séjour variable (1 à 3 h) dans un bain thermostatique à + 37° C est dosé par la microméthode colorimétrique de Berenblum et Chain (7) en utilisant l'électrophotomètre de Meunier (écran de 630 mμ). Les quantités trouvées sont rapportées à la teneur en azote protéique du précipité obtenu par l'acide trichloracétique glacé, préalablement délipidé, évaluée par la méthode de Kjeldahl [appareil à distiller de Markham (8) et titrage au moyen de la microburette « Agla » (9)].

Les résultats suivants sont extraits d'une série de déterminations portant sur une cinquantaine de nerfs.

Il est naturellement impossible d'attribuer, dès maintenant, une quelconque signification à cette activité, d'ailleurs très faible, dans les phéno-

(4) R. M. C. Dawson, *Biochem. Soc. Symp.*, n° 8, Cambridge, 1952, p. 93.

(5) W. W. Umbreit, R. H. Burris et J. F. Stauffer, *Manometric Techniques and Tissue Metabolism*, Burgess Publ. C°, Minneapolis, 1949, 1 vol., 227 p.

(6) *Brit. J. Exptl. Path.*, 24, 1943, p. 196.

(7) *Biochem. J.*, 32, 1938, p. 286.

(8) *Biochem. J.*, 36, 1942, p. 790.

(9) *Biochem. J.*, 19, 1925, p. 1111; construite par la Maison Burroughs Wellcome and C° de Londres.

mènes métaboliques du nerf. Une localisation cytochimique, comme on l'a fait pour l'adénosinetriphosphatase ([10]), s'impose tout d'abord. C'est le but actuel de nos recherches.

	Durée d'incubation (en heures).	P ortho. (en γ).	P ortho. d'un témoin sans glycéro-phosphate (en γ).	P ortho. d'un témoin sans suspension tissulaire (en γ).	P ortho. libéré par hydrolyse enzymatique (en γ).	N protéique (en mg).	P libéré par mg de N protéique (en γ).
Grenouille...	0	3,60	–	–	–	0,027	–
	3	15,04	4,16	2,96	7,92	–	292
	0	3,60	–	–	–	0,033	–
	3	17,60	3,36	2,40	11,84	–	357
Rat.........	0	4,80	–	–	–	0,049	–
	1	10,40	6,80	2,64	0,96	–	18
	0	6,64	–	–	–	0,046	–
	3	14	4,80	3,20	6	–	130

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le conditionnement dans l'écorce cérébrale chez l'Homme étudié par la méthode électroencéphalographique*. I. *Formation du conditionnement*. Note (*) de M. **Nicolas A. Popov**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Loomis, Harvey et Hobart ([1]), Jasper et Shagass ([2]), Motokawa, Huzimori ([3]), ([4]), Iwama ([5]) et d'autres ont appliqué l'électroencéphalographie à l'étude du conditionnement chez l'Homme. Cependant, on ne peut dire que la méthode d'étude, ainsi que la théorie du conditionnement soient définies et établies. Avant tout, il est à noter que la question principale, celle de savoir s'il s'agit dans le cas donné d'un véritable conditionnement, n'est pas suffisamment discutée. Il faut prendre en considération les fluctuations de l'oscillogramme avant la stimulation, le caractère polyphasique de la réaction, le déclenchement de la réaction d'arrêt α par des agents différents, etc. La documentation doit être complète (nombre des sujets et des expériences et, avant tout, variation des résultats obtenus).

([10]) R. Libet, *Biol. Bull.*, 93, 1947, p. 219.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *J. of exp. Psychol.*, 19, 1936, p. 249-279.

([2]) *J. of exp. Psychol.*, 28, 1941, p. 373-388.

([3]) *Tohoku Journ. of exp. Med.*, 50, 1949, p. 215-223.

([4]) *Tohoku Journ. of exp. Med.*, 50, 1949, p. 225-233.

([5]) *Tohoku Journ. of exp. Med.*, 52, 1950, p. 53-62.

Notre travail est un essai pour donner une réponse définitive aux questions relatives à la formation, à l'extinction, à la restitution et à la différenciation des réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme. Dans nos expériences, nous avons choisi le son d'une flûte comme stimulus conditionnel et l'éclairement des yeux provoquant la réaction d'arrêt comme stimulus absolu. Nous avons examiné la dérivation occipito-temporale. Le son, même faible, produit souvent l'arrêt α, c'est pourquoi chez tous nos sujets, sauf un (DN), on a commencé les associations son-lumière après l'extinction de la réaction au son. Nous avons utilisé six sujets ayant de bonnes ondes α. Nous n'avons procédé aux essais qu'au cours de bonnes ondes α, les cas contraires n'étaient pas pris en considération. Si le son, inactif à l'égard des ondes α, ou devenu inactif au cours des répétitions, devient capable d'arrêter ces ondes à la suite d'un certain nombre d'associations avec la lumière, on peut dire qu'il s'agit d'un conditionnement véritable.

Pour constater le phénomène, il faut observer ce qui se passe pendant l'action du son, lorsque celui-ci n'est plus suivi par la lumière. Chaque sujet était placé dans une pièce obscure, où il se reposait les yeux ouverts. L'intervalle entre le début du son et l'envoi de la lumière était d'environ 1-1,5 s. Les intervalles entre les expériences étaient de 2-3 mn.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

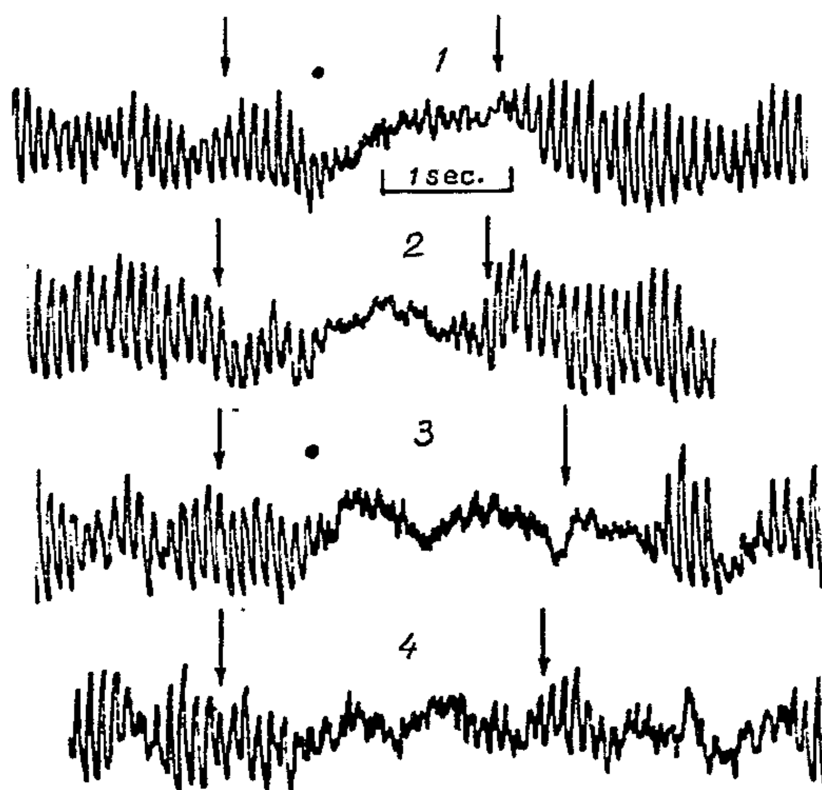
Sujets.	Combinaisons enregistrées.	Épreuves du son isolé $\frac{\text{positive}}{\text{négative}}$.	Répétitions du son avant les combinaisons.	Nombre des combinaisons avant la première épreuve position.
D. J.	42	7/1	16	30
D. N.	129	12/1	0	16
M. R.	169	34/2	22	19
M. V.	152	16/1	8	10
G. E.	43	4/0	36	–

Le fait du conditionnement est donc confirmé. Nous l'avons observé dans 87-94 % des essais (sujets : D. J., D. N., M. R., M. V.).

La réaction au son isolé se produit après une latence variable selon les sujets. On peut distinguer des latences courtes et des latences longues. Les premières, de 0,1-0,25 s prévalent chez le sujet M. V. et sont toujours le cas chez le sujet G. E. et on les observe aussi avec la lumière, et d'une façon générale dans les cas de sursaut (« *startle effect* »). Les secondes, de l'ordre de 0,7-1,05 et davantage (en majorité chez les sujets D. J., D. N., M. R.), peuvent être interprétées facilement selon la conception développée par Popov ([6]) sur le rôle du facteur temps (cyclochronie). Au cours du condi-

([6]) *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 156-158.

tionnement, on donne toujours la lumière après un certain délai, d, et presque aussitôt on obtient la réaction d'arrêt (figure, tracés 1 ou 3).



Deux exemples montrant la formation de réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme. Les flèches indiquent le début et la fin du son. Le point marque le moment de l'éclairement. Le trait représente une seconde. En 1 et 3, l'action du son est renforcée par celle de la lumière. En 2 et 4, le son isolé provoque l'arrêt. Noter que la structure temporelle reproduit à peu près celle des tracés son-lumière. (Latences égales aux délais d, soit 0,8 s en 1 et 2, 0,7 s en 3 et 4.)

On peut admettre que de cette façon, un cycle se forme et se conserve : lorsqu'on fait ensuite agir le son isolé, l'arrêt au son n'est pas immédiat, mais se produit au bout d'un temps à peu près égal au délai d (figure, tracés 2 ou 4). Ce fait remarquable, bien que visible dans la documentation des précédents auteurs, n'avait pas été suffisamment étudié par ceux-ci.

Il semble, par ailleurs, que les différences de latence selon les sujets puissent servir de base pour caractériser des types réactionnels.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Réaction cinétique et bipolarité chez* Blattella germanica. Note (*) de M. **Michel Goustard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La réaction de *Blattella* à la lumière montre que cet Insecte n'est pas nettement orienté par celle-ci ([1]). La Blatte manifeste un comportement cinétique, dont la caractéristique essentielle est une variation de la vitesse, en fonction de la photo-stimulation. Néanmoins, au lieu de croître avec l'intensité, la vitesse décroît. On assiste à un phénomène d'inhibition

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 185.

motrice, phénomène déjà signalé par plusieurs auteurs, tout particulièrement par Viaud [2] chez les Planaires et par Richard [3] chez le Termite *Calotermes flavicollis*.

L'analyse systématique de cette inhibition motrice n'a pas encore été entreprise. L'objet de cette Note est de préciser le phénomène.

Si l'on dépose la Blatte au milieu d'une piste éclairée en l'une de ses extrémités par une lampe dont on peut faire varier l'éclairement au moyen d'un rhéostat, on constate que les vitesses de parcours en sens positif, c'est-à-dire vers la lumière, *décroissent* avec l'augmentation de l'éclairement, tandis que les vitesses en sens négatif *croissent* avec l'éclairement. Si l'on répète ces expériences en lumière parallèle, on assiste au même phénomène. On peut constater enfin que la vitesse de parcours en sens positif décroît proportionnellement au logarithme de l'intensité du stimulus; quant à la vitesse de parcours en sens négatif, elle croît proportionnellement au logarithme de l'intensité lumineuse. Ces phénomènes peuvent être matérialisés par une courbe sigmoïde, qui montre de façon évidente :

1° Que la réaction en sens positif est de type fechnérien, au signe près; et que la réaction en sens négatif est une réaction fechnérienne classique;

2° Que les réactions vers la lumière et à l'opposé de la lumière sont exactement antagonistes.

On peut déduire de ces faits qu'il existe une polarité antéro-postérieure chez la Blatte. La photo-stimulation des récepteurs antérieurs, c'est-à-dire de l'appareil oculo-ocellaire, engendre une inhibition, alors que la stimulation des récepteurs postérieurs, c'est-à-dire de la région dorsale de la Blatte détermine une excitation. Cette hypothèse est vérifiée par l'expérience. On éclaire la piste par une lumière blanche ou par une lumière bleue (la seule qui stimule les photo-récepteurs de l'animal). Si, dans ces deux types d'expériences, on vernit les élytres ou l'appareil oculo-ocellaire, on assiste à une stimulation lorsque les élytres seuls sont fonctionnels; à une inhibition lorsque l'appareil oculo-ocellaire seul est fonctionnel.

D'autre part, on constate une accélération plus marquée pour les phénomènes en sens positif, et beaucoup moins accentuée pour les phénomènes en sens négatif. Ces faits s'accordent avec la théorie fondamentale de Child [4] sur la polarité apico-basale, reprise par Bohn [5] et par Viaud [6]. D'après ces auteurs, en effet, dans ses manifestations sensori-motrices,

---

(2) *Behaviour*, 2, 1950, p. 163-216.
(3) *Ann. Sc. nat. Zool.*, 11e série, 1950
(4) Univ. of Chicago, s. d.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 35, 1940.
(6) *Ann. Psychol.*, 1951, p. 281-291.

l'organisme serait toujours plus sensible à son pôle antérieur qu'à son pôle postérieur.

On peut conclure de ces faits que la réaction cinétique de la Blatte se rapproche des réactions motrices qui se manifestent dans le phototropisme sensu stricto, *au signe près*, et que cette réaction rappelle les réactions galvanotropiques, en ce sens qu'une polarité antéro-postérieure se manifeste dans un cas comme dans l'autre.

ZOOLOGIE. — *Quelques remarques sur le sexe des Pectinacés* (Moll. Lamellibr.). Note de M. **Pierre Lubet**, présentée par M. Maurice Caullery.

On connaît, chez les Lamellibranches, des espèces hermaphrodites, à hermaphrodisme soit successif, soit simultané, et des espèces gonochoriques. Parmi ces dernières, on cite, entre autres (Pelseneer, 1906) *Chlamys varia* L. et *Lima hians* Gm. Mes observations m'ont montré que, contrairement aux apparences, ces deux espèces sont en réalité des hermaphrodites successifs.

Chez *Chlamys varia*, l'examen histologique des gonades, durant la période de maturité sexuelle, montre, soit un ovaire, soit un testicule, jamais d'état mixte. J'ai étudié la sex-ratio (exprimée par le pourcentage de mâles) en fonction de l'âge, lequel se déduit de la taille (Le Taconnoux et Audouin, 1951). Le sexe est déterminé par une biopsie de la gonade.

Le tableau ci-après donne les résultats d'une statistique portant sur des animaux observés pendant la dernière semaine de mai 1951 et provenant de l'Estey de La Hume (Bassin d'Arcachon). D'autres statistiques, très nombreuses, ont porté sur des spécimens récoltés, soit à Arcachon, soit au large de l'Ile d'Oléron et ont donné des résultats concordants.

Il en résulte que la proportion des mâles diminue à peu près régulièrement en fonction de l'âge. Rien ne permettant d'incriminer une mortalité particulièrement précoce des mâles, ces résultats permettent de conclure à l'existence d'un hermaphrodisme successif protandrique, sans qu'il soit encore possible de savoir si le même individu présente une seule ou plusieurs inversions sexuelles.

L'étude de *Lima hians* (Port de Monaco) m'a donné des résultats entièrement superposables. Toutefois j'ai trouvé, chez cette espèce, une très faible proportion (1 %) d'individus, âgés en général de deux à trois ans, présentant simultanément des spermatozoïdes et des ovocytes dans les mêmes acini gonadiques.

Conclusions. — Il existe, par conséquent, dans le groupe des Pectinacés, des hermaphrodites simultanés (*Pecten maximus*, *P. opercularis*) et des hermaphrodites successifs (*Chlamys varia*, *Lima hians*). De toute manière, l'étude statique des gonades est insuffisante pour affirmer la réalité du

gonochorisme chez les Lamellibranches. Le phénomène doit être étudié dans le temps.

Age.	Taille en millimètres.	Nombre de mâles.	Nombre de femelles.	Sex-ratio.
7 à 8 mois	19	18	2	90
	20	35	3	92
	21	24	0	100
	22	31	3	90
	23	36	4	90
	24	37	3	92
	25	39	11	78
	26	25	5	84
1 an	27	39	9	79
	28	36	12	75
	29	30	8	79
	30	18	1	92
	31	18	2	90
	32	18	2	90
	33	24	4	85
	34	26	10	72
	35	26	20	56
	36	24	22	51
	37	26	14	65
	38	39	29	56
2 ans	39	60	58	51
	40	104	107	49
	41	52	58	47
	42	59	83	42
	43	72	92	43
	44	48	74	39
3 ans	45	70	104	40
	46	26	46	36
	47	38	48	43
	48	23	57	29
	49	21	37	36
	50	21	57	23

ZOOLOGIE. — *Les cellules nerveuses de l'Éponge calcaire homocœle* Leucandra jonhstoni *Cart.* Note (*) de Mlle **Odette Tuzet** et M. **Max Pavans de Ceccaty**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons décrit, dans deux Notes récentes ([1]), ([2]) les cellules nerveuses

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1394.

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1541.

des Éponges calcaires Hétérocœles. Nous parlerons ici de ces mêmes cellules chez une Homocœle, *Leucandra johnstoni* Cart.

Leucandra jonhstoni nous montre un réseau complexe de tubes tapissés de choanocytes, dérivés de la cavité atriale de l'Olynthus primitif qui s'est ramifié. Ce réseau est noyé dans une substance mésenchymateuse abondante, particulièrement à la surface de l'Éponge. Le mésenchyme est parcouru par des canaux formés par les pores et par des pseudopores, tapissés de pinacocytes.

Nous avons observé, dans ce mésenchyme, trois types de cellules nerveuses.

Tout d'abord, des cellules nerveuses du type classique qui ont le même aspect que les éléments de ce type observés chez *Sycon raphanus* et *Grantia compressa*. Allongées, triangulaires ou multipolaires, à noyau relativement petit, à corps de Nissl périphériques, ces cellules innervent soit des choanocytes (*fig.* 1), soit des pinacocytes par l'intermédiaire de prolongements fibrillaires très nets. Il faut cependant remarquer que le nombre de ces éléments semble moins élevé que chez *Sycon* et *Grantia* où ils étaient déjà relativement rares. Ici, les neurones paraissent très disséminés dans le mésenchyme.

En relation avec ces neurones, existent des cellules situées à la périphérie ou en bordure de grandes lacunes mésenchymateuses correspondant probablement à de larges pseudopores. Ces cellules, distinctes des pinacocytes, présentent un pôle en rapport avec un neurone du mésenchyme et un autre pôle, d'où part un prolongement saillant dans la lacune ou à la périphérie de l'Éponge (*fig.* 2). Ce prolongement se coude rapidement, puis, après un court trajet récurrent, rejoint la bordure externe du mésenchyme où il se perd.

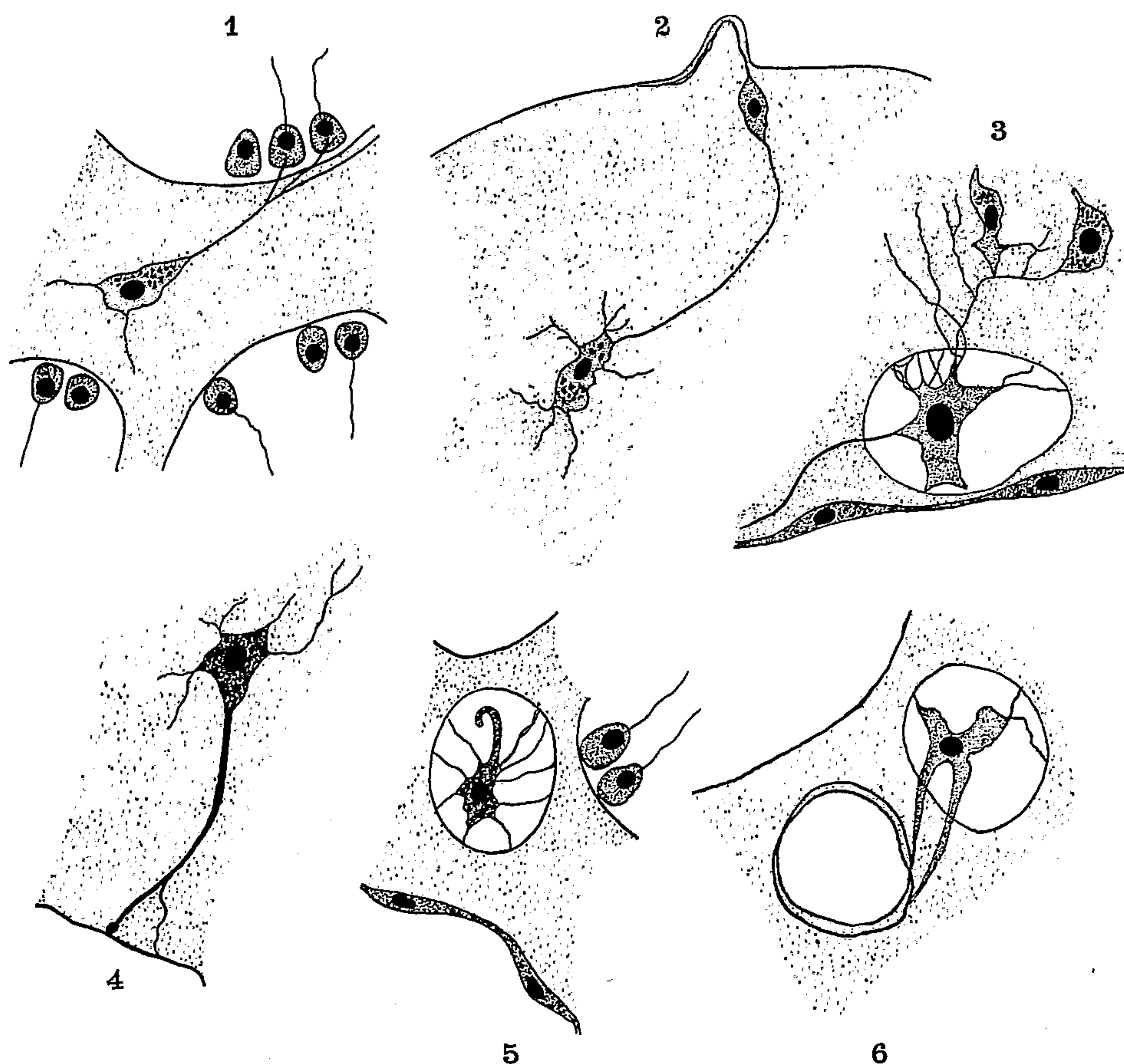
Ces éléments correspondraient, semble-t-il, à une forme particulière des cellules sensitives dont Lendenfeld [3] décrivit un aspect et que nous avons aussi retrouvé chez *Sycon*.

D'autre part, dans les larges zones du mésenchyme, on remarque de très grosses cellules dont le protoplasme fortement chromatophile présente des contours étoilés. Leur taille est bien supérieure à celle des autres cellules du mésenchyme et leur protoplasme montre une grande affinité pour le bleu trypan. La réaction prononcée à l'imprégnation argentique révèle un cytoplasme gris argenté où il n'est plus possible de distinguer de corpuscules. Ces cellules accusent une polarité très nette. Elles présentent, d'une part de nombreux et fins prolongements souvent en rapport avec d'autres cellules du mésenchyme (*fig.* 3), d'autre part un prolongement unique, plus épais et plus long qui, lui aussi, se termine au contact d'autres

(3) *Proc. Linn. Soc. of N. S. Wales*, 9, 1885.

cellules du mésenchyme, de cellules de la paroi ou bien directement contre cette paroi par l'intermédiaire d'un fort granule (*fig.* 4).

Ces cellules sont parfois logées en plein mésenchyme (*fig.* 4), mais, le plus fréquemment, se tiennent au bord ou à l'intérieur d'une grande vacuole d'une lacune mésenchymateuse dont elles peuvent occuper tout le diamètre.



Les nombreux et fins prolongements qui polarisent la cellule d'un côté peuvent alors entrer en relation avec des cellules situées soit à l'extérieur de la lacune (*fig.* 3), soit à l'intérieur même de cette lacune. Le gros filament unique qui polarise la cellule de l'autre côté sort de la lacune pour aboutir, soit à d'autres éléments cellulaires, soit contre la paroi d'une autre lacune abritant une cellule semblable. Il n'est pas rare de voir, à l'intérieur de la cavité qu'elle habite, une de ces cellules présenter un prolongement court et épais terminé en crosse (*fig.* 5). Enfin, certains prolongements peuvent donner d'épaisses fibres entourant, comme d'un anneau, une lacune du mésenchyme (*fig.* 6).

Ces éléments aberrants semblent, ici, moins difficiles à interpréter que ceux que nous avons rencontrés chez *Grantia* et qui, sûrement, s'en rapprochent. C'est la nature très nettement fibrillaire de leurs prolongements et les relations qu'ils ont avec les autres éléments du mésenchyme qui permettent de voir, en eux, des cellules nerveuses d'un type particulier. D'autre part, grâce à leurs caractères propres, il n'y a pas de possibilité de confusion avec d'autres éléments de l'Éponge.

BIOLOGIE. — *Contribution à l'étude des relations de la substance Gomori-positive avec le complexe hypophysaire et la gonadostimulation chez le Canard domestique*. Note (*) de MM. **Ivan Assenmacher** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

Après section du faisceau hypothalamo-hypophysaire, la substance Gomori + ne subsiste qu'en amont de la lésion. Or dans les cas de section haute du faisceau, quand le réseau capillaire sous-tubéral est au contact d'une zone de l'éminence médiane dépourvue de neurosécrétion, les gonades s'atrophient rapidement. Ces observations suggèrent un rapport entre la neurosécrétion Gomori + et le contrôle hypothalamique de la gonadostimulation préhypophysaire.

La coloration de Gomori à l'hématoxyline chromique phloxine permet de mettre en évidence, à travers toute la série des Vertébrés, des grains d'une substance de neurosécrétion, au niveau de l'hypothalamus, du faisceau hypothalamo-hypophysaire et de la pars nervosa de l'hypophyse (Bargmann, 1949, 1951; Hild, 1950, 1951; Ortmann, 1950, 1951; Stutinsky, 1950; Benoît et Assenmacher, 1951; Bodian, 1951; Wingstrand, 1951; Scharrer, 1952; Dawson, 1952; Palay, 1952). La majorité de ces auteurs s'accorde sur l'origine hypothalamique de cette neurosécrétion et sur son « écoulement » le long du faisceau hypothalamo-hypophysaire vers la pars nervosa. Bodian (1951), lui, admet une participation sécrétoire de tout le tractus nerveux hypothalamo-hypophysaire avec une prédominance au niveau des terminaisons des fibres hypothalamo-hypophysaires dans la pars nervosa. Les expériences d'hypophysectomie (Bargmann, Hild, Ortmann, Schiebler, 1950; Stutinsky, 1951; Scharrer, 1952), et de section de la tige infundibulaire (Scharrer et Wittenstein, 1952) prouvent, en tous les cas, l'importance de la neurosécrétion hypothalamique. Dans un autre ordre d'idée, nous avons signalé, chez l'Oiseau, la richesse de la couche superficielle de l'éminence médiane, la « couche des anses nerveuses » en granulations Gomori-positives (Benoît et Assenmacher, 1951). Connaissant l'étroitesse des rapports morphologiques entre ces anses nerveuses dérivées du faisceau hypothalamo-hypophysaire et le réseau

(*) Séance du 10 décembre 1952.

capillaire sous-tubéral, nous nous sommes demandés si cette substance Gomori + ne serait pas en rapport avec l'éventuelle hormone hypothalamique préhypophysostimulante (*cf.* Dawson, 1952, chez la Grenouille).

Nous avons repris cette étude sur le plan expérimental, en observant les répercussions de sections hautes, au niveau de l'éminence médiane, et basses, au niveau de la tige infundibulaire, du faisceau hypothalamo-hypophysaire sur la neurosécrétion Gomori +, en fonction de la gonado-stimulation. Dans une précédente Note, nous avons établi que, seules, les sections hautes du faisceau hypothalamo-hypophysaire entraînent une atrophie des gonades (1). Il était intéressant d'en étudier les conséquences sur le plan de la neurosécrétion.

Nos observations se rapportent à huit canards mâles opérés en pleine activité sexuelle et sacrifiés un mois après (trois sections hautes, deux sections basses, trois témoins). Les coupes sériées de la région hypothalamo-hypophysaire furent colorées alternativement au Bodian et au Gomori. Les résultats sont les suivants :

Les témoins présentent de nombreuses granulations et des mottes Gomori + s'étendant des noyaux hypothalamiques, tout le long du faisceau hypothalamo-hypophysaire, à la pars nervosa, elle-même très riche en substance Gomori +. Au niveau de l'éminence médiane, la zone des anses nerveuses Bodian + est également particulièrement riche en substance Gomori +, finement divisée et orientée de la même façon que les fibres nerveuses. Dans tous les cas de *section du faisceau hypothalamo-hypophysaire*, les noyaux hypothalamiques et la portion proximale du faisceau hypothalamo-hypophysaire sont particulièrement riches en substance Gomori +. Au niveau même de la section, là où le Bodian montre un neurinome cicatriciel, la coloration de Gomori met en évidence de véritables flaques bleues de neurosécrétion qui semblent être dues à la confluence à ce niveau des nombreuses mottes Gomori + descendant le long du faisceau hypothalamo-hypophysaire. En aval de la section, l'absence de fibres nerveuses s'accompagne d'une disparition de substances Gomori +. La pars nervosa, en particulier, en est dépourvue. Ces observations nous semblent concluantes quant au sens de la migration de la substance Gomori + : elle va de haut en bas.

Mais il y a plus. Dans les cas de section haute du faisceau hypothalamo-hypophysaire, le réseau capillaire sous-tubéral est en rapport avec une région de l'éminence médiane totalement dépourvue de substance Gomori +. Par contre, dans les cas de section basse du faisceau, la zone de contact entre le réseau capillaire sous-tubéral et l'éminence médiane, de même que les veines portes, sont situées en amont de la lésion; l'éminence

(1) Benoit et Assenmacher, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1547.

médiane est riche en substance Gomori + à ce niveau. Or, dans le premier cas, les testicules sont totalement régressés, dans le deuxième cas, ils sont pleinement actifs. Si nous arrivions à conclure récemment que l'intégrité du faisceau hypothalamo-hypophysaire entre l'hypothalamus et l'éminence médiane était nécessaire au maintien de l'activité sexuelle, nous pensons pouvoir tirer des observations présentes un argument en faveur d'une relation entre la substance Gomori + sécrétée au niveau de l'hypothalamus et le mécanisme de gonadostimulation préhypophysaire.

Mais de nombreux auteurs admettent que la coloration de Gomori met en évidence les hormones « neurohypophysaires » (ou des présubstances, ou des substances vectrices) qui seraient, en réalité, sécrétées au niveau de l'hypothalamus et stockées, puis distribuées dans la circulation générale au niveau de la pars nervosa (Bargmann, 1951; Hild et Zetler, 1951; Ortmann, 1951; Scharrer, 1952). Dans le cas où la réaction de Gomori mettrait en évidence, comme le suggèrent les images microscopiques, une substance en rapport avec le relais neurohumoral hypothalamo-préhypophysaire, on en viendrait à conclure qu'elle serait caractéristique de tout un ensemble de substances hormonales sécrétées au niveau de l'hypothalamus et destinées à tout le complexe hypophysaire.

BIOLOGIE. — *Note préliminaire concernant les excitations cérébrales à l'aide du Radar.* Note de MM. **André Manceaux**, **Maurice Jorda**, **André Vérain** et **Jean Lacrotte**, présentée par M. Léon Binet.

Poursuivant sur le diencéphale l'expérimentation que certains d'entre nous avaient abordée par l'étude du sommeil et par une synthèse pathogénique du syndrome malin, nous nous sommes heurtés, dès que nous avons voulu utiliser des méthodes d'excitation des noyaux végétatifs mésencéphalo-diencéphaliques, selon les techniques de R. Hess et de Gastaut, à la double difficulté suivante :

1° Les réponses provoquées par des courants électriques à basse tension ne sont pas instantanées;

2° Le comportement d'un animal contrôlé par des fils qui le relient aux bornes de la source, peut toujours être sujet à discussion.

En effet, si l'on peut provoquer une crise de type comitial par les excitations du noyau amygdalien, comme l'a fait Gastaut, l'étude du comportement conscient de l'animal dans ce cas n'est pas à envisager, la dissolution de la conscience étant obtenue dès le passage du courant. Mais dès que l'on provoque des décharges affectives, telles que la sham-rage ou l'état dépressif, l'étude du comportement de l'animal est plus délicate à

interpréter étant donné les nombreuses causes d'erreur que créent les fils, si ténus soient-ils, qui relient le chat au générateur.

C'est ce dernier obstacle que nous avons essayé de lever en utilisant les ondes du radar. En effet, la différence depotentiel entre les deux extrémités d'une antenne de même longueur que l'onde du radar, atteint un voltage suffisant pour servir d'excitation cérébrale.

Le contrôle de notre hypothèse a été effectué à bord d'un navire de la marine de guerre grâce au Commandant Ruel et de l'officier spécialiste radar, l'E. de V. Guimant.

Une aiguille métallique isolée dans sa partie inférieure a été placée, grâce à l'appareil de Horsley-clarke, dans la région diencéphalique postérolatérale d'un chat. Nous ne donnons pas le territoire exact dans lequel se trouvait l'extrémité inférieure de l'aiguille, sa localisation n'ayant pas été le but de notre expérience. L'aiguille a été scellée à son émergence de la boîte cranienne et sectionnée exactement à 10 cm au-dessus de celle-ci. L'animal, une fois réveillé de l'anesthésie, a été placé devant le faisceau de radar émettant sur une longueur d'onde de 10 cm; 4 à 5 s après le début de l'exposition, le chat présenta des contractions thoraciques violentes provoquant la toux, contractions immédiatement suivies d'une polypnée superficielle.

La toux et la polypnée cessaient dès que l'animal était retiré du faisceau du radar; elles recommencaient dès qu'on le représentait à nouveau devant celui-ci.

Il est vraisemblable de penser que si la tige au lieu d'avoir eu la taille de la longueur d'onde de l'émetteur n'en avait eu que le quart, nous aurions obtenu une excitation plus énergique et, partant, des manifestations cliniques plus démonstratives.

De retour au laboratoire, nous avons pratiqué la contre-expérience à l'aide d'une électrode dorsale et d'une électrode placée au niveau de la tige : le chat a présenté les mêmes phénomènes avec une tension d'une vingtaine de volts.

Cette première expérience nous a montré que conformément à ce que nous pensions, un faisceau de radar est susceptible d'agir à distance sur une électrode préalablement placée dans une région déterminée du cerveau; elle nous permet, en outre, de placer l'animal dans des conditions meilleures d'observation, le libérant ainsi de tous les facteurs extérieurs qui peuvent gêner son comportement.

Nous espérons dans un temps prochain pouvoir utiliser différentes antennes avec un poste à longueur d'onde variable permettant d'exciter à volonté le point choisi.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture d'organes embryonnaires en milieu synthétique.* Note (*) de M. **Étienne Wolff**, M[lles] **Katy Haffen**, **Madeleine Kieny** et M[me] **Étienne Wolff**, transmise par M. Maurice Caullery.

La culture d'organes embryonnaires a été réalisée sur des milieux synthétiques composés de sels minéraux, de glucides et d'acides aminés, sans adjonction d'extrait embryonnaire ni de polypeptides. Les acides aminés, assimilés par les explants, sont utilisés pour la croissance et la différenciation. Ces résultats ont été vérifiés, dans le cas des gonades, de la syrinx et du tibia par des techniques morphologiques, pondérales et microchimiques.

Le milieu que nous avons utilisé (¹) pour cultiver de nombreux organes embryonnaires comporte : 1° un substratum constitué par de la gélose et un liquide physiologique; 2° un apport de substances nutritives, glucose et extrait d'embryon de poulet.

On peut, en repartant du substratum qui assure une survie notable aux organes, faire varier à volonté les constituants nutritifs, glucides et protides. Nous nous sommes demandé, en premier lieu, si l'on pouvait remplacer l'extrait d'embryon par un mélange approprié d'acides aminés, la teneur du milieu en glucose restant inchangée. Ainsi serait réalisé un milieu synthétique de composition parfaitement définie.

On sait que de nombreux auteurs ont cherché vainement à atteindre ce résultat en expérimentant sur des cultures *histiotypiques*. Ils n'ont obtenu que la survie prolongée et la migration, mais non la prolifération des cellules mises en culture sur de tels milieux. En est-il de même des cultures *organotypiques*?

Nous disposons de plusieurs critères pour apprécier l'efficacité des milieux sur les organes explantés, pour savoir s'ils assurent la différenciation et la croissance. La différenciation est attestée par l'aspect morphologique et histologique des organes, la croissance a pour tests la présence de mitoses et l'augmentation du poids des organes. Dans les cas où la petitesse ou bien la fragilité des organes exclut une pesée directe, nous nous sommes adressés à une ultra-microméthode de dosage de l'Azote total, dérivée de la méthode de Kjeldahl (²). Cette technique constitue une méthode pondérale indirecte, utilisable pour de très petits organes.

Nos expériences ont porté sur trois catégories d'ébauches : des tibias d'embryons de poulet de 7 jours, des gonades d'embryons de poulet et

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(¹) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1396; *J. Exp. Zool.*, **119**, 1952, p. 381-404.

(²) R. Vendrely, *Bioch. et Bioph. Acta*, **1**, 1947, p. 95.

de canard de 7 à 9 jours, des syrinx de ces mêmes embryons, explantées au même âge.

Nous avons utilisé plusieurs mélanges d'acides aminés, en particulier celui de Bergmann [3] et une solution comprenant 21 acides aminés, dans lesquels sont représentés la plupart des acides aminés entrant dans la composition des mélanges de Rose [4], Fischer [5], Morgan, Morton et Parker [6], White [7] et Waymouth [8]. Nous avons obtenu la différenciation et la croissance des trois types d'organes, sur l'un ou l'autre de ces milieux, employés, suivant les cas, à différentes concentrations. Des substances adjuvantes, de composition chimique connue, ont été, dans quelques cas, ajoutées au milieu.

1° Les *tibias*, prélevés sous la forme d'ébauches cartilagineuses, continuent leur morphogénèse en milieu synthétique. Leurs épiphyses se façonnent normalement et acquièrent leurs facettes articulaires. La diaphyse s'allonge notablement. Après 7 jours de culture, l'accroissement de longueur est de 30 %, l'augmentation de poids est de 35 %.

2° Les *gonades de poulet et de canard*, prélevées après le stade de la différenciation sexuelle, continuent leur développement en milieu synthétique. Prélevées avant ce stade, elles se différencient suivant des modalités diverses, leur différenciation sexuelle est parfois atypique. Leur croissance est attestée par les nombreuses mitoses qu'on rencontre après 5 jours de culture dans les cellules somatiques et germinales, et par une augmentation de l'azote total de 13 à 26 %.

3° Les *syrinx de canard et de poulet*, explantées après le début de la différenciation des cartilages, continuent leur développement. Les premiers cartilages formés s'accroissent, de nouveaux arcs cartilagineux s'adjoignent aux premiers. Si les syrinx sont explantées avant la différenciation des cartilages, les premiers anneaux cartilagineux se forment chez le Poulet comme chez le Canard. La croissance des syrinx est attestée par les nombreuses mitoses qu'on trouve, après 3 à 6 jours de culture, dans l'épithélium comme dans le tissu cartilagineux et par les résultats des dosages de l'azote total.

Ces résultats permettent de conclure que des organes embryonnaires, de structure et d'origine très différentes, sont capables d'assimiler les acides aminés qui entrent dans la composition d'un milieu synthétique ne comportant que des substances chimiquement définies. On remarquera

---

(3) M. BERGMANN et O. NIEMANN, *J. Biol. Chem.*, 115, 1936, p. 77.
(4) *Physiol. Rev.*, 18, 1938, p. 109-136.
(5) *Acta Physiol. Scand.*, 2, 1941, p. 143-188.
(6) *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 73, 1950, p. 1-8.
(7) *Growth*, 10, 1937, p. 231-289.
(8) D'après les données qui nous ont été communiquées par Miss Waymouth.

que certains mélanges d'acides aminés, comme celui de Bergmann, entretiennent la croissance des organes embryonnaires, bien qu'ils ne contiennent pas tous les acides aminés indispensables à la croissance postnatale de l'organisme.

Comment expliquer, d'autre part, que l'organe utilise pour sa croissance les acides aminés d'un milieu synthétique, alors que les cellules isolées dans de tels milieux paraissent incapables de se multiplier ? Nous nous bornons à poser le problème, en faisant remarquer que l'organe explanté apporte avec lui un certain capital de substances, qui servent peut-être de catalyseurs de l'assimilation.

La technique et les résultats qui viennent d'être sommairement exposés offrent un moyen de déterminer les besoins nutritifs des différents organes en culture.

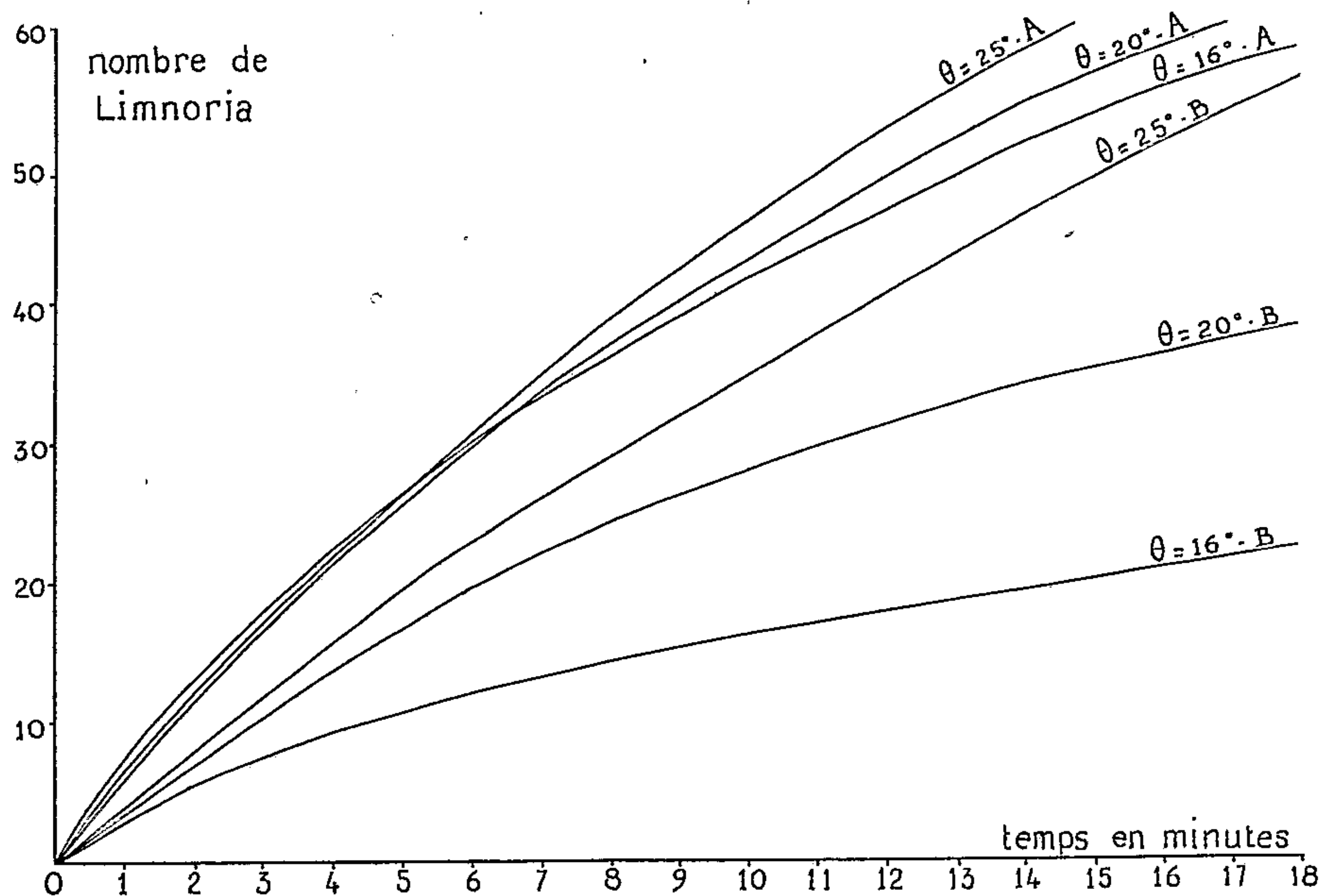
BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de la température lors de la fixation de* Limnoria lignorum *Rathke sur le bois.* Note de M. **André Bourdillon**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente, j'ai pu, par comparaison des rythmes de fixation de *Modiolaria* sur des Ascidies et sur des supports inertes, dégager l'équation des courbes expérimentales obtenues et évaluer le tropisme des *Modiolaria* pour les Ascidies. J'ai appliqué ici une méthode analogue pour déterminer et mesurer l'influence des facteurs entrant en jeu lors de la fixation sur le bois du crustacé xylophile *Limnoria lignorum* Rathke (*Isopoda*).

Les expériences sont ainsi conduites : deux cylindres, soit de bois à surface lisse, soit de verre, de 2,5 cm de diamètre sont disposés dans des cristallisoirs de 14 cm de diamètre. La hauteur d'eau dans ces cristallisoirs est faible (1,5 cm), pour que seules des considérations de surface entrent en jeu. Le nombre de *Limnoria* en expérience est toujours de 100. L'éclairement est d'environ 500 lx. Dans ces conditions, j'ai procédé à des séries d'expériences de deux ordres. D'une part, les lots de 100 *Limnoria* sont mis en présence des cylindres de bois. Le nombre de *Limnoria* qui se fixent sur le bois, en fonction du temps, est noté. D'autre part, les *Limnoria*, placées en expérience avec les cylindres de verre, les rencontrent au cours de leurs déplacements. Elles sont alors aussitôt prélevées avec une pipette et éliminées de l'expérience. Le nombre de ces *Limnoria* éliminées est noté en fonction du temps. Dans les deux cas, les résultats sont traduits sur un graphique : en abscisse le temps, en ordonnée le nombre de *Limnoria* fixées ou éliminées. Il est possible de tracer les courbes correspondantes. Ce sont des courbes exponentielles dont j'ai donné l'équation dans une Note précédente.

Comme la vitesse moyenne de déplacement des *Limnoria* varie d'un lot

à l'autre (quoique relativement peu), il est nécessaire de tester plusieurs fois le même lot, pour avoir des résultats comparables. Il a donc fallu, avant tout, déterminer le nombre et la durée des tests successifs qu'un lot de *Limnoria* est, en moyenne, capable de supporter, sans que la fatigue, c'est-à-dire la diminution de la vitesse moyenne de déplacement n'apparaisse. J'ai ainsi constaté que quatre tests successifs de 15 m chacun (temps approximatif pour que 50 % environ des *Limnoria* soient fixées), séparés par des intervalles de 5 m, donnent des résultats comparables. Pour chaque lot, sur ces quatre tests, deux sont des tests en présence des cylindres de bois, et deux en présence des cylindres de verre.



Il y a donc, pour chaque lot, deux courbes comparables, l'une représentative du rythme de fixation sur le bois, l'autre du rythme de fixation sur un support pour lequel les *Limnoria* n'auraient aucun tropisme, mais sur lequel elles se fixeraient au premier contact. La deuxième courbe et les tests correspondants seront la courbe et les tests A, la première courbe et les tests correspondants seront la courbe et les tests B.

Ces expériences, de quatre tests chacune, ont été faites à diverses températures. Dans tous les cas, la courbe A est au-dessus de la courbe B. Donc d'une part, on peut dire qu'il n'y a pas de tropisme de la part des *Limnoria* pour le bois; d'autre part, elles ne se fixent pas toutes automatiquement sur le bois au premier contact. Certaines en repartent. Il y a seulement fixation préférentielle. J'ai cherché à définir un coefficient rendant compte de cette préférence.

A un moment donné, pour un certain nombre de *Limnoria* arrivant sur le bois, soit F la proportion de celles qui se fixent et I-F la proportion de celles qui quittent le bois après s'y être arrêtées. Ce coefficient F correspond à la probabilité pour que l'une de ces *Limnoria* isolée, se fixe définitivement. En introduisant F dans les équations des deux courbes A et B, en faisant le rapport de ces équations, on obtient, en tenant compte de ce que dans le cas de la courbe B, $F = 1$:

$$F = \frac{\log\left(\frac{100 - n'}{100}\right)}{\log\left(\frac{100 - n}{100}\right)},$$

n' est le nombre de *Limnoria* fixées sur le bois à un quelconque moment t, et n le nombre de *Limnoria* éliminées au même moment t, dans les tests B du même lot.

A chaque lot correspond alors ce coefficient F, aisément calculable d'après les courbes A et B de ce lot. Ce coefficient varie peu selon les lots, toutes autres conditions étant égales. Mais il varie beaucoup avec la température. De nombreuses expériences portant sur des milliers de *Limnoria*, ont été faites à diverses températures. Quelques valeurs de F donnent ici une idée de sa variation : $\theta^o = 25^o$ C; F = 0,7; $\theta^o = 22{,}30^o$ C; F = 0,7; $\theta^o = 20^o$ C, F = 0,6; $\theta^o = 17{,}30^o$ C, F = 0,5; $\theta^o = 15^o$ C, F = 0,35. D'après mes premiers résultats, F ne varie pas de façon linéaire avec la température. Cependant sa variation rappelle la loi de Van T'Hoff, puisque si la température passe de 15° C à 25° C, la valeur de F double.

Il semble par ailleurs que F varie en fonction de deux autres facteurs l'éclairement et les qualités physiques ou peut-être chimiques du bois. Je poursuis actuellement mes recherches en vue de déterminer l'influence de ces autres facteurs.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude du déterminisme des caractères sexuels secondaires par castration chirurgicale et implantation d'ovaire chez un Crustacé Amphipode* (Orchestia gammarella). Note (*) de Mme **Hélène Charniaux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les caratères sexuels secondaires des Crustacés sont-ils ou non sous la dépendance des gonades ? Seules des expériences de castration chirurgicale et d'implantation peuvent apporter une réponse; or, elles n'avaient pu être réalisées jusqu'ici.

Chez un Crustacé Amphipode, *Orchestia gammarella*, j'ai pu réussir la

(*) Séance du 22 décembre 1952.

castration chirurgicale des deux sexes et l'implantation d'ovaire aux ♀ castrées. L'élevage des castrats et les expériences d'implantation ont confirmé les premiers résultats publiés dans une Note antérieure ([1]).

Caractères sexuels secondaires indépendants des gonades. — Les caractères étudiés sont : la 2e paire de gnathopodes et la 7e paire de péréiopodes, qui présentent un dimorphisme sexuel très accentué ([2]), la présence des lames incubatrices ou oostégites chez les ♀. J'ai pratiqué l'ablation totale des gonades chez les individus jeunes et adultes des deux sexes. Certains castrats ont mué 6 et 7 fois depuis l'opération. La forme, la croissance et la régénération de leurs gnathopodes sont identiques à celle des individus normaux. L'élargissement de la 7e paire de péréiopodes chez les ♂ est un caractère tardif, post-pubéral; il n'est pas non plus modifié par la castration, même pratiquée sur le ♂ juvénile. Chez les ♀ castrées, les oostégites régénèrent normalement; d'autre part, des ♂ intersexués, dont les testicules sont normaux et dépourvus d'ovocytes, présentent des oostégites. Toutes ces observations montrent que la présence des oostégites chez les ♀, ainsi que le dimorphisme des gnathopodes et des périopodes, sont indépendants des gonades.

Caractères sexuels secondaires sous contrôle ovarien. — J'ai déjà indiqué ([1]) que dans les oostégites des ♀ existent des matrices qui forment en période de ponte de longues soies de 0,8 mm dites soies ovigères. Chez les ♀ immatures ou en repos sexuel, les matrices forment des soies extrêmement courtes de 0,02 mm. Si l'on pratique la castration chirurgicale complète d'une ♀, les oostégites se bordent définitivement de soies courtes.

J'ai tenté l'implantation d'ovaires aux ♀ castrées depuis plusieurs intermues. A chaque castrat est implanté un ovaire ou une portion d'ovaire prélevé sur une ♀ en période de reproduction. J'ai obtenu jusqu'à présent la vitellogenèse de quatre implantats. A la mue suivante, les oostégites sont garnis de longues soies.

Dans les quatre cas, les ovocytes en vitellogenèse au moment de l'implantation ont dégénéré, probablement à cause d'une lésion opératoire; à la mue post-opératoire, le castrat présentait toujours des soies courtes. Au cours de l'intermue suivante, cinq ou six ovocytes ont accompli leur vitellogenèse. A la deuxième mue post-opératoire, les oostégites se sont bordés de soies de longueur variant de 0,45 à 0,60 mm.

Ainsi par castration chirurgicale et implantation d'ovaire est démontré le contrôle ovarien direct sur la longueur des soies des oostégites.

Quelle est la nature de ce contrôle ovarien? La formation des longues soies est toujours liée à la vitellogenèse. On sait que celle-ci s'effectue dans les limites d'une intermue; la formation des soies des oostégites débute au

---

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2570.

([2]) *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 83, 1949, p. 158-176.

stade D'_{1a} de l'intermue en même temps que les soies des appendices. Cette corrélation entre la vitellogenèse et la formation des soies ovigères permet de supposer une sécrétion humorale par les cellules folliculaires. De très nombreuses castrations (180) m'ont permis de préciser deux caractères de ce facteur humoral : d'une part, il est entièrement ou tout au moins principalement produit au stade D'_{1a}; d'autre part, il peut persister dans l'organisme d'une intermue à l'autre lorsqu'il est produit en excès.

En effet, lorsqu'on opère des ♀ qui doivent pondre pour la première fois après la prochaine mue, les soies restent réduites si la castration intervient avant ou pendant le stade D'_{1a}; si la castration est faite après ce stade, les soies longues se formeront. Par contre, si l'on castre avant le stade D'_{1a} une ♀ qui a déjà pondu, à la mue post-opératoire elle présente des soies intermédiaires d'environ 0,4 mm, et à la mue suivante des soies courtes. On ne peut incriminer un processus normal de retour aux soies courtes; en effet, chez une ♀ incomplètement castrée, la portion d'ovaire maintient des soies un peu inférieures à 0,8 mm, ce qui indique une quantité de facteur humoral insuffisante; si l'on enlève la portion d'ovaire avant le stade D'_{1a}, on a des soies courtes à la mue suivante. Donc lors de la vitellogenèse des ovocytes chez les ♀ normales, le facteur responsable de la formation des soies ovigères est presque toujours produit en excès; ceci explique qu'à l'automne, beaucoup de ♀, après leur dernière ponte, acquièrent d'abord des soies intermédiaires et ensuite des soies courtes.

On peut penser que les deux modes de déterminisme des caractères sexuels secondaires existent chez tous les Crustacés qui présentent à côté des caractères sexuels permanents des caractères cycliques liés à la reproduction. Les caractères sexuels secondaires permanents sont indépendants des gonades; les caractères cycliques sont sous le contrôle d'un facteur humoral élaboré par les gonades.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Diversité des complexes métalliques (cobalt, manganèse, nickel) de l'apoarginase et activité enzymatique.* Note (*) de MM. **Jean Roche**, **Nguyen-van Thoai** et **Jean-Marie Verrier**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'arginase, la leucylpeptidase, des phosphatases, sont inactivées par perte de leur constituant métallique et régénérées par addition de cations interchangeables ([1]), jusqu'à une concentration optima en ceux-ci ([2]). Nous avons tenté d'expliquer ce fait par l'activité ou l'inactivité enzymatique de divers complexes que l'arginase est susceptible de former avec un même métal.

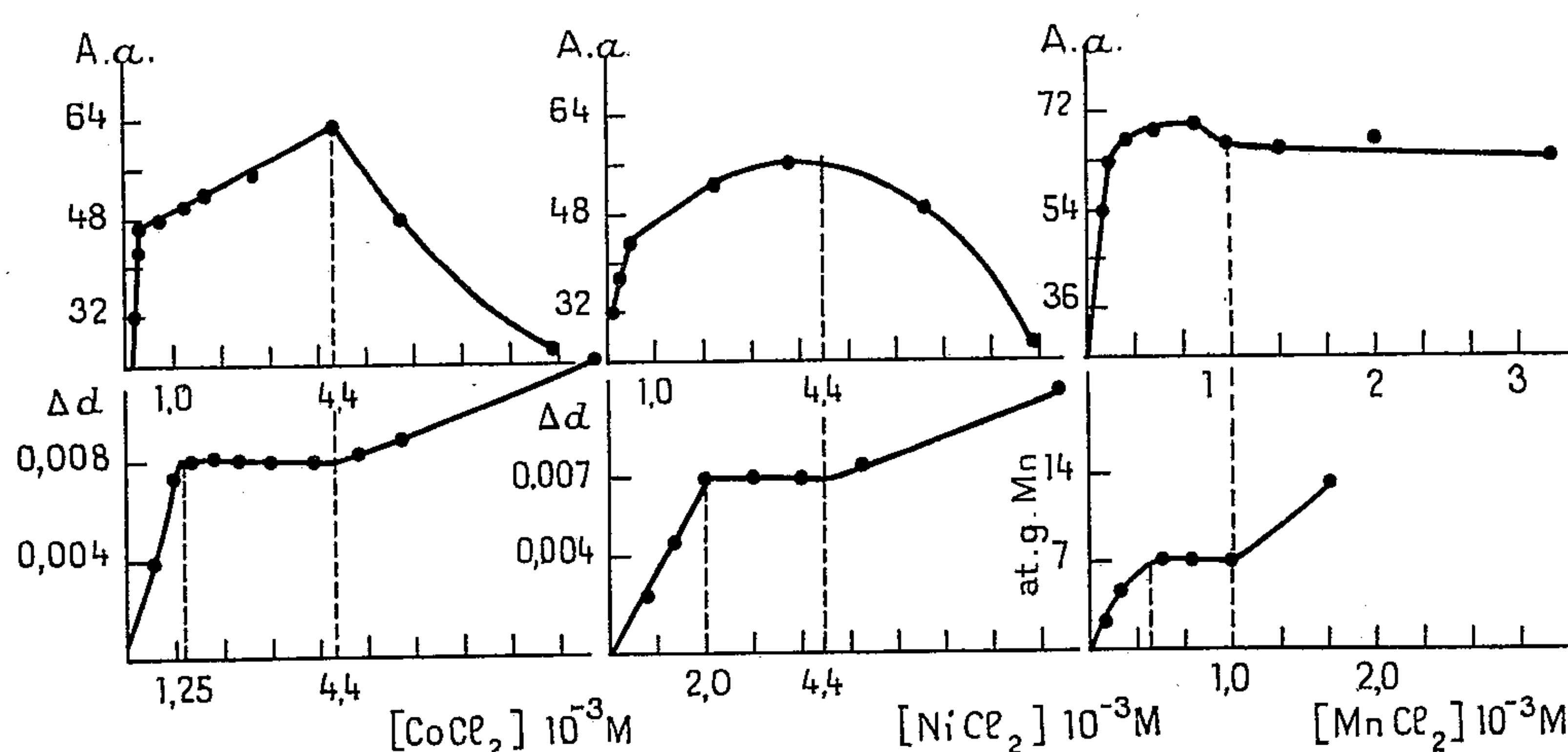
Ayant isolé antérieurement des combinaisons définies de l'arginase et du

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) J. Roche et Nguyen-van Thoai, *Exp. ann. Biochim. méd.*, 8, 1948, p. 337.

([2]) L. Hellerman et M. E. Perkins, *J. biol. Chem.*, 112, 1935, p. 175.

cobalt ou du manganèse (³), nous nous sommes proposé d'étudier la formation de complexes de cet enzyme en présence des cations Co^{++}, Mn^{++} ou Ni^{++} à concentration croissante. Nous espérions mettre ainsi en évidence des étapes successives dans la combinaison de la protéine à ceux-ci et relier le pouvoir arginasique des produits obtenus à la formation de complexes métalliques, dont les uns seraient doués de l'activité enzymatique faisant défaut à d'autres.



Fixation de Co^{++}, de Ni^{++} et de Mn^{++} et réactivation de l'arginase hépatique, inactivée par dialyse avant l'addition des chlorures de cobalt, de nickel ou de manganèse à diverses concentrations.

Abscisses : concentration moléculaire en sel métallique (10^{-3} M). *Ordonnées : courbes supérieures* = activité arginasique (mg arginine hydrolysée en 10 mn par 1 mg d'enzyme); *courbes inférieures* = densité optique, Δd, déterminée au spectrophotomètre de Beckman, pour la fixation du cobalt ou du nickel; atomes-g de manganèse se combinant à 10^{-4} g de protéine (apoarginase).

L'arginase hépatique (Bœuf) (⁴) a été inactivée par dialyse, sous agitation, à pH 5,0. Des solutions de pyrophosphate de sodium à 8,0 % (pH 8,4) additionnées de 480 γ d'apoarginase par millilitre et, soit de $CoCl_2$ de $MnCl_2$ ou de $NiCl_2$ à des concentrations allant de 10^{-3} à 10^{-2} M ont été placées à 30° pendant 3 h, au bout desquelles la quantité de métal fixée et l'activité arginasique ont été déterminées (⁵). Dans les cas où le sel métallique est fortement coloré ($CoCl_2$, $NiCl_2$), la formation des combinaisons protéiques a été étudiée par la mesure du coefficient d'extinction moléculaire du métal, $\Delta d = d_2 - d_1 - d_0$, les symboles d_0, d_1 et d_2 correspondant respectivement aux densités optiques

(³) J. Roche, J. M. Verrier, R. Lowy et Nguyen-van Thoai, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 786.

(⁴) Préparée selon la technique de S. J. Bach (*Nature*, **138**, 1946, p. 376), modifiée.

(⁵) L'arginase ainsi traitée se réactive partiellement en 3 h à 37° à son pH optimum, comme les autres enzymes à métal dissociable lorsque la durée de la dialyse n'a pas dépassé le temps nécessaire à la perte de 90-95 % de leur activité (Nguyen-van Thoai, J. Roche et M. Roger, *Biochim. Biophys. Acta*, **1**, 1947, p. 61).

des solutions d'apoenzyme [Pr], de sel métallique [Me] et de leur mélange [Pr]+[Me] (mesures au spectrophotomètre de Beckmann à $\lambda = 5240$ Å pour $CoCl_2$ et à $\lambda = 4000$ Å pour $NiCl_2$). Dans le cas de solutions peu colorées ($MnCl_2$), le métal a été dosé par voie chimique (méthode au periodate de potassium) dans les dialysats des mélanges (équilibre de dialyse contre une solution tampon au véronal sodique 0,1 M de pH 8,0 pendant 70 h à 0°). Les résultats obtenus ont été rassemblés dans la figure 1.

En présence de Co^{++} ou de Ni^{++}, l'apoarginase fixe ceux-ci jusqu'à un premier degré de saturation correspondant à $[CoCl_2] = 1{,}25.10^{-3}$ M et à $[NiCl_2] = 2{,}00.10^{-3}$ M. Une augmentation de la concentration en sel ne provoque la combinaison à une quantité plus grande de métal qu'à partir de $[CoCl_2]$ ou $[NiCl_2] = 4{,}40.10^{-2}$ M. Il en découle que deux complexes métalliques distincts prennent alors naissance avec chacun des cations. L'étude du pouvoir arginasique des préparations permet de penser que la combinaison existant à de faibles concentrations en $CoCl_2$ ou en $NiCl_2$ est seule catalytiquement active et qu'elle se transforme en un autre complexe, inactif, en présence d'un excès de sel.

La réactivation de l'enzyme par Mn^{++} conduit à la formation d'un premier complexe pour $[MnCl_2] = 0{,}45.10^{-3}$ M et à celle d'un second, dont le pouvoir arginasique est identique, pour $[MnCl_2] = 1{,}00.10^{-3}$ M.

Conclusions. — L'apoarginase hépatique donne successivement naissance à deux complexes en présence des cations Co^{++}, Mn^{++} ou Ni^{++} à concentration croissante. La formation du premier va de pair avec une réactivation importante de l'enzyme dans tous les cas ([6]), tandis que celle du second conduit à une inhibition en présence de Co^{++} ou de Ni^{++}, mais non de Mn^{++}. L'activité arginasique apparaît donc comme liée à un complexe du cobalt ou du nickel d'un type particulier, unique dans les conditions où nous nous sommes placés, tandis que le manganèse pourrait alors participer à plusieurs types de structures actives.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Au sujet de la réduction des nitrates en nitrites par* E. Coli. Note de MM. **Eugène Aubel**, **Bernard Lubochinsky** et Mlle **Annie Proucvost**, présentée par M. Maurice Javillier.

La réduction biologique des nitrates débute par la formation de nitrites. Chez les bactéries, en particulier *E. Coli*, le mécanisme de ce premier

([6]) L'augmentation de l'activité arginasique entre des concentrations en cobalt ou en nickel délimitant quantitativement les deux étapes de la fixation de ces métaux (plateau des courbes inférieures reportées sur la figure 1) peut tenir à des équilibres successifs entre le complexe actif et d'autres combinaisons protéidiques du métal à partir desquelles se forme ce complexe.

stade exige un donateur d'hydrogène, une déshydrogénase, un transfert d'hydrogène et l'activation des nitrates, accepteurs de cet hydrogène.

Certains points demeurent obscurs en ce qui concerne les transporteurs d'hydrogène et l'activateur des nitrates. C'est ce qui nous a conduits au présent travail.

L'activateur. — Par autolyse ou digestion trypsique, Green, Stickland et Tarr (¹) ont obtenu des préparations contenant de la « nitratase ». Sato et Egami (²) ont tenté la purification et obtenu une « nitrate-réductase » qu'ils ont d'abord assimilée au cytochrome *b*; Sato et Niwa (³) ont admis, ensuite, qu'il s'agissait, en fait, d'un mélange de « nitrate-réductase » et de cytochrome *b*, lequel serait un transporteur indispensable dans le système réduisant les nitrates.

Nous avons obtenu une préparation activant la réduction des nitrates sans cytochrome *b* à l'aide de la technique suivante : une souche d'*E. Coli* (Monod) ne réduisant les nitrates que jusqu'au stade nitrites, est cultivée sur milieu synthétique, en aérobiose. La culture de 18 h est centrifugée, lavée, puis soumise 20 m à l'action des ultra-sons. Une centrifugation à 15 000 g élimine les débris cellulaires. Le surnageant est additionné de 50 parties d'acétone à — 15° C. Le précipité est mis en suspension dans un tampon phosphaté M/10 à pH 7,2. Après séparation de l'insoluble, on additionne de sulfate d'ammonium jusqu'à 90 % de saturation. Le précipité est dissous dans quelques centimètres cubes de tampon et dialysé.

Une telle préparation contient de la lactico-déshydrogénase, des traces de coenzyme I et de diaphorase. Par contre, nous n'avons pu mettre en évidence le cytochrome *b*.

D'autre part, la digestion pancréatique d'une suspension de *E. Coli* détruit (⁴) le cytochrome *b* en quelques jours; cependant, la réduction des nitrates s'effectue encore.

La moitié d'une suspension de *Coli* ultra-sonnée est digérée à 37° C en présence de FNa par de la pancréatine; l'autre moitié subit l'autolyse dans les mêmes conditions. La disparition des bandes d'absorption du cytochrome est suivie au spectroscope.

Voici les résultats obtenus quant au maintien du pouvoir activateur des nitrates :

(¹) *Biochem. J.*, **28**, 1934, p. 1812.

(²) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **22**, 1949, p. 137.

(³) *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 1952, p. 202.

(⁴) E. F. Gale, *Biochem. J.*, **33**, 1939, p. 1012-1027.

Suspension utilisée.	Présence de cytochrome.	Activité de réduction des nitrates (%).
Suspension d'origine	+	100
Autolysée 24 h	+	95
Digérée 24 h	+	95
Autolysée 6 jours	+	50
Digérée 6 jours	0	50

Les transporteurs d'hydrogène. — Divers auteurs ont obtenu, en présence de colorants réduits ou de flavoprotéine réduite, une réduction des nitrates. Nous avons reconstitué des systèmes entiers pour tenter de résoudre la question d'un point de vue biologique. Voici, à titre d'exemple, une expérience effectuée en anaérobiose avec la lactico-déshydrogénase, dans un tampon phosphaté de pH 7,2 en présence de NO_3Na à 4%. On amenait le volume final à 3,5 ml.

0,5 ml de lactico-déshydrogénase.	0,5 ml d'activateur.	0,2 ml de coenzyme I (200γ).	0,1 ml de diaphorase.	N de NO_2 en γ.
+	+	+	+	496
+	+	+	0	420
+	+	0	+	248
+	+	0	0	232
+	0	+	+	28

Nous avons dit que l'activateur n'était pas entièrement dépourvu de coenzyme I et de diaphorase.

Un résultat analogue est obtenu avec le système : Hexosediphosphate + aldolase + triosephosphate déshydrogénase + coenzyme I + diaphorase + activateur qui revient à former d'abord les triosephosphates, puis à les déshydrogéner et à transporter l'hydrogène sur les nitrates activés.

Avec le système hypoxanthine, xanthine déshydrogénase, la réduction des nitrates se fait en présence du seul activateur. Ici, le coenzyme I et la diaphorase ne sont pas nécessaires. Ceci s'explique par le fait que la xanthinoxydase renferme comme groupement prosthétique un alloxazine nucléotide.

La réduction des nitrates en nitrites s'effectue donc par l'intermédiaire d'un alloxazine nucléotide, réduit, en présence d'une nitrate-réductase sans intervention des cytochromes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hydrolyse de certains peptides par l'acide nitreux acétique selon D.-D. Van Slyke.* Note de MM. **Paul Cristol, Christian Benezech** et **André Crastes de Paulet**, présentée par M. Maurice Javillier.

On sait que la méthode de désamination de D.-D. Van Slyke à l'acide nitreux acétique n'est pas absolument spécifique des acides α-aminés et nous en avons encore récemment donné des preuves avec et après d'autres auteurs (1); les peptides notamment peuvent être désaminés après hydrolyse préalable par le réactif puisque la glycyl-glycine donne 135 % d'azote aminé vrai [Schmidt (2)] à 19-22°.

Nos études sur la désamination par l'acide nitreux nous ont permis de mettre en évidence les faits suivants que nous résumons ici :

1° *L'acide nitreux selon D.-D. Van Slyke à* 18-20° *et* pH 3,72 *hydrolyse certains peptides* d'une façon notable en 10 m; par exemple % : glycyl-glycine, 44; glycyl-leucine, 36; glycyl-tyrosine, 52; glycyl-tryptophane, 35; diglycyl-glycine, 13,5. La prise d'essai contient toujours dans nos expériences 1 mg d'azote aminé *libre*.

2° *L'hydrolyse par l'acide nitreux ne se fait que s'il existe une fonction* —NH_2 *libre dans les peptides.* C'est ainsi que la chloracétyl-leucine, la chloracétyl-tyrosine, le chloracétyl-tryptophane, où le chlore remplace le radical —NH_2 libre ne sont pas du tout désaminés, donc pas du tout hydrolysés. Pour éviter l'objection du changement notable dans la molécule par suite du remplacement du —NH_2 par Cl, signalons que la cyclo-glycylglycine et l'acide hippurique ne sont également pas désaminés donc pas hydrolysés (cyclo-glycylglycine 13 % et acide hippurique 2 %).

3° *L'hydrolyse par l'acide nitreux ne se fait que si la fonction* NH_2 *libre est ionisée.* C'est ainsi que l'acide paraaminohippurique dont la fonction NH_2 du cycle n'est pas ionisée (3), n'est pas hydrolysée (hydrolyse 2,5 %).

4° *L'hydrolyse est d'autant plus forte que les radicaux* —NH_2 *et* —COOH *sont plus rapprochés.* Par exemple :

	Nombre de C entre —NH_2 et COOH—	Hydrolyse (%).
Glycyl-glycine	3	44
Diglycyl-glycine	5	13,5
Leucyl-glycine	3	4,0
Leucyl-glycyl-glycine	5	2,0

(1) Paul Cristol, C. Benezech et S. Lissitzky, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 31, 1949, p. 150.

(2) *J. biol. Chem.*, 82, 1929, p. 587.

(3) Cohn and Edsall, *Protein, Amino-acids and Peptides* (*Reinhold Publishing Corporation*).

Remarquons qu'il en est de même pour les acides α, β, γ, ..., ω-aminés ([4]).

5° Cependant *la présence d'un* —COOH *et d'un* —NH_2 *libres voisins, donc la présence d'un acide dicarboxylique uni aux autres acides aminés par le* —COOH *en* ω *accroît l'hydrolyse* et rend les peptides très vulnérables; c'est ainsi que le glutathion ou glutamyl-cystéinyl-glycine, dans lequel il y a sept atomes de carbone entre —NH_2 et le —COOH terminal est hydrolysé dans la proportion de 88 %.

6° *La place des acides aminés et leur mode d'union influent énormément sur la fragilité des peptides résultants.* Notons surtout ici la fragilité des glycyl-peptides (—NH_2 de la glycine libre) et la résistance des peptidyl-glycine (—COOH de la glycine libre) :

	Hydrolyse (%).
Glycyl-leucine	36,0
Leucyl-glycine	4,0
Glycyl-glycyl-glycine	13,5
Leucyl-glycyl-glycine	2,0
Glycyl-tyrosine	52,0
Leucyl-tyrosine	8,0
Glycyl-tryptophane	35,0
Alanyl-glycine	4,0

Ces constatations permettent d'objectiver, tout au moins en partie, les causes de la facilité plus ou moins grande d'hydrolyse des protéines, constatée par nous-mêmes et par de nombreux autres auteurs avec des techniques variables.

PHARMACOLOGIE. — *Propriétés analgésiques et anticholinestérasiques du dichlorhydrate et du diiodométhylate de la* bis-(*pipéridinométhyl-coumaranyl*-5) *cétone*. Note (*) de MM. **Albert Funke, Joseph Jacob** et **Karl von Däniken**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il est montré que le dichlorhydrate de la *bis*-(pipéridinométhyl-5) cétone (3204 CT) est un analgésique agissant en synergie avec la morphine. Cette substance et le diiodométhylate de la même base (3318 CT) sont des anticholinestérasiques inhibant préférentiellement l'*acétyl*-cholinestérase globulaire à des concentrations sans effet sur la cholinestérase plasmatique.

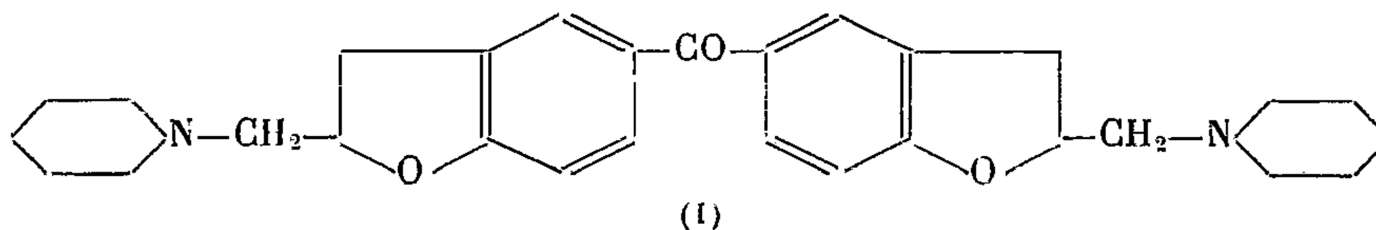
Dans la première Note ([1]), il a été dit que deux aminométhylcoumaranes

([4]) Paul Cristol, C. Benezech, S. Lissitzky et F. Winternitz, *Bull. Soc. chim.*, 78, 1948, p. 740.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

([1]) A. Funk, J. Jacob et K. von Däniken, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1709.

dérivant respectivement du diphényl et de l'éther diphénylique, étaient doués d'activités cardiaques assez intéressantes. Nous décrivons ici les propriétés analgésiques et anticholinestérasiques de deux autres aminométhylcoumaranes, appartenant cette fois à la série de la benzophénone : le dichlorhydrate (3204 CT) et le diiodométhylate (3318 CT) de la *bis* (pipéridinométhyl-2 coumaranyl-5) cétone (I).



(I)

Le 3204 CT est, parmi les aminométhylcoumaranes que nous avons synthétisés, le composé dont l'action analgésique est la plus manifeste et surtout la plus durable. Avec la variante de la méthode algésimétrique de Woolfe et Mc Donald que nous avons utilisée ([2]), la dose de 3204 CT fournissant un effet indubitable fut de 25 mg/kg s.c.; la dose équipotentielle de morphine fut de 10 mg/kg s.c. : le 3204 CT fut donc approximativement 2,5 fois moins actif que l'alcaloïde naturel. Il n'est pas sans intérêt d'indiquer ici que la morphine contient, comme le 3204 CT, un noyau dihydrobenzofuranique et, d'autre part, que la fonction cétonique du 3204 CT paraît bien jouer un rôle important dans le développement de ses propriétés analgésiques, comme elle le fait pour l'amidone ([3]). Le 3204 CT, en outre, agit en synergie avec la morphine, comme l'illustre la figure et comme nous l'avons vérifié avec d'autres schémas expérimentaux.

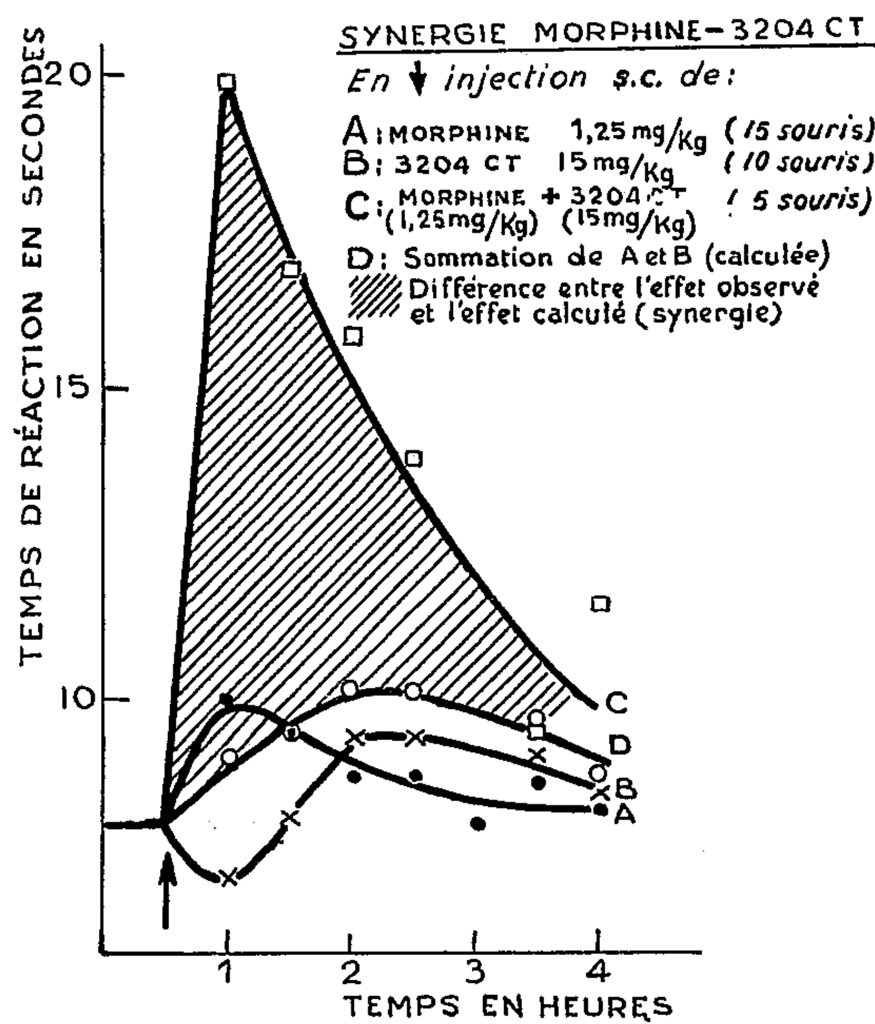
Le 3204 CT présente aussi de nettes propriétés anticholinestérasiques; celles-ci l'apparentent à des substances comme l'ésérine et la prostigmine dont on sait qu'elles sont également capables d'augmenter l'action de la morphine ([4]). Dans l'état actuel de nos recherches, il n'est, cependant pas possible de savoir si les propriétés anticholinestérasiques du 3204 CT interviennent dans son pouvoir d'accroître l'analgésie morphinique. Quoi qu'il en soit, les propriétés anticholinestérasiques du 3204 CT et celles, plus intenses, du diiodométhylate de la même base (3318 CT) sont très particulières; en effet, *in vitro*, ces substances inhibent plus activement l'*acétyl*-cholinestérase des hématies de chien que la cholinestérase du sérum de cheval (tableau); pareille dissociation entre le pouvoir anti-*acétyl*-cholinestérasique et le pouvoir anticholinestérasique, *in vitro*, n'a,

([2]) *J. Pharmacol.*, 80, 1944, p. 30; J. Jacob et J. Szerb, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 90, 1952, p. 301; J. Jacob et Gialdroni (en préparation).

([3]) *Cf.* A. H. Beckett, *J. Pharm. et Pharmacol.*, 4, 1952, p. 425.

([4]) *Cf.* J. Porszasz, Knoll et Komlós, *Acta Physiol. Ac. Sc. Hung.*, 2, 1951, p. 469.

à notre connaissance, été décrite que pour une seule substance dont l'activité soit d'un ordre de grandeur pharmacologiquement significatif, à savoir le Nu-1250 (N-*p*-chlorophényl-N-méthylcarbamate de *m*-hydroxyphényl-triméthylammonium) ([5]). Toutefois, le 3318 CT diffère du Nu-1250,



car nous avons constaté que, *in vivo*, et chez le Chien, le 3318 CT inhibe également de façon préférentielle l'*acétyl*-cholinestérase globulaire alors que, selon Casier et De Vleeschhouwer ([6]), l'injection de Nu-1250 au chien conduit à l'inhibition sélective de l'enzyme plasmatique et non pas de l'enzyme globulaire. Dans ce cas, le 3318 CT présenterait un caractère encore unique d'anti-*acétyl*-cholinestérasique spécifique et, *a priori*, son étude pourrait permettre de mieux préciser les rôles respectifs, encore obscurs, des deux grandes catégories de cholinestérases.

	Concentrations inhibant (*in vitro*) de 50% les :	
	cholinestérase sérique (cheval).	cholinestérase globulaire (chien).
3204 CT	$1\text{-}3 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3\text{-}1 \cdot 10^{-7}$
3318 CT	$0{,}3\text{-}1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}3\text{-}1 \cdot 10^{-8}$
Ésérine	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Prostigmine	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$

([5]) R. D. Hawkins et B. Mendel, *Biochem. J.*, 44, 1949, p. 260.

([6]) *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 90, 1952, p. 412.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la recherche des antituberculeux de synthèse en fonction des résultats de bactériostase* in vitro. *Pouvoir bactériostatique de l'hydrazide de l'acide isonicotinique et son activité antituberculeuse* in vivo. Note de M. **Israel Grundland**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'addition d'un échangeur d'ions cationique à une culture de bacille de Koch inhibée par l'I. N. H. pendant huit jours conduit à ressusciter la culture. L'activité proprement antituberculeuse de l'I. N. H est entachée par la labilité de sa liaison au B. K. Il importe pour un effet antituberculeux durable d'améliorer la liaison qui s'établit entre un produit antituberculeux et le B. K. en cherchant à la former par une liaison polaire et covalente.

Le pouvoir bactéricide faisant suite à un effet bactériostatique vis-à-vis des germes pathogènes est souvent malaisé à déterminer. Pour les bacilles de Koch, l'addition de l'acide paraaminobenzoïque au septième jour d'une culture de B. K., inhibée par l'acide paraaminosalycilique fait réapparaître la croissance microbienne. Pour la streptomycine, les culots de centrifugation des cultures de B. K. inhibées par cet antibiotique pendant trente jours sont tuberculigènes pour le cobaye. Le lavage des macrophages infectés par B. K. et ayant séjourné sept jours en présence d'une quantité franchement bactériostatique de l'isoniazide suffit pour ramener la croissance bactérienne ([1]).

Pour l'INH en particulier, il semble que cet antibiotique se fixe par liaison polaire et assez faiblement aux matières du B. K. puisque l'eau peut dissocier de telles liaisons. Il a été vu récemment que des organes provenant des animaux tuberculinisés et traités par l'INH, qui ne révélaient pas histologiquement la présence des bacilles acido-alcoolo-résistants, se montrent cependant tuberculigènes pour le cobaye ([2]). On sait également que les caractères tinctoriaux du B. K. peuvent être modifiés sans qu'il en résulte forcément une baisse de la virulence ([3]). Or, on connaît le grand pouvoir d'association ([4]) que présente l'hydrazine (liaison N—H...O) et l'apparentement de ses constantes physiques à celles de l'eau (point d'ébullition, de fusion, constante diélectrique). Il pourrait en résulter un entraînement dans la phase aqueuse de toute substance liée à l'hydrazine ou même à ses dérivés. Pour la tuberculose, cela se traduirait par une éventuelle dispersion dans la phase aqueuse du B. K. et du caséum sous l'action de l'INH. Cette affinité acquise pour la phase aqueuse correspondant à l'aspect des cultures inhibées serait, certes, heureuse, à condition qu'elle soit durable,

---

([1]) G. B. Mackaness et N. Smith, *Amer. Rev. of Tuber.*, 66, 1952, p. 125.

([2]) C. Levaditi, A. Vaisman et H. Chaigneau, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 873.

([3]) C. G. Fabricant, J. Fabricant et G. Knaysi, *Amer. Rev. of. Tuber.*, 66, 1952, p. 567.

([4]) A. Eueken et H. Krome, *Z. Physik. Chem.*, (B), 45, 1940, p. 188; *Ibid.*, 199, 1952, p. 15.

puisqu'elle ôterait au B. K. son aspect paraffinique pathogène. Dans ces conditions, le départ possible de l'INH des matières du B. K. par suite d'un lavage à l'eau et la dissociation par l'eau de la liaison INH-B. K. revêtent une importance particulière pour l'appréciation de l'activité proprement antituberculeuse de ce nouvel « antibiotique ».

Nous avons recherché à révéler les conditions qui seraient particulièrement susceptibles de rendre fragile la liaison INH-B. K. A l'examen de la structure de l'INH, la molécule semble posséder deux centres polaires actifs, tous les deux basiques. Il semble que, du fait de la similitude du comportement et du recouvrement des constantes physiques réciproques, on pourrait admettre que le pôle contenant la fonction hydrazide soit orienté vers la phase aqueuse alors que l'azote de la pyridine, basique, s'attacherait aux carboxyles libres du B. K., et c'est cette dernière liaison qui se dissocierait lors du départ de l'INH. Toute substance acide serait également à même de déplacer le B. K. de la liaison INH-B. K. Mais la preuve est cependant difficile à administrer d'une manière irréfutable, du fait de l'intervention possible de ces acides dans le métabolisme bactérien. Nous avions obvié à cet inconvénient en ayant recours à l'emploi des échangeurs d'ions captant les cations (Permutite Zéo Carb de Phillips et Pain).

Des milieux de Dubos ensemencés avec 0,1 mg p. b. h. souche H 37Rv ont été cultivés à 37° à l'étuve dont

Témoin B. K.	B. K. + échangeurs d'ions.	B. K. + INH 0,4 γ/cm³.	B. K. + INH 0,4 γ/cm³ + échangeurs d'ions ajoutés d'emblée.	B. K. + INH 0,4 γ/cm³ + échangeurs d'ions ajoutés à la culture après 8 jours d'inhibition par l'INH
Croissance débutant au 3e jour, abondante au 8e jour Ziehl +	Légère croissance au 8e jour; croissance abondante au 15e jour (retard de croissance) Ziehl +	Pas de croissance au 30e jour (inhibition totale)	Croissance débutant au 24e jour; abondante au 30e jour Ziehl +	Croissance débutant au 28e jour; encore légère au 30e jour Zeil +
Mesures photométriques de la croissance microbienne au 30e jour en log $\frac{I_0}{I}$.				
0,94		0,08	0,94	0,37

Ainsi l'échangeur d'ions captant les cations retarde la croissance bactérienne, l'INH au taux employé a déterminé une inhibition totale de la culture du B. K. et l'on n'a pas noté au 30e jour de ressurgence des bacilles résistants. La résine ajoutée d'emblée adsorbe l'INH et permet une croissance bactérienne importante, quoique retardée. L'addition de l'échangeur d'ions cationique à une culture de B. K. inhibée par l'INH pendant huit jours conduit à ressusciter la culture dont la croissance bactérienne reprend.

Étant donné qu'on n'a pas noté l'apparition des souches résistantes à l'INH, il semble que l'échangeur d'ions a détergé l'INH des matières du B. K., permettent ainsi au bacille de réapparaître et de se distinguer de la phase aqueuse. L'échangeur d'ions intervenant à titre d'acide potentiel, il semble que des substances acides présentes dans l'organisme soient susceptibles de dissocier le complexe INH-B. K. Ainsi, alors que l'activité bactériostatique pour l'INH s'établit à des concentrations excessivement réduites, la liaison du complexe formé entre la substance thérapeutique et les matières du B. K. (à caractère paraffinique prononcé) est faible. Abstraction faite de l'action sur l'état général du malade, l'activité proprement antituberculeuse de l'INH est entachée par la labilité de sa liaison au B. K. Dans ces conditions, pour un effet antituberculeux durable, il importe d'améliorer la liaison qui s'établit entre un produit tuberculeux et le B. K. en cherchant à le former par une liaison polaire et également covalente.

MICROBIOLOGIE. — *Culture* in vitro *du virus poliomyélitique sur tissu humain adulte.* Note de MM. **Pierre Lépine, Georges Barski, Géraud de Brion** et **Vittorio Monaci**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La culture *in vitro* du virus poliomyélitique a pris une importance considérable soit pour l'isolement direct du virus, soit pour la culture de souches de laboratoire servant à préparer des antigènes ou à effectuer des diagnostics par l'action neutralisante du sérum des malades. Les seuls supports cellulaires couramment utilisés jusqu'ici pour la culture du virus sont les tissus en voie de prolifération, empruntés à l'embryon humain (Enders et coll.) ou au testicule de singe (Smith, Salk, Syverton). L'une et l'autre de ces sources de matériel présentent de graves inconvénients pratiques qui font obstacle à la généralisation des méthodes basées sur leur emploi.

Nous avons cherché un matériel cellulaire qui se prête à la culture abondante du virus, tout en étant d'une obtention facile et économique. L'une des méthodes retenues consiste à s'adresser aux tissus adultes jeunes d'origine humaine. Deux tissus, en particulier, nous ont donné de bons résultats, ce sont :

1° Le tissu conjonctif représenté par des fragments de tissu cellulaire sous-cutané ou de muscle prélevés au cours d'interventions chirurgicales chez de jeunes sujets, qui, mis en culture, donnent naissance à des fibroblastes sensibles au virus poliomyélitique;

2° Mieux encore, des amygdales d'enfants et d'adultes provenant d'ablations chirurgicales. Les fragments d'organe sont tout d'abord explantés en culture de tissu (tubes roulants) dans un milieu complexe renfermant, outre des antibiotiques, 20 % de sérum placentaire humain,

du sérum de cheval inactivé (15 %), du sérum bovin ultrafiltré (15 %), de l'extrait embryonnaire de poulet (15 %) et la solution saline de Hanks (35 %).

Au bout de 10 à 15 jours de culture préliminaire dans ce milieu, les fragments sont transférés dans un nouveau milieu sans sérum placentaire humain, renfermant 25 % de sérum de cheval inactivé. Après trois jours, on ajoute le matériel virulent, le milieu étant changé tous les trois ou quatre jours.

Dans ces conditions, on observe lors de l'explantation primitive, une première phase de migration cellulaire mixte (lymphocytes, macrophages), suivie après 3 à 4 jours d'une croissance fibroblastique et épithéliale donnant en 7 à 10 jours des cultures étendues, proliférantes, aisément transplantables. Les éléments fibroblastiques, les plus nombreux, montrent une sensibilité remarquable au virus poliomyélitique des souches de laboratoire (des trois types antigéniques) comme des souches d'isolement (extraits de matières fécales de malades). Cette action se manifeste par la nécrose des fibroblastes atteints, suivie d'un arrêt du métabolisme avec abaissement du pH du milieu. Mais alors que les résultats obtenus par la technique ci-dessus sont remarquablement constants, avec une croissance abondante du virus, au contraire ce dernier introduit d'emblée dans les cultures préliminaires ne donne que des résultats inconstants déjà notés (Smith), peut-être dus à la persistance des anticorps sériques et tissulaires préexistant chez le donneur du tissu. Le tissu épithélial n'est, par contre, que peu atteint par le virus et peut même proliférer en sa présence, alors que la destruction des fibroblastes est complète en trois jours.

L'action protectrice spécifique exercée par les sérums neutralisants est particulièrement nette sur les fibroblastes tonsillaires. La virulence du liquide surnageant dépasse 10^{-3} le troisième jour après l'ensemencement. Le virus peut être indéfiniment maintenu en culture sur ce milieu : au 10ᵉ passage, une souche du virus présente une virulence de 10^{-3} correspondant à une dilution 10^{-10} de l'inoculum primitif.

Ces recherches poursuivies depuis plusieurs mois avec des amygdales humaines provenant d'individus âgés de 5 à 25 ans montrent :

a. l'adaptation parfaite du matériel au but proposé et sa sensibilité au virus poliomyélitique, qu'il s'agisse de souches de laboratoire des trois types ou d'isolement de souches neuves;

b. l'action élective exercée par le virus sur les fibroblastes et la relation existant entre la quantité de virus recueillie et la néo-croissance fibroblastique;

c. le rôle nécessaire et suffisant d'une culture préliminaire des cellules dans un milieu approprié pour leur permettre de proliférer, et éventuellement d'éliminer les anticorps naturels.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le développement, chez la Seiche, de lésions extensives précédées d'escarres, par une substance cancérigène, le dibenzanthracène.* Note de MM. **Antoine Jullien**, **André-Pierre Jullien** et **Jean Ripplinger**, présentée par M. Léon Binet.

Dans des recherches antérieures (1), l'un de nous, avec R. Jacquemain et R. Noël, a montré que, chez la Seiche, l'introduction de quelques paillettes de dibenzanthracène sous la peau de la région ventrale du sac viscéral, provoquait l'apparition de larges tumeurs rapidement extensives, sans tendance à l'élimination et marquées seulement, au point de vue histologique, par une infiltration histiocytaire diffuse et faible, non orientée par rapport à l'agent nocif. Nous montrons, dans ce travail, qu'*un autre type de lésion* peut être déclenché par le même agent; il est à évolution moins rapide; il offre la caractéristique de présenter, dans une phase initiale, la formation d'une escarre et ce phénomène est l'extériorisation macroscopique, d'importantes modifications histologiques, développées en profondeur et tout au début, de la région avoisinante (tégument et muscle sous-jacent). Par la suite, des altérations marquées et irréversibles gagnent en étendue, à partir du sillon d'élimination et jalonnent la marche progressive de la lésion.

Dans le cas dont nous rendons compte ici qui a succédé, comme dans la forme de tumeur citée plus haut (1), à la mise en place, sous la peau de la même région, de quelques cristaux de dibenzanthracène, l'escarre a été volumineuse; son rejet s'est accompagné de la perforation de la paroi ventrale du sac viscéral qui est, ainsi, à la suite de ce traumatisme, mise en relation anormale avec l'extérieur. La chute de l'escarre n'arrête pas l'extension de la lésion qui s'indique, en surface, par un épaississement et une décoloration prononcés du tégument; le sillon d'élimination est, lui-même, anfractueux et œdématié.

L'examen histologique de la zone lésionnelle révèle des phénomènes dégénératifs très poussés. Au niveau de la peau, l'épiderme s'est exfolié; les chromatophores persistent, mais rétractés; les iridocystes sont peu touchés mais, à l'exception de ces deux composants, tout le derme a pris un aspect nécrotique avancé, marqué par une teinte générale rose pâle (après emploi de l'hémalum-éosine), avec des tonalités variables pour ses constituants respectifs : fibres conjonctives, fibres musculaires intradermiques et éléments cellulaires. Cependant, les préparations restent, malgré tout, lisibles et l'on y observe une puissante infiltration leucocytaire généralisée, particulièrement dense dans la moitié profonde du

(1) R. Jacquemain, A. Jullien et R. Noël, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 441.

tégument, avec des vaisseaux à lumière dilatée et plus ou moins obturée par des agglomérats de granulocytes. Ce dessin histologique s'est, sans nul doute, constitué antérieurement à la nécrose; il résulte, vraisemblablement, comme dans les cas d'inflammation banale, d'un processus d'altération localisée, de certains éléments dermiques, provoquée par la manœuvre d'introduction de la substance irritante et ayant engendré un tactisme positif à l'égard des cellules sanguines; celles-ci sont responsables de la formation et de la tombée de l'escarre.

Superposé avec un certain décalage à ce processus initial, un second processus dégénératif, très puissant, s'est développé; il est dû, non aux tissus lésés, comme le premier, mais vraisemblablement au dibenzanthracène lui-même. Amorcé par le produit, avant son rejet dans l'escarre, il s'est étendu progressivement à la façon d'une onde et, parallèlement, il a frappé de nécrose tous les constituants de la peau; il a aussi fixé et tué sur place tous les granulocytes immigrés au stade antérieur. A ce second processus est lié un tactisme négatif vis-à-vis des granulocytes qui pourraient parvenir à partir des régions non encore atteintes par la nécrose envahissante et dont la migration en direction de la lésion est inhibée.

Au niveau du muscle sous-jacent, on observe un même état très poussé de dévitalisation; la systématisation des fibres musculaires s'atténue; leurs noyaux ont disparu pour la plupart; cependant, il subsiste, dans toute l'épaisseur du muscle, un assez grand nombre de travées à granulocytes, frappées de nécrose, mais, néanmoins, encore distinctes et qui zèbrent, en plusieurs points, l'épaisseur du muscle. Elles sont l'indice d'un envahissement par les leucocytes, réalisé au stade réactionnel initial, comme dans le derme sus-jacent. Par la suite, la nécrose progressive a tué sur place tous ces éléments immigrés.

En résumé, le dibenzanthracène, chez la Seiche, peut être à l'origine de lésions dont l'évolution résulte de deux processus : l'un initial, avec tactisme positif à l'égard des granulocytes, dont l'arrivée massive conditionne la formation d'une escarre; le second, lié au dibenzanthracène lui-même, n'atteint son seuil d'efficacité que plus tardivement; il annihile le premier, inhibe l'arrivée des granulocytes et développe une nécrose extensive à laquelle aucune défense ne peut plus être opposée.

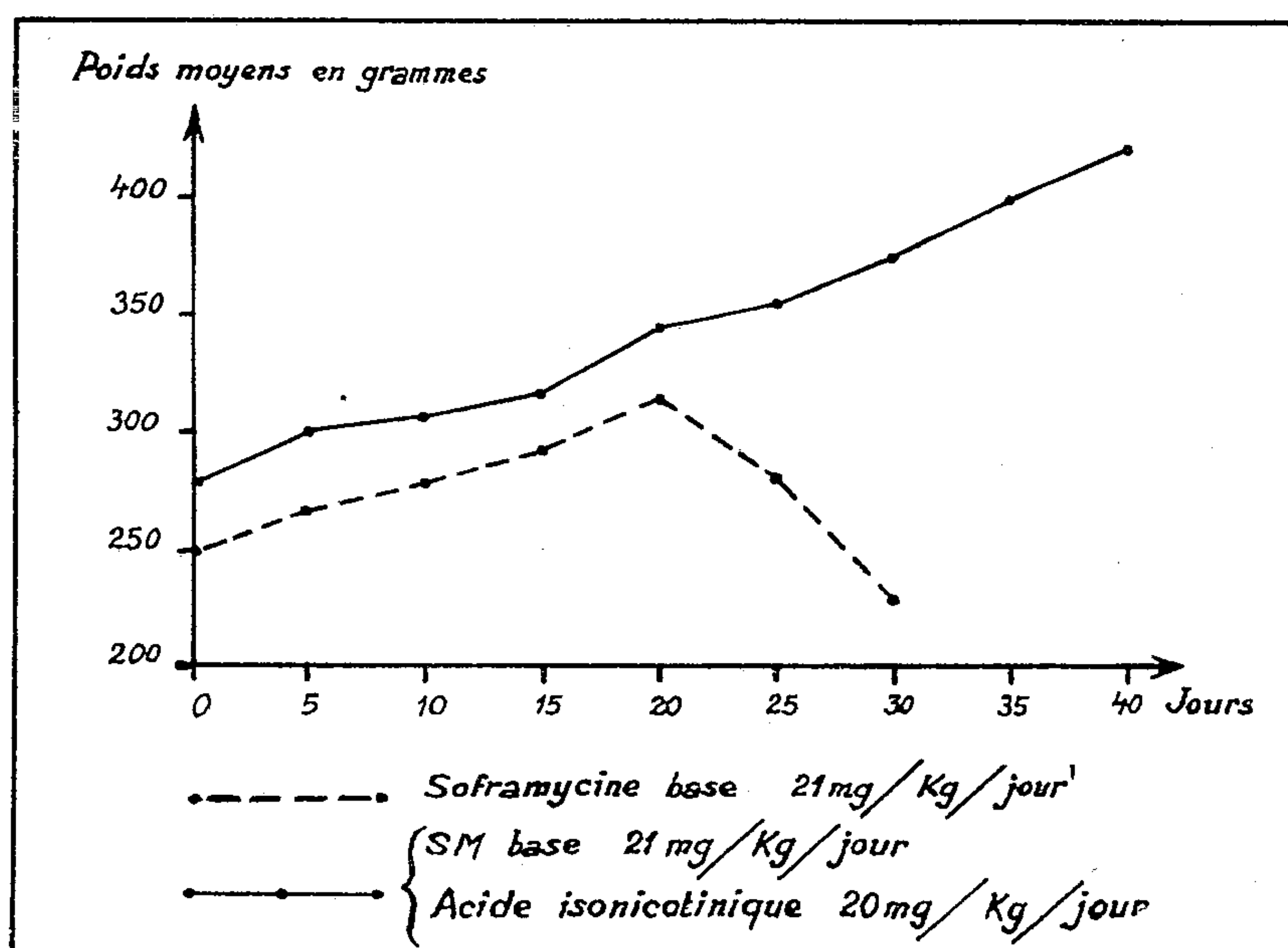
THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *L'acide isonicotinique et son association avec la soframycine.* Note de M. **André Lutz**, transmise par M. Gaston Ramon.

L'association acide isonicotinique-soframycine entraîne une augmentation de la tolérance du Cobaye aussi bien pour la soframycine que pour l'acide isonicotinique.

Nous avons obtenu des résultats identiques quoique plus limités par association de l'acide isonicotinique à la néomycine; ainsi se trouve soulignée une propriété pharmacodynamique de l'acide isonicotinique qui sera peut-être utilisable à des fins thérapeutiques.

Des recherches expérimentales récentes effectuées sur l'hydrazyde de l'acide isonicotinique ainsi que sur un nouvel antibiotique actif contre le bacille tuberculeux, la soframycine (1), nous ont conduit à étudier le rôle que pouvait avoir l'acide isonicotinique sur la tolérance du Cobaye pour ces deux produits.

Dans un travail préliminaire sur la toxicité chronique après injections sous-cutanées dont les détails feront l'objet d'une publication ultérieure nous avons constaté chez le Cobaye que l'acide isonicotinique sous forme d'isonicotinate de soude était relativement moins toxique que l'acide nicotinique; l'acide isonicotinique, moins que l'amide nicotinique et les deux acides, moins que leurs amides.



Les résultats de nos essais sur l'association de la soframycine à l'acide isonicotinique effectués sur des cobayes de même poids, de même âge et de même sexe, placés pendant 75 jours dans des conditions de nutrition identiques, sont résumés dans le tableau suivant qui montre que :

---

(1) Les services de Recherches des Laboratoires Roussel ont bien voulu mettre à notre disposition cet antibiotique préparé à partir d'un Streptomyces isolé par Louis-Jacques Decaris (*Annales Pharmaceutiques françaises*, septembre 1952) (sous presse).

a. La toxicité chronique de l'acide isonicotinique aux doses injectées est légèrement supérieure à celle de l'hydrazide isonicotinique ;

b. La dose de 12 mg/kg, 2 fois par jour, de soframycine-base entraîne, à partir du 25ᵉ jour une chute de poids qui s'observe pratiquement sur tous les animaux, dont les uns meurent et les autres se maintiennent; ce qui correspond à une limite de tolérance dans les conditions des essais.

c. L'administration simultanée d'acide isonicotinique (A. I. N.) et de soframycine (S. M.) n'a provoqué ni chute de poids ni mortalité chez des cobayes recevant les uns 12 mg/kg de S. M. + 10 mg/kg de A. I. N. deux fois par jour pendant 75 jours et les autres 21 mg/kg de S. M. + 20 mg/kg de A. I. N. par jour pendant 50 jours; des examens anatomo-pathologiques apporteront de plus amples renseignements sur cette action réciproque que le graphique ci-contre traduit pour cette dernière série par comparaison avec la soframycine seule : 21 mg/kg par jour.

d. L'action de l'hydrazide isonicotinique sur la soframycine est nette également quoique moins accentuée que celle obtenue avec l'acide isonicotinique.

Variations du poids et mortalité par périodes de 10 à 25 jours (*).

Produits injectés.	Dose par kilogramme journalière (mg).	Jours. 1-25.	25-40.	40-50.	50-60.	60-75.	Survie au 75ᵉ jour.
Témoins.	–	6+	6+	6+	6+	6+	6/6
Acide iso N.......	10 × 2	6+	6+	5+ 1—	3+ (3—)	(3—)	0/6
I. N. H............	10 × 2	6+	6+	6+	6+	1+ (5—)	1/6
S. M. base........	12 × 2	6+	2+ 1— (3—)	2 (1)	2	2	2/6
S. M. base........	21	6+	1— (5—)	1—	(1—)	–	0/6
S. M. base........ + Acide iso N....	12 × 2 / 10 × 2	5+	5+	5+	5+	5+	5/5
S. M. base........ + Acide iso N....	21 / 20	3+	3+	3+	–	–	3/3
S. M. base........ + I. N. H........	12 × 2 / 10 × 2	3+	3+	3+	3+	3+	3/3

(*) Les chiffres indiquent le nombre des sujets vivants ou morts; ces derniers entre parenthèses. Les signes + ou — qui suivent ces chiffres indiquent le gain ou la perte de poids; absents, la stabilité de ce poids.

A 16 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

ERRATA

(*Comptes rendus* du 10 décembre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *J. André Thomas* et Mme *Annette Alfsen-Blanc*, L'enzyme catalysant l'oxygénation de l'hémoglobine :

Page 1538, tableau I, colonne Aug. O_2(P — T), 4e ligne, *au lieu de* 2,53, *lire* 2,47; 7e ligne, *au lieu de* 2,47, *lire* 2,53.

Page 1538, tableau II, colonne Aug. O_2(P. ly-T), 3e ligne, *au lieu de* 2,96, *lire* 3,96; 8e ligne, *au lieu de* 2,12, *lire* 3,12.

Page 1538, note (2) de bas de page, 1re ligne, *au lieu de* 1937, *lire* 1947.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 JANVIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 30 décembre 1952, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **JULES BAILLAUD** pour occuper, dans la Section d'Astronomie, la place vacante par le décès de M. *Bernard Lyot.*

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **JULES BAILLAUD** prend place parmi ses Confrères.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes différentiels Σ, à points critiques fixes, associés au problème de Riemann pour les systèmes linéaires d'ordre $m \geq 2$.* Note de M. **RENÉ GARNIER.**

La résolution du problème de Riemann pour les systèmes linéaires S_m d'ordre $m = 2$ permet de retrouver la représentation de toutes les intégrales des systèmes associés Σ, autour des singularités transcendantes de ces intégrales. Il en est de même pour le cas, jusqu'ici non envisagé, des systèmes S_m, d'ordre $m > 2$. Ces derniers résultats sont confirmés par la méthode des approximations successives.

Dans un travail antérieur (1) j'ai déduit la solution du problème de Riemann pour les systèmes linéaires S_m d'ordre $m = 2$ de l'étude des intégrales d'un système différentiel à points critiques fixes autour de leurs singularités transcendantes; actuellement je vais me placer au point de vue inverse.

1. Étant donnés, dans le plan complexe x, $n+3$ points $t_i (i = 1, \ldots, n+3)$, relions les par une courbe fermée $\mathcal{C}$ sans point double; le problème de Riemann peut s'énoncer brièvement comme il suit : déterminer deux matrices carrées Φ^+ et Ψ^- d'ordre m, holomorphes respectivement à l'intérieur R^+ et à l'extérieur R^-

(1) *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 43, 1926, p. 177.

de $\mathcal{C}$ (et sur $\mathcal{C}$), sauf peut-être en t_i où leurs éléments seront de la forme $(x-t_i)^{r_{ij}}H_{jk}$, H_{jk} étant holomorphe pour $x=t_i$; de plus, t_i et t_{i+1} (t_{n+3} et t_1) étant consécutifs sur $\mathcal{C}$, on doit avoir sur l'arc $t_i t_{i+1}$ de $\mathcal{C}$ une relation

$$(1) \qquad \Phi^+ = C_i \Psi^-,$$

C_i étant une matrice constante donnée ($|C_i| \neq 0$) dont dépendent les r_{ij}; enfin Φ^+ et Ψ^- doivent être normalisées, c'est-à-dire $|\Phi^+|$ et $|\Psi^-|$ ne peuvent s'annuler ni hors de $\mathcal{C}$, ni sur $\mathcal{C}$; et aux points t_i ils doivent vérifier des conditions de nature analogue. On montre ([2]) que le problème est résoluble et que, t_{n+3} étant pris égal à ∞, les solutions du problème satisfont à une relation matricielle

$$(S) \qquad \frac{dy}{dx} = y\mathcal{A}, \qquad \text{avec} \quad \mathcal{A} = \sum_{i=1}^{n+2} \frac{A^i}{x-t_i},$$

Considérés comme fonctions des t_i les matrices A vérifient un système ([3])

$$(\Sigma) \qquad (t_k - t_i)\frac{dA^k}{dt_i} = A^i A^k - A^k A^i \qquad (k \neq i), \qquad \sum_{h=1}^{n+2} \frac{dA^h}{dt_i} = 0.$$

Il s'agit d'étudier les A^h lorsque t_n, par exemple, tend sur $\mathcal{C}$ vers t_{n+1} ($=0$), les autres t_i étant fixes. Or marquons sur $\mathcal{C}$ un arc $t't''$ (t' entre t_{n-1} et t_n; t'' entre t_{n+1} et t_{n+2}), et soit $\mathcal{C}'$ une courbe fermée passant par t', t'', contenant t_n et t_{n+1} en son intérieur R'^+ et dont l'extérieur R'^- contienne les autres points t_i; désignons par C' une matrice qui coïncide avec C_i sur l'arc $t_i t_{i+1}$ de $\mathcal{C}$ ($i \neq n-1$, n, $n+1$), avec C_{n-1} sur l'arc $t_{n-1} t'$, avec C_{n+1} sur l'arc $t'' t_{n+2}$ et qui réalise l'interpolation linéaire de C_{n-1} et C_{n+1} sur $t' t''$. Soit (φ^+, ψ^-) une solution normalisée de l'équation $\varphi^+ = C'\psi^-$ [du type (1) et relative, toujours, à $\mathcal{C}$] ([4]); on peut définir respectivement dans $R^+ \cap R'^+$ et $R^- \cap R'^-$ deux matrices de Gauss, φ_1^+ et ψ_1^-, telles que sur $\mathcal{C} \cap R'^+$ on ait $\varphi_1^+ = C^1 \psi_1^-$, C^1 coïncidant respectivement avec C_{n-1}, C_n et C_{n+1} sur $t'\, t_n$, $t_n\, t_{n+1}$ et $t_{n-1}\, t''$, et l'on aura dans R'^+

$$\Phi^+ = \varphi_1^+ U, \qquad \Psi^- = \psi_1^- U,$$

U étant holomorphe dans R'^+, tandis que dans R'^-

$$\Phi^+ = \varphi^+ V, \qquad \Psi^- = \psi^- V$$

(V holomorphe dans R^{-1}). Sur $\mathcal{C}'$ on aura $U = BV$, la matrice B, holomorphe

---

([2]) *Voir*, par exemple, J. PLEMELJ, *Monatsh. für Math. und Phys.*, **19**, 1908, p. 205; G. D. BIRKHOFF, *Proc. of the Ann. Acad. of Arts and Sc.*, **49**, 1913, p. 521.

([3]) L. SCHLESINGER, *Journ. für r. und angew. Math.*, **141**, 1912, p. 96; R. GARNIER, *Rend. Circ. Mat. di Palermo*, **43**, 1919, p. 163.

([4]) Nous avons montré antérieurement que la méthode de G. D. Birkhoff peut être étendue à une matrice telle que C′ (*Compos. Math.*, **8**, 1951, p. 185).

sur $\mathcal{C}'$ étant représentée par $(\varphi_1^-)^{-1}\varphi^+$ sur $\mathcal{C}'\cap R^+$ et par $(\psi_1^-)^{-1}\psi^+$ sur $\mathcal{C}'\cap R^-$. La résolution de cette dernière équation fournira ainsi une solution du problème de Riemann. Mais les éléments des matrices de Gauss sont de la forme

$$K_1^-\left(\frac{t_n}{x}\right)^{\alpha_1}F_1\left(\frac{t_n}{x}\right)+K_2^{\pm}\left(\frac{t_n}{x}\right)^{\alpha_2}F_2\left(\frac{t_n}{x}\right),$$

α_1, α_2 étant des exposants (ne dépendant que de C_{n-1} et C_{n+1}) que nous supposerons réels pour simplifier, et tels que $0<\alpha_2-\alpha_1=s<1$, et F_1, F_2 étant des séries entières en t_n/x, du type hypergéométrique; K_1^+, K_1^-, K_2^+, K_2^- ne dépendent que de C_{n-1}, C_n, C_{n+1} et nullement de t_n. Cela étant, il résulte de la résolution du problème de Riemann par les méthodes rappelées plus haut que les solutions Φ^+ et Ψ^- non normalisées, sont holomorphes en t_n et t_n^s, et qu'après normalisation, elles sont holomorphes en t_n^s et t_n^{1-s}; il en sera de même des éléments de $\mathfrak{A}(=y^{-1}y'; y=\Phi^+$ ou $\Psi^-)$, donc des $A^k(k\neq n,\ n+1)$ et de t_nA^n, t_nA^{n+1}; t_n tendant vers zéro, les A^k tendent vers des limites finies et t_nA^n, t_nA^{n+1} vers zéro.

2. On a ainsi obtenu *une* solution de Σ dont on connaît la représentation au voisinage de $t_n=0$; pour montrer que *la solution la plus générale* de Σ (répondant à des matrices C_1, ..., C_{n+3} données) admet une représentation analogue on observe que cette solution se déduit d'une solution particulière par une transformation birationnelle sur les $A_{\mu\nu}^i$ à coefficients rationnels par rapport aux t_i et aux racines des équations fondamentales déterminantes; les $A_{\mu\nu}^i$ de la solution la plus générale de Σ tendent donc vers des limites (qui, en partie ou en totalité pourraient être infinies) (5). *C'est un résultat essentiel que nous avons établi antérieurement* (6). Pour s complexe, on peut retrouver aussi les secteurs de seconde espèce σ_j du plan $\log t_n$; mais il paraît plus difficile de parvenir aux secteurs de première espèce qui réalisent le prolongement des intégrales de σ_j à σ_{j+1} et permettent de les étudier parallèlement à une frontière commune des σ_j et σ_{j+1}.

3. *La méthode actuelle s'étend aux systèmes* S *d'ordre* $m\geq 3$ *et aux systèmes* Σ *correspondants*. Bornons-nous au cas où $C_{n+1}C_{n-1}^{-1}$ admet une forme canonique diagonale $(e^{2\pi i\alpha_j}\delta_{jk})$ avec les α_j réels et $0<\alpha_1<\ldots<\alpha_m<1$. On démontre de même (*a*) que, *t_n tendant vers zéro, les A^k sont holomorphes en $t_n^{\alpha_j-\alpha_h}$ et $t_n^{1-\alpha_j+\alpha_h}$* $(\alpha_j>\alpha_h;\ j, h=1, \ldots, m)$; *que les A^k $(k\neq n, n+1)$ tendent en général vers des limites finies et t_nA^n, t_nA^{n+1} vers zéro*; et (*b*) que *ces propriétés appartiennent à la solution la plus générale de* Σ (vérifiant l'hypothèse faite sur $C_{n+1}C_{n-1}^{-1}$).

4. C'est là, à notre connaissance du moins, le premier résultat que l'on

(5) Cette circonstance peut être réalisée effectivement (R. Garnier, *Ann. sc. Éc. Norm. Sup.*, 3e sér., 43, 1926, p. 229).

(6) *loc. cit.*, p. 277.

possède sur les systèmes Σ attachés aux systèmes S d'ordre ≥ 3. Nous avons pu en contrôler la première partie (a) *en représentant effectivement par la méthode des approximations successives de E. Picard des intégrales de* Σ *au voisinage de* $t_n = 0$ (les α_j étant réels ou complexes). Ces développements sont analogues aux caractéristiques de seconde espèce définies dans nos recherches antérieures; leur formation postule l'existence des limites $\underset{t_n \to 0}{A^k}$ et des limites nulles $\underset{t_n \to 0}{t_n A^n}$ et $\underset{t_n \to 0}{t_n A^{n+1}}$. Il serait intéressant, mais il paraît difficile, d'établir (b) par les seules ressources de la théorie des équations différentielles (tels que les théorèmes de Painlevé); il y aurait lieu aussi de former effectivement des développements de « première espèce » reliant entre eux les développements précédents pour $\alpha_1, \ldots, \alpha_m$ complexes.

CHIMIE APPLIQUÉE. — *Pouvoir extincteur des substances pulvérulentes. Extinctions de flammes. Arrêts d'explosion de mélanges tonnants (gaz et poussière).* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Jean Le Bras** et **Manuel German**.

Ces essais mettent en évidence le pouvoir extincteur spécifique de certains sels de potassium, tant pour l'extinction directe de flammes statiques que pour l'arrêt de propagation de flammes explosives. L'un des produits les plus actifs est l'oxalate de potassium. On décrit trois dispositifs expérimentaux pour l'observation directe des arrêts d'explosion.

Nous présentons un résumé d'un ensemble d'expériences déjà anciennes sur les extinctions à l'aide de poussières, dont quelques résultats préliminaires ont été donnés dans une publication antérieure ([1]) et que nous avons eu une occasion récente de confirmer expérimentalement.

Pour l'extinction des flammes, le principe opératoire consistait à projeter d'un seul coup une quantité connue de poussière (dose extinctrice) dans le courant d'air alimentant une flamme placée dans l'axe d'un manchon de verre. A l'aide d'un premier dispositif nous avons examiné l'effet de plus de 250 substances (pour la plupart des sels métalliques minéraux ou organiques) sur une flamme de gaz d'éclairage. Alors que certains produits, tel le bicarbonate de sodium, pouvaient être ajoutés à forte dose (supérieure à 1 g) sans que la flamme parût en souffrir, d'autres manifestaient un pouvoir extincteur spécifique; parmi ces derniers, la grande majorité correspondait à des sels de potassium, les plus actifs (dose extinctrice de 20 à 30 mg) étant l'oxalate, ainsi que certains composés moins courants tels que l'oxamate ou le parabanate. Ces résultats confirment diverses observations antérieures sur l'action spéci-

(*) Séance du 5 janvier 1953.

([1]) Ch. Dufraisse et M. German, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 1221.

fique des sels alcalins et plus spécialement de potassium [2], observations qui faisaient plutôt ressortir, toutefois, l'action favorable des halogénures et carbonates, alors que nos essais ont montré le pouvoir supérieur des sels mentionnés ci-dessus par rapport au carbonate (dose extinctrice 60 mg), au bicarbonate (90), au chlorure (150), à l'iodure (200) par exemple.

Un second appareil, plus perfectionné, a été ensuite utilisé pour une étude plus détaillée de $C_2O_4K_2$, seul ou en mélange avec d'autres corps; du fait des conditions expérimentales différentes, les quantités de matière à mettre en jeu pour amener l'extinction étaient nettement plus fortes (250 mg au lieu de 20) et permettaient une meilleure discrimination entre produits actifs [3]. L'addition d'autres substances à $C_2O_4K_2$ peut avoir des effets très différents : certaines poudres fluidifiantes abaissent la dose extinctrice (avec 10 % de SiO_2, elle passe de 250 à 90 mg); d'autres, comme le ferrocyanure ou le bitartrate de potassium, jouent un rôle inhibiteur extrêmement prononcé, bien que possédant un pouvoir extincteur spécifique propre; enfin, avec d'autres corps extincteurs, tel l'oxalate de sodium, la dose extinctrice varie de façon sensiblement linéaire. Il est à noter aussi que le mélange de $C_2O_4K_2$ et de CO_3NaH se comporte mieux que l'oxalate seul, et ce jusqu'à des pourcentages élevés de CO_3NaH : l'effet maximum correspond sensiblement à 30 % $C_2O_4K_2$+70 % CO_3NaH, la dose extinctrice étant alors de 200 mg.

Par ailleurs, ces résultats ont été confirmés, dans l'ensemble, pour d'autres flammes, la dose extinctrice variant beaucoup, bien entendu, avec la nature du combustible : par exemple, pour le mélange 90 % $C_2O_4K_2$+10 % SiO_2, elle est de l'ordre de 90 mg pour le gaz d'éclairage, 400 pour l'hydrogène, 25 pour le méthane et 10 pour l'oxyde de carbone.

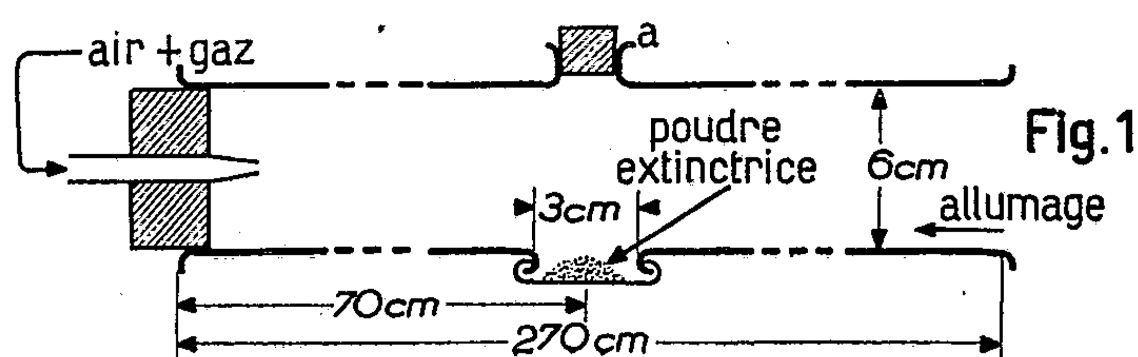
Nous avons voulu ensuite vérifier si les propriétés extinctrices spécifiques ainsi mises en évidence dans le cas de flammes statiques se manifestaient également pour arrêter la propagation d'une explosion déjà déclenchée. Il nous a paru intéressant de chercher à réaliser un dispositif permettant d'observer directement le phénomène, alors que les précédents expéri-

---

(2) Rappelons, en nous bornant aux premières publications : effet sur les lueurs de bouches à feu (DAUTRICHE, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 535); combustion incomplète des gaz de gueulard (WYSOR, *Trans. Amer. Inst. Mining Eng.*, 56, 1917, p. 257); propriétés antidétonantes des vapeurs de potassium (EGERTON et GATES, *J. Inst. Petr. Techn.*, 13, 1927, p. 244); emploi de solutions pour l'extinction des flammes (THOMAS et HOCHWALT, *Ind. Eng. Chem.*, 20, 1928, p. 575); ralentissement des oxydations lentes par revêtement des parois (PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1839); élévation de la limite inférieure d'explosion (JORISSEN et ses élèves, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 52, 1933, p. 403).

(3) Les nombres indiqués n'ont qu'une valeur comparative pour un type d'appareil et des conditions opératoires donnés. Toutefois nous pouvons signaler que la concentration extinctrice réelle de $C_2O_4K_2$, déterminée à l'aide d'un dispositif spécial, est de 400 mg/l.

mentateurs ont plutôt déterminé les quantités de substances inhibitrices à ajouter à des mélanges explosifs de façon à empêcher leur inflammation (par une étincelle électrique par exemple). L'appareil mis au point à cette fin se compose d'un tube de pyrex de 6 cm de diamètre et 2,70 m de long; l'une des extrémités est fermée par un bouchon muni d'une tubulure par laquelle on fait arriver un mélange d'air et de gaz d'éclairage; l'autre extrémité reste ouverte et l'on y enflamme le mélange explosif; on règle les débits du gaz et de l'air (70 et 160 l/h respectivement) de façon à obtenir la vitesse maximum de propagation de l'explosion, qui peut atteindre dans ces conditions plusieurs mètres par seconde. La poudre à essayer est mise en suspension automatiquement en utilisant la force mécanique du train d'ondes qui précède la flamme explosive. Deux dispositifs nous ont donné également satisfaction. L'un (*fig.* 1)



consiste à obturer par une membrane mince en caoutchouc une ouverture ménagée dans la partie basse du cylindre : en vibrant, la membrane disperse dans l'espace qui la surmonte la poudre déposée sur elle (par la tubulure *a*). L'autre (*fig.* 2) est formé par une sorte de caisse de résonance surmontant le cylindre et fermée en bas par un tamis T, le haut étant clos par une membrane en caoutchouc M; le passage du train d'ondes entraîne la dispersion de la poudre placée sur le tamis.

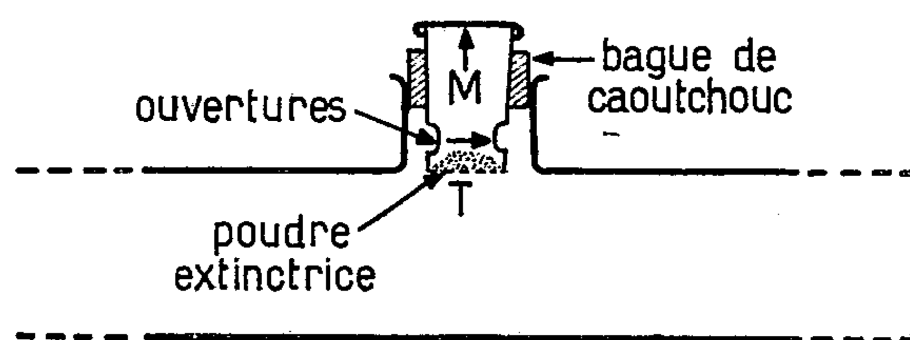


Fig. 2

On a constaté ainsi que des poudres inertes, telles que le talc, ne s'opposaient pas à la propagation de l'explosion, bien que formant un nuage très dense correspondant à la mise en suspension d'une dose de 4 g (maximum expérimental possible). Au contraire, les produits reconnus comme extincteurs spécifiques dans le cas des flammes statiques permettent également l'arrêt des explosions pour des doses relativement faibles : 300 mg de $C_2O_4K_2$, fluidifié par 10 %

de SiO_2, forment un léger nuage sur lequel la flamme vient s'éteindre, *en donnant l'impression de rebondir comme sur un mur.* NO_3K (à 10 % de SiO_2) a une dose extinctrice assez voisine (400 mg); mais il est curieux de noter que SiF_6K_2, nettement moins actif que l'oxalate sur les flammes statiques, se comporte ici beaucoup mieux puisque sa dose extinctrice n'est que de 150 mg.

Un dernier dispositif (*fig.* 3) donne une image réduite du « coup de poussière ». Dans un tube horizontal en pyrex ouvert aux deux bouts, on dispose une petite brosse cylindrique effleurant la génératrice inférieure du tube sur toute sa

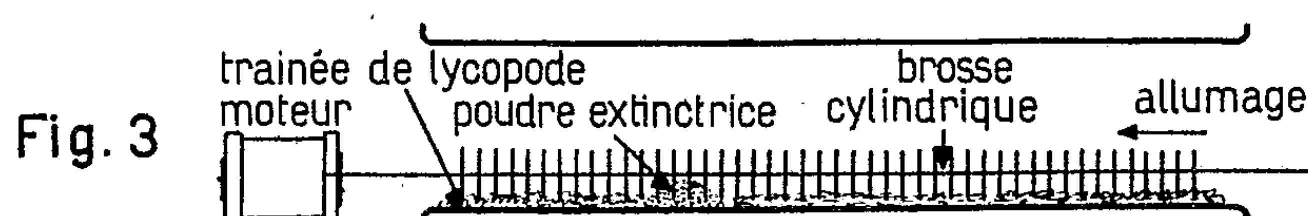


Fig. 3

longueur. Une légère traînée de poudre de lycopode, déposée le long de cette génératrice, est mise en suspension par une vive rotation de la brosse; l'allumage à une extrémité donne naissance à une flamme explosive qui parcourt le cylindre à une vitesse élevée. L'effet extincteur d'une poudre s'éprouve en en plaçant une petite prise d'essai sur le lycopode, en un point donné : c'est en ce point que la flamme s'éteint instantanément.

La petitesse relative des quantités de substance extinctrice mises en œuvre dans ces expériences autorise à penser à un phénomène de nature catalytique. Ce puissant pouvoir extincteur semble susceptible de conduire à d'importantes améliorations des moyens actuels de lutte contre le feu et les explosions.

MORPHOGÉNÈSE VÉGÉTALE. — *Études expérimentales sur la spécificité des Hyménomycètes. Nutrition et balancement des caractères morphologiques culturaux chez* Armillariella mellea *et* Clitocybe tabescens. Note de M. **Roger Heim** et Mme **Micheline Jacques-Félix**.

Cette Note inaugure une nouvelle série d'observations sur la spécificité des Hyménomycètes, s'appliquant aux particularités comparées de leurs cultures pures et, dans le cas présent, à celles des *Armillariella mellea* et *Clitocybe tabescens* dont on a pu prétendre que le premier n'était que la forme annulée du second. Ainsi poursuivrons-nous l'application de la méthode expérimentale qui a conduit l'un de nous à discuter de la valeur spécifique de Polyporés des genres *Ganoderma* et *Xanthochrous* par l'examen des cultures réalisées sur milieux artificiels ou naturels, au laboratoire [1].

(1) R. Heim, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 421; *La Mycothèque (du Muséum)*, Paris, 1949.

Le problème de la spécificité « *Armillariella-Clitocybe tabescens* » a été examiné déjà par plusieurs auteurs, soit sous l'angle morphologique et biologique (T. Petch, R. Buller, C. H. Gadd et E. M. Wilcox), soit grâce aux cultures pures [H. R. Totten, P. V. Siggers, C. A. Richards, A. G. Lisi, V. Benton et J. Ehrlich, A. E. Edgecombe, J. Reitsma, F. S. Wolpert et surtout A. S. Rhoads (²)]; ces dernières ont établi l'existence de nombreuses variations entre les souches diverses d'Armillaire. Rhoads a pu affirmer que l'on ne pouvait considérer le *Cl. tabescens* comme forme exannulée de l'*Armillariella* et que, malgré leurs ressemblances, les deux Agarics seraient spécifiquement distincts : inaptabilité du *mellea* à fructifier en culture artificielle contrairement au *tabescens*, types de pourritures quelque peu différents, moindre tendance au rayonnement en palmettes et moindre fréquence des rhizomorphes chez *tabescens* dont les parties aériennes émoussées, courtes, de couleur claire, seraient non luminescentes, contrairement à *mellea* dont l'optimum thermique de croissance est moins élevé.

En fait, les premiers essais que l'un de nous avait réalisés (³), avant Rhoads, l'ont conduit à une conception plus nuancée qui l'incitait à considérer : 1° qu'il existait un certain balancement entre la teneur en glucides du milieu, la formation de rhizomorphes, favorisée par une augmentation de celle-là, et la production d'un exopigment; 2° que les dissemblances dans les aspects culturaux ne contredisaient pas l'intime parenté entre les deux espèces dont l'identité des particularités morphologiques en culture pouvait être réalisée dans des conditions nutritives, ou écologiques, distinctes, correspondant à des exigences dont les différences s'expliquaient en grande partie par un certain décalage dans les optimum de croissance, liés aux facteurs en jeu.

Dans nos nouveaux essais, nous avons utilisé trois souches : l'une d'*Armillariella mellea*, provenant de la région parisienne (*A*), l'autre d'une forme mineure tropicale et affine (*A. elegans* Heim), récoltée en forêt ancienne camerounaise (Kribi) (*a*), enfin de *Cl. tabescens* recueilli dans le Perche (*C*). Nos observations mettent en évidence la variabilité des quatre critères morphologiques essentiels, productions mycélienne, rhizomorphique, exo et endopigmentaire, et leurs corrélations.

Sur milieux minéraux (Leonian, Kauffmann, Brown), le développement des Armillaires *A* et *a* est mauvais, surtout de *A*, et les rhizomorphes n'apparaissent pas (ou seulement d'une façon indicative), même si l'on ajoute des sucres, ce qui incite à penser que cette croissance ne dépend pas que des hydrates de carbone. Avec les milieux organiques (maltea, Sabouraud, Dodge), le développement rhizomorphique suit l'augmentation de la

---

(²) *Mycologia*, 37, 1945, p. 741-766.

(³) R. Heim, *Bull. Soc. Chimie biol.*, 29, 1942, p. 47-79.

teneur en sucre jusqu'à un certain optimum, qui varie avec la nature du glucide et celle du Champignon : plus élevé avec *a* qu'avec *A* [sur maltea liquide, aux faibles doses (30 $^0/_{00}$), *A* produit des rhizomorphes, *a* très peu, *C* non ou à peine; aux doses moyennes ($>50\,^0/_{00}$), seul *a* forme des rhizomorphes : ici, les cultures de *A* et de *C* s'identifient]. L'exopigment apparu est soumis à cette même influence, en opposition avec la formation de rhizomorphes; le balancement est beaucoup plus net avec *A* sur Sabouraud glucosé où l'exopigment diminue et les rhizomorphes s'intensifient en même temps que la teneur en glucose s'élève (de 5 à 40 $^0/_{00}$). Sur Sabouraud maltosé, les cultures, dans les trois formes, offrent un exopigment très foncé, mais ne présentent jamais de rhizomorphes quelle que soit la concentration en sucre (5 à 120 $^0/_{00}$). Les meilleures cultures se produisent sur substances végétales, à la fois pour *A*, *a* et *C* : carotte, avoine, sciures de bois de hêtre et de *Coffea*, céleri. Sur milieu de Lutz (sur maïs moins nettement), les cultures de *a* et de *C*, extrêmement proches, sont assez distinctes de celles de *A*.

Un comportement de *a*, plus proche de *C* que de *A*, se retrouve quand l'on ajoute au milieu certaines substances de croissance (aneurine, biotine, mésoinositol) : alors, le développement rhizomorphique de *a* se situe entre celui de *A*, net, et de *C*, nul ou très faible. Au contraire, l'action du lait de coco frais, ajouté au malt à 15 $^0/_{00}$, produit un rapprochement entre les aspects culturaux de *C* et de *A* (mêmes coussinets duveteux, rhizomorphes rares avec *A* et nuls avec *C*), tandis que les corémies nombreuses, formées sur *a*, l'éloignent des deux Champignons d'Europe.

La forme des cordonnets varie d'ailleurs selon les milieux et l'action spécifique de chacun de ceux-ci est à ce propos évidente : sur céleri, les rhizomorphes s'amincissent; sur orange ils s'élargissent, aussi bien sur *A*, *a*, *C*; sur fragments d'orange, dans le liquide formé, ils sont longs et très larges chez les Armillaires, plus étroits et plus courts chez *C*, mais, dans les trois cas, ils se montrent à la fois dentelés, finement et abondamment ramifiés; sur banane, ceux de *A* et *C* se ressemblent fort. D'autres particularités de ces cordonnets apparaissent différentes selon le Champignon, sur un même milieu : sur navet, ils sont plats et blanc nacré avec *a*, ronds et brun roux ou plats et blancs avec *A*, plus ramifiés, blancs et plats avec *C*. Cependant, souvent les cordonnets de *C* sont plus étroits, plus ramifiés et plus courts que chez *A* et surtout chez *a* (sur tomate, ananas, macérés de bois de hêtre et de *Coffea arabica*); sur pêche, les rhizomorphes des Armillaires atteignent jusqu'à 1 cm de large.

Contrairement aux autres milieux végétaux, à base de haricots verts, fond d'artichaut, céleri-rave, navet, tomate, où les rhizomorphes apparaissent constamment à la fois sur *A*, *a* et *C*, sur fragments de pomme de terre le noircissement du milieu est, dans les trois formes, en rapport

avec l'absence ou la rareté des rhizomorphes. Si l'on ajoute un sucre au bouillon de pomme de terre, les résultats diffèrent : avec glucose et maltose, *a* et *A* donnent des rhizomorphes, *C* non; avec lactose, ces productions sont rares chez *a*, absentes chez *A* et *C*; avec lévulose, elles ne se montrent que pour *a* et *A*; avec saccharose, jamais. C'est le glucose le plus favorable quant à l'action rhizomorphogène pour *a* et *A*. Le mécanisme ne s'est déclenché pour *C* qu'en présence d'une circonstance fortuite : infection bactérienne, ensemencement anaérobie.

De ces essais, faits à une même température (24° C), il résulte déjà que l'Armillaire européen est plus exigeant et plus spécialisé au point de vue nutritif que l'Armillaire tropical et le Clitocybe plus encore, que ce dernier forme souvent passage entre les deux Armillaires tant en ce qui concerne son développement rhizomorphique que mycélien. Bien entendu, les cultures des deux Armillaires sont parfois très ressemblantes (gélose xylosée donnant un exopigment abondant chez les Armillaires seulement), mais le Clitocybe est souvent plus près de l'un des Armillaires, tantôt de *a* (sur crème de maïs gélosée, Lutz), tantôt de *A* (sur maltea, céleri-rave), que les deux Armillaires ne le sont l'un de l'autre. D'autre part, si nous plaçons les milieux naturels utilisés dans l'ordre croissant du développement rhizomorphique, nous obtenons trois séries tout à fait parallèles.

PHYTOPATHOLOGIE. — *D'un cycle annuel de la sensibilité des tomates aux toxines*. Note de M. **Ernst Gäumann** et Mme **Stephi Naef-Roth**.

Il est connu que chez plusieurs maladies des plantes, l'intensité des symptômes varie au cours de la période de végétation. De même, nous savons que l'apparition de ces variations cycliques est liée à une interaction entre les conditions climatiques qui favorisent plus ou moins le parasite et une variation cyclique de la disposition de la plante hôte. Mais nous ignorons de quelle manière les variations de la disposition de la plante hôte influencent sa résistance au parasite et jusqu'à quel point elles modifient sa sensibilité aux toxines du parasite (défense anti-infectionnelle *versus* défense antitoxique).

Pour analyser la question, nous avons semé chaque mois, en serre, des tomates de l'espèce Tuckswood et nous avons cultivé les jeunes plantes obtenues dans des conditions analogues. Les facteurs maintenus constants au cours de l'année étaient : la nutrition, la température, l'humidité de l'air, etc., et les facteurs variables : la qualité et l'intensité de la lumière solaire.

Chaque mois, nous avons choisi 20 plantes présentant le même stade de croissance. En laboratoire, dans des conditions de température, d'humidité et d'éclairage constantes, nous leur avons fait absorber 150 mg de

lycomarasmine par kilogramme de poids de plante fraîche. (La lycomarasmine est une toxine qui est produite par le *Fusarium lycopersici*, parasite provoquant une maladie de flétrissement des plants de tomates.) Après 48 h, nous avons évalué l'intensité des dégâts toxigènes.

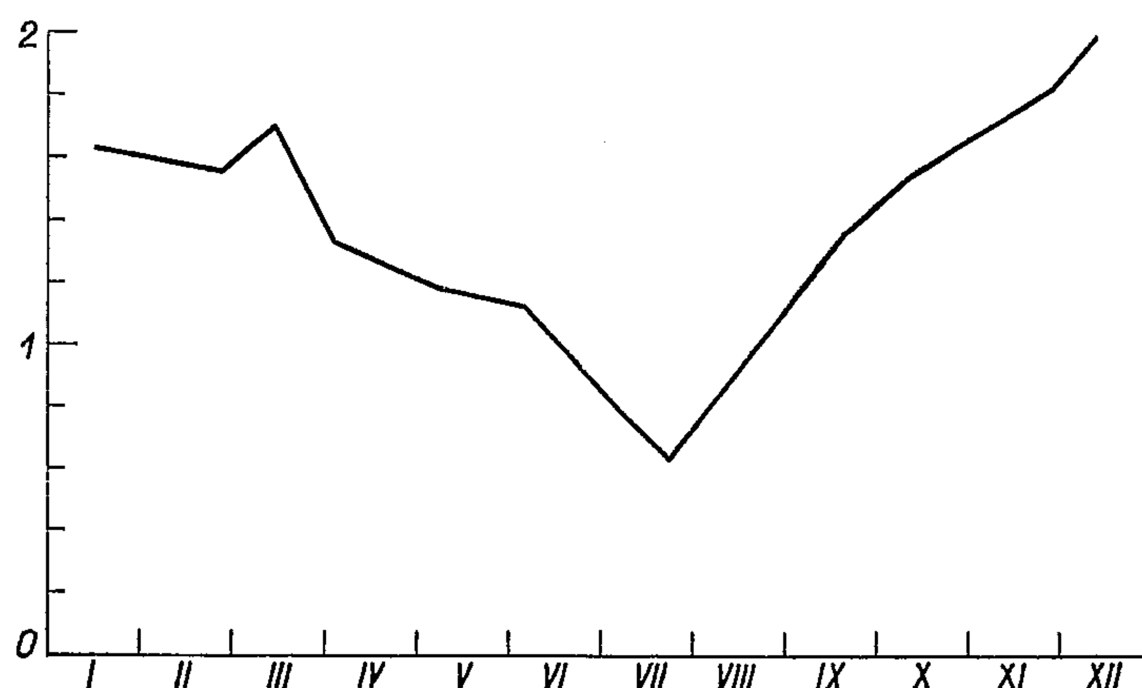


Fig. 1. — La sensibilité à la lycomarasmine de jeunes plants de tomates au cours de l'année 1951. *Abscisse :* Époque de l'application de la toxine. — *Ordonnée :* Moyenne de l'intensité des dommages causés à la plante, dans l'échelle de 0 (pas de dommage) à 4 (nécrose totale).

Les moyennes arithmétiques des résultats de l'année 1951 sont représentées par la figure 1. Nous constatons que la sensibilité des plants de tomates à la toxine suit un cycle annuel, qu'elle est *ceteris paribus* trois fois plus élevée en décembre qu'en juillet. Les variations de la sensibilité aux maladies au cours d'une année (et spécialement des plantes en serre) ne dépendent donc pas uniquement des variations de la résistance de la plante au parasite, mais aussi des variations de la sensibilité aux toxines produites par celui-ci. Nous pouvons supposer qu'il existe, dans le cas présent, une relation entre les différents degrés de sensibilité aux toxines et les variations de l'apport de lumière, au cours de l'année.

Nous retrouvons un cycle annuel semblable, quant à la disposition de l'homme pour certaines maladies infectieuses, telles que la grippe. Le virus de la grippe peut être considéré comme étant ubiquitaire. Malgré ce fait, le nombre des individus tombant malades augmente durant les mois d'hiver (*fig.* 2). La cause doit en être une disposition plus favorable de la population à la maladie durant les mois d'hiver, provoquée par les nombreux refroidissements que nous subissons et par une avitaminose cyclique, par exemple le manque d'acide ascorbique de nos aliments. Il serait probablement possible de mettre en corrélation la courbe de la grippe de la figure 2 avec une courbe des variations annuelles de la teneur en acide ascorbique de nos aliments.

Il n'est, d'ailleurs, pas exclu que la différence de sensibilité aux toxines

de la plante « la tomate » ne soit due à un mécanisme entrant dans le domaine des vitamines. Gäumann, Naef et Reusser ont montré qu'une vitamine, la strépogénine, était capable d'inactiver la lycomarasmine. La sensibilité aux toxines des plants de tomates dépend donc dans une certaine mesure de la teneur en vitamines antagonistes des toxines de flétrissement.

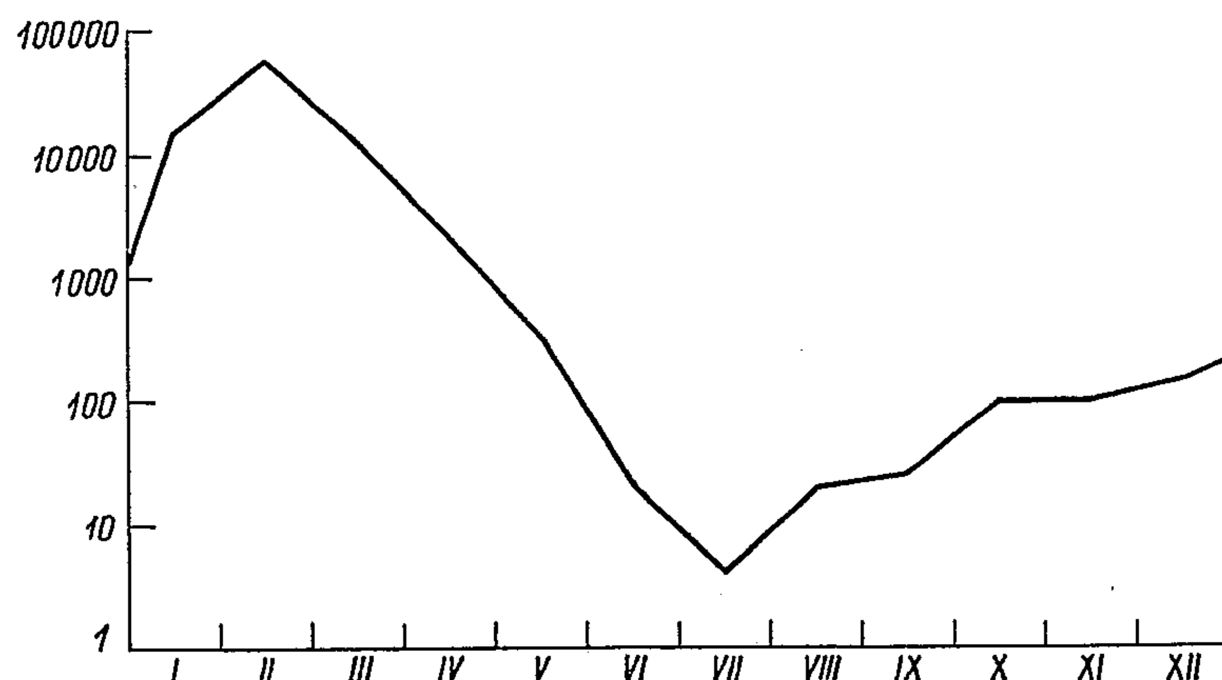


Fig. 2. — La fréquence de la grippe en Suisse durant l'année 1951, d'après les contrôles du Service fédéral de l'hygiène publique à Berne. *Abscisse :* Mois de l'année. — *Ordonnée :* Nombre de cas de grippe annoncés, en représentation logarithmique.

Or, chez certaines plantes, la production de certaines vitamines, telles que l'acide ascorbique, dépend de la quantité de lumière absorbée, car certains sucres servent de produits de base à la biosynthèse de l'acide ascorbique. Il serait donc possible que l'aspect de la courbe 1, évoluant en fonction de la lumière, soit en réalité conditionné par la synthèse de vitamines, synthèse elle-même fonction de la lumière.

MÉDECINE. — *Acide nicotinique, acide isonicotinique, amide nicotinique, hydrazide de l'acide isonicotinique et indice chronologique vestibulaire.* Note (*) de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Dans une Note du 28 juin 1948 (1) nous avons comparé l'action de l'acide et de l'amide nicotinique sur l'indice chronaxique vestibulaire (L. Lapicque) (ou chronaxie vestibulaire de G. Bourguignon). Nous avons montré que ces deux « *vitamines* » bien que présentant une formule chimique voisine (différenciées par la présence de NH_2 dans l'amide), jouissant l'une et l'autre vis-à-vis de la pellagre d'une même action thérapeutique se diffé-

(*) Séance du 5 janvier 1953.

(1) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 113, 1948, nos 17-18, p. 1134.

rencient nettement par leur action sur la chronaxie vestibulaire; l'acide étant « *neutre* » (non modificateur de cette chronaxie), l'amide étant constamment « *abaisseur* » de cette C. V., quelle que soit la voie d'introduction adoptée (orale et parentérale).

Reprenant ces expériences (²), nous avons ultérieurement cherché si ces deux substances (acide et amide nicotinique) conservaient une permanence d'action lorsque celle-ci était longtemps prolongée. De ces expériences (toutes comparables dans leurs résultats), retenons l'une d'entre elles, poursuivie pendant 405 jours (mensuration chronaxique tous les deux ou trois jours). Pendant cette longue période, le pigeon recevant quotidiennement l'acide nicotinique a maintenu sa C. V. à son niveau de départ (10^{σ}), alors que le pigeon à l'amide nicotinique (15^{σ} au départ) amorce sa chute C. V. dès le 6ᵉ jour passant à 6^{σ} le 16ᵉ et tombant à 1^{σ} le 34ᵉ jour, chiffre au niveau duquel il s'est constamment maintenu pendant 405 jours (avec quelques légères variations à 1^{σ} ou 2^{σ}). Après suppression de l'amide nicotinique, il a mis 60 jours pour revenir à la normale de départ (15^{σ}).

La récente introduction dans la thérapeutique phtisiologique d'un dérivé de l'acide isonicotinique, l'hydrazide de l'acide isonicotinique [ou isonicotinhydrazide (I. N. H.)] nous a amené à comparer son action sur la C. V. avec celle observée pour l'acide et l'amide nicotinique.

Était-il « neutre » devant cette chronaxie vestibulaire, comme l'acide, ou « abaisseur » comme l'amide ?

Une série d'expériences dont les résultats sont concordants, nous a montré que l'hydrazide de l'acide isonicotinique, possédait comme l'amide nicotinique un pouvoir nettement abaisseur de la C. V.

Nous ne citerons que deux exemples, l'un relatif à l'action d'une dose 50 mg (forte pour le pigeon), l'autre de 100 mg. Reprenant nos expériences antérieures sur l'amide nicotinique, nous avons comparé à nouveau son action sur la chronaxie vestibulaire avec celle de l'hydrazide de l'acide isonicotinique.

Une dose de 50 mg dans les deux cas abaisse régulièrement la C. V., avec une rapidité comparable pour les deux substances.

Une dose très forte (100 mg de l'une et l'autre substance) abaisse plus rapidement encore cette chronaxie. A noter que le poids des pigeons, qui s'est maintenu à la normale avec l'amide nicotinique a montré une tendance à fléchir chez la plupart avec l'hydrazide de l'acide isonicotinique.

L'expérience du vol « forcé » a permis un vol normal dans le cas des deux substances à la dose de 50 mg. Par contre, la forte dose de 100 mg a permis avec l'amide nicotinique un vol très prolongé, qui a été nette-

(²) G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1384.

ment raccourci chez les pigeons recevant la même dose d'hydrazide de l'acide isonicotinique, révélant un certain degré d'intoxication des centres nerveux.

Ces recherches n'envisagent naturellement pas l'action thérapeutique de ces substances. On remarquera, toutefois, que l'amide nicotinique, contrairement à l'hydrazide de l'acide isonicotinique de composition si proche et de même action sur la chronaxie vestibulaire n'est doué d'aucun pouvoir antituberculeux, du moins nettement démontré.

Il importait, par ailleurs, de comparer l'action de l'acide isonicotinique sur la C. V. avec celle de son hydrazide. Une série d'expériences nous a montré que cette action était « neutre ». Pendant des semaines, les pigeons recevant l'acide isonicotinique (Roche) ont maintenu à la normale leur C. V. pendant que s'abaissait rapidement celle des pigeons à l'hydrazide. Il y a donc lieu de faire un rapprochement entre l'action « neutre » de l'acide nicotinique et celle de l'acide isonicotinique (d'où dérive l'hydrazide), et l'action nettement abaissante de l'amide nicotinique et de l'hydrazide de l'acide isonicotinique.

Il existe donc, en ce qui concerne leur action sur la C. V., une différence nette entre le groupe acide nicotinique-acide isonicotinique et le groupe, amide nicotinique-hydrazide de l'acide isonicotinique, le premier étant « neutre », le second abaisseur de cette chronaxie. Pour expliquer cette différence des recherches biochimiques s'imposent.

M. **René Thiry** adresse à l'Académie un Ouvrage de M. Jean Loiseau intitulé : *La Mécanique rationnelle dans un espace à quatre dimensions et ses applications*, dont il a écrit la *Préface*, et qui constitue le n° 270 des *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la place d'Astronome titulaire à l'Observatoire de Paris, vacante par le décès de M. *Bernard Lyot*, pour la première ligne, M. *André Lallemand* obtient 44 suffrages contre 19 à M. *Henri Mineur*, 3 à M. *Paul Couderc* et 1 à Mme *Rose Bonnet-Sainturier*.

Pour la seconde ligne, M. *Paul Couderc* obtient 44 suffrages contre 13 à M. *Henri Mineur*, 1 à Mme *Rose Bonnet-Sainturier* et 1 à M. *Daniel Barbier*; il y a un bulletin blanc.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne .... M. **André Lallemand**.
En seconde ligne .... M. **Paul Couderc**.

CORRESPONDANCE.

M. **Gilbert Cours** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Tables de Constantes et Données numériques. 5. Constantes sélectionnées. *Atlas des longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques*, établi par R.-F. Barrow, A.-D. Caunt, A.-R. Downie, R. Herman, E. Huldt, A. Mackellar, E. Miescher, B. Rosen et K. Wieland.

Il signale également un fascicule polycopié : *Documentation mathématique*. Textes publiés sous la direction de Paul Belgodère, fasc. 23.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la cohomologie des variétés analytiques complexes*. Note (*) de M. **Pierre Dolbeault**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Compte tenu de la trivialité locale de la d''-cohomologie sur une variété analytique complexe V, on interprète, du point de vue global, les espaces vectoriels de cohomologie de V à coefficients dans le faisceau des germes de formes différentielles holomorphes, fermées ou non.

1. Sur une variété analytique complexe V, l'opérateur de différentiation d transforme un courant T de type (p,r) en la somme d'un courant d'T de type $(p+1, r)$ et d'un courant d''T de type $(p, r+1)$. On a $d'd'=d''d''=0$. On peut donc définir la d''-cohomologie des courants et plus précisément le sous-espace de type (p,r) de l'espace vectoriel de d''-cohomologie. Définitions analogues pour les formes différentielles C^∞.

Pour tout ouvert U, soit $A_U^{p,r}$ l'espace vectoriel des courants de type (p,r) dans U. Pour un point $M \in V$, soit $A_M^{p,r}$ l'espace des germes de courants au point M, i. e. la limite inductive des $A_U^{p,r}$ pour les U contenant M. Dans la réunion $A^{p,r}$ des $A_M^{p,r}$ $(M \in V)$, on met une topologie à la manière habituelle pour définir le faisceau ([1]) des germes de courants de type (p,r). Définition

(*) Séance du 5 janvier 1953.

([1]) Pour la théorie générale des faisceaux et de la cohomologie, *voir* H. Cartan, *Séminaire de topologie algébrique*, Paris, 1950-1951 ; ou Thèse de R. Thom, *Ann. Ecole Norm. Sup.*, 69, 1952, p. 109-182 (*voir* l'Introduction).

analogue du faisceau $F^{p,r}$ des germes de courants d''-*fermés* de type (p,r), du faisceau $\Omega^p = F^{p,0}$ des germes de formes différentielles holomorphes de degré p, du faisceau Φ^p des germes de formes différentielles holomorphes fermées de degré p. On sait (¹) que tout faisceau $\mathcal{F}$ d'espaces vectoriels définit des espaces vectoriels de cohomologie $H^q(V, \mathcal{F})$ pour q entier ≥ 0 qu'on peut définir, par exemple, à l'aide de recouvrements ouverts localement finis.

2. Théorème 1. — *Pour tous entiers* $p, q \geq 0$, *l'espace vectoriel* $H^q(V, \Omega^p)$ *est canoniquement isomorphe au sous-espace* $H^{p,q}(V)$ *des éléments de type* (p, q) *de la* d''-*cohomologie des courants* (*resp. des formes différentielles* C^∞).

La démonstration repose sur le lemme suivant dû à A. Grothendieck (inédit) :

Lemme. — *Si un germe de courant* (*resp. de forme* C^∞) t *est* d''-*fermé de type* (p, q), $(q > 0)$, *il existe un germe de courant* (*resp. de forme* C^∞) s *de type* $(p, q-1)$ *tel que* $t = d''s$.

Faisons la démonstration (²) pour les courants. Tout courant dans un voisinage d'un point M de l'espace numérique complexe C^m coïncide, au voisinage de M, avec un courant T à support compact dans C^m. Soit G l'opérateur linéaire sur les courants à support compact (de C^m) qui, à chaque courant T, associe son potentiel newtonien; on a donc $T = \Delta GT$, ou encore, ∂'' étant la composante de type $(0, -1)$ de l'opérateur de codifférentiation sur C^m muni de la métrique euclidienne, $T = d''(2\partial'' GT) + 2\partial'' G d''T$. Si $d''T$ est nul dans un voisinage U de M, $h = \partial'' G d''T$ est harmonique dans U, donc analytique; de plus $d''h = 0$ dans U, donc h est un d''-bord au voisinage de M, et il en est de même de T.

Le lemme exprime que la suite des homomorphismes de faisceaux

$$0 \to F^{p,r} \xrightarrow{j} A^{p,r} \xrightarrow{d''} F^{p,r+1} \to 0 \quad (^3) \tag{1}$$

est exacte. (1) définit une suite exacte de cohomologie

$$\ldots \to H^{q-r-1}(V, A^{p,r}) \to H^{q-r-1}(V, F^{p,r+1}) \to H^{q-r}(V, F^{p,r}) \to H^{q-r}(V, A^{p,r}) \to \ldots \tag{2}$$

pour $q > r$. Il est classique que $H^q(V, A^{p,r}) = 0$ pour $q > 0$; le théorème en résulte aussitôt.

3. Soit B^p le faisceau $\sum_{q,r\geq 0} A^{p+r,q}$; B^p est gradué et stable pour d; $\mathcal{B}^p$, espace vectoriel des sections de B^p, est aussi gradué et stable pour d. Son espace de d-cohomologie $H(\mathcal{B}^p)$ est gradué; soit $K^{p,q}(V)$ le sous-espace des éléments de degré $p+q$ de $H(\mathcal{B}^p)$.

(²) Cette démonstration diffère de celle de A. Grothendieck et m'a été communiquée par H. Cartan.

(³) j désigne l'homorphisme d'inclusion.

THÉORÈME 2. — *Pour tous entiers p, $q \geqq 0$, l'espace vectoriel $H^q(V, \Phi^p)$ est canoniquement isomorphe à $K^{p,q}(V)$ calculé pour les courants ou les formes différentielles C^∞.*

B^p/B^{p+1} est canoniquement isomorphe à $A^p = \sum_{q \geqq 0} A^{p,q}$ muni de l'opérateur d''; de plus, tout germe de forme holomorphe fermée de degré au moins égal à un est la différentielle d'un germe de forme holomorphe. Soit $B^{p,r}$ (resp. $\Phi^{p,r}$) le sous-faisceau des éléments de B^p (resp. des éléments d-fermés de B^p) de degré $(p+r)$; la suite d'homomorphismes (³).

$$(3) \qquad 0 \to \Phi^{p,r} \xrightarrow{j} B^{p,r} \xrightarrow{d} \Phi^{p,r+1} \to 0$$

est exacte. Compte tenu de $H^q(V, B^{p,r}) = 0$ pour $q > 0$, le théorème 2 résulte de la suite exacte de cohomologie définie par (3).

Remarque. — Les théorèmes 1 et 2 sont valables pour la cohomologie à supports compacts [1].

4. *Applications.* — *a.* Le théorème 1 entraîne $H^q(V, \Omega^p) = 0$ pour $q > m$, $2m$ désignant la dimension réelle de V.

b. Les classes d'espaces fibrés analytiques principaux de base V, de fibre le groupe additif des complexes, sont en correspondance biunivoque avec les éléments de $H^1(V, \Omega^0)$ donc avec ceux de $H^{0,1}(V)$.

c. Pour qu'une classe de cohomologie entière, de dimension 2, soit l'obstruction topologique d'un espace fibré analytique principal ayant pour fibre le groupe multiplicatif des complexes, il faut et il suffit que son image dans la cohomologie réelle soit définissable par une forme différentielle fermée de type (1, 1) [4].

d. Dans le cas où V est kählérienne compacte, les espaces vectoriels $H^{p,q}(V)$ et $K^{p,q}(V)$ qui interviennent dans les théorèmes 1 et 2 sont respectivement isomorphes à l'espace vectoriel des formes harmoniques complexes de type (p, q) et à $\sum_{0 \leqq i \leqq q} H^{p+i,q-i}(V)$.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'emploi des moulinets hydrométriques dans l'air.*

Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Louis Castex**, transmise par M. Charles Camiche.

Les frottements dans les roulements ou les pivots faussent, en général, même aux grandes vitesses, les indications fournies par un moulinet placé dans un courant d'air et taré dans l'eau.

(⁴) Ce résultat m'a été indiqué par J.-P. Serre, comme application du théorème 1, dans le cas où la base est kählérienne compacte.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

Nous avons comparé les conditions de fonctionnement des moulinets hydrométriques, normalement utilisés pour la mesure de la vitesse d'un courant d'eau, à celles de ces mêmes appareils, placés dans un courant d'air.

Pour un moulinet donné, V, n, ρ désignant respectivement la vitesse d'attaque, le nombre de tours et la densité du fluide pour le fonctionnement dans l'eau, et V', n', ρ', les mêmes quantités, dans l'air, la proportionnalité des vitesses d'attaque aux vitesses périphériques impose la condition fondamentale de similitude

$$(A) \qquad \frac{V}{n} = \frac{V'}{n'}.$$

De plus, en négligeant l'influence de la viscosité du fluide, les couples exercés par celui-ci, sur le moulinet prennent la même valeur, si, en même temps que la condition (A), on vérifie la relation

$$(B) \qquad \rho V^2 = \rho' V'^2.$$

Simultanément, les couples de frottement, d'ailleurs faibles, dans les roulements ou les pivots, deviennent égaux, dans la mesure où le coefficient de frottement reste lui-même constant malgré les variations de vitesse et le changement du fluide dans lequel est plongé le moulinet.

Les conditions (A) et (B) peuvent se mettre sous la forme

$$(C) \qquad \frac{V'}{V} = \frac{n'}{n} = \sqrt{\frac{\rho}{\rho'}} = m \# 28,5.$$

Dans nos expériences, nous comparons les courbes

$$(n, V) \quad \text{et} \quad \left(\frac{n'}{m}, \frac{V'}{m}\right)$$

obtenues respectivement dans l'eau et dans l'air.

Les expériences ont été faites, d'une part, dans le bassin de tarage du Laboratoire de Banleve (longueur : 117 m, section mouillée : 14 m²), d'autre part, dans la soufflerie aérodynamique (diamètre de la veine : 2,40 m).

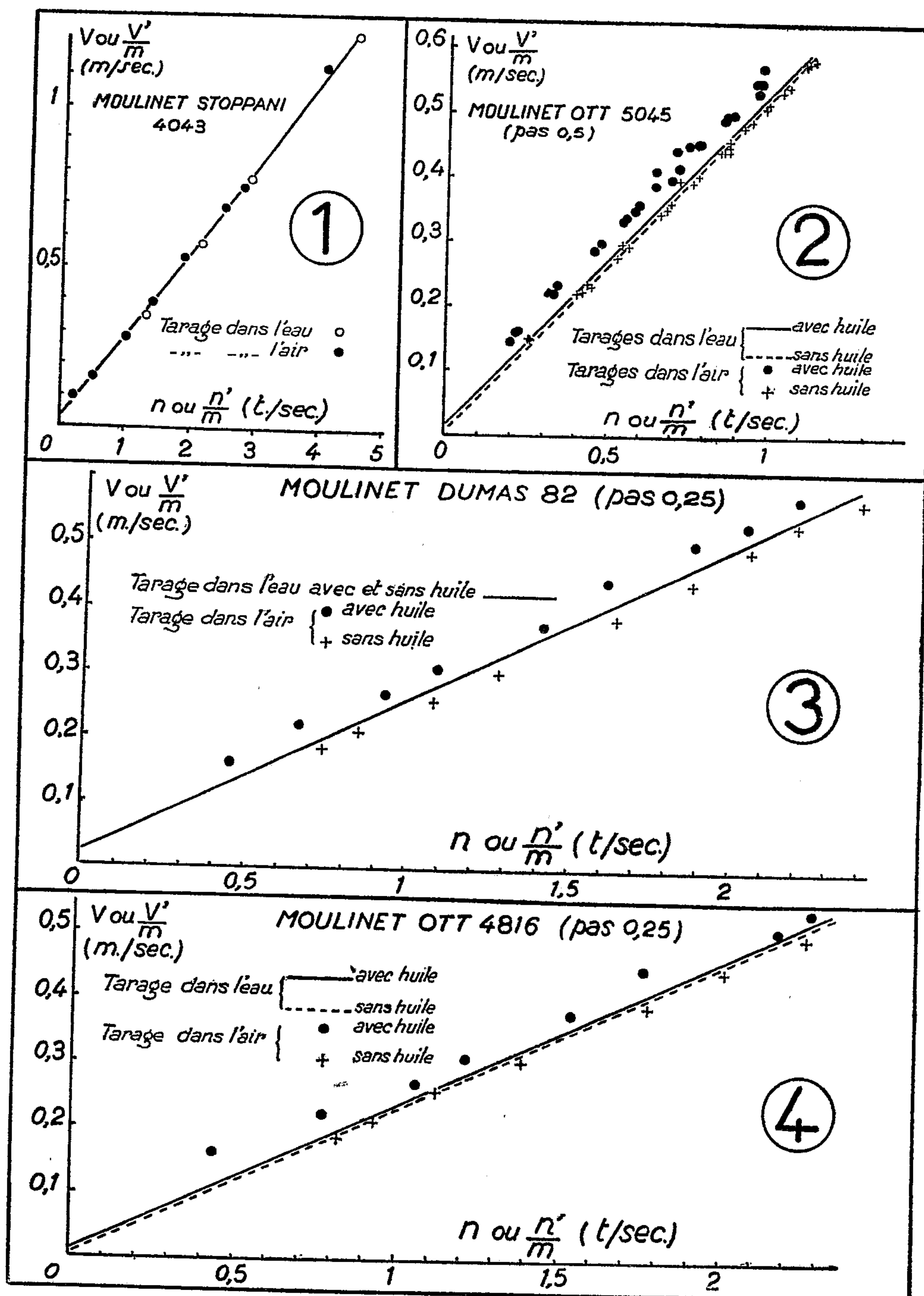
1. *Moulinets montés sur pivots.* — Les essais ont été faits tout d'abord avec divers moulinets Stoppani, Richard ou Ott, montés sur pivots.

Les mesures ont été trés rapidement arrêtées par suite de l'usure des pivots consécutive aux vitesses de rotation élevées des moulinets placés dans l'air.

Toutefois, les essais effectués avec le moulinet Stoppani 4043 monté sur pivot ont donné des résultats très concordants, (*fig.* 1).

2. *Moulinets montés sur roulement à billes.* — D'autres expériences ont été effectuées sur divers moulinets Ott et Dumas à roulement à billes. Dans les unes, les roulements étaient normalement huilés, dans les autres, l'huile avait été éliminée (*fig.* 2, 3 et 4).

Suivant que les roulements sont huilés ou non, on obtient des différences, légères dans l'eau, mais nettement accentuées dans l'air.



En première approximation, dans l'air, avec des roulements sans huile, on obtient des vitesses de rotation supérieures à celles que donne le fonction-

nement dans l'eau; les écarts sont de sens inverse avec des roulements dans l'huile.

Conclusion. — Les frottements dans les roulements où les pivots empêchent d'obtenir une bonne similitude du fonctionnement des moulinets dans l'air et dans l'eau. Les différences sont très faibles pour les moulinets à pivot. Dans le cas, des roulements à billes, les écarts diminuent si l'on supprime l'huile pour la mesure dans l'air.

HYDRAULIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la représentation des mouvements de matériaux solides en modèle réduit. Similitude de l'évolution des fonds, et des actions de triage granulométrique.* Note (*) de M. **Jean Laurent**, présentée par M. Henri Villat.

L'auteur montre que les actions de l'eau sur les matériaux transportables peuvent être reproduites avec une fidélité parfaite sur modèle réduit, en ce qui concerne, non seulement l'évolution des fonds fluviaux et marins, mais aussi le triage granulométrique.

L'une des principales difficultés des essais hydrauliques sur modèle réduit consiste à choisir le matériau devant représenter, dans la maquette, le matériau mobile de la nature.

Le comportement d'un matériau sous l'effet des actions hydrauliques dépend, en effet, de plusieurs paramètres : densité, rugosité, granulométrie, qui interviennent dans des proportions échappant pratiquement à l'analyse.

Pour déterminer la nature du matériau qui convient à chaque cas particulier, on se base habituellement sur les résultats obtenus au cours de recherches ayant eu pour but de résoudre des problèmes analogues.

La nature du matériau ayant été définie, il reste à préciser la granulométrie à adopter. Cette détermination constitue l'un des buts du tarage du modèle qui consiste à s'assurer de sa fidélité en reconstituant, sur celui-ci, certains phénomènes connus du passé.

On trouve, en général, que la fidélité du modèle ne peut être obtenue que pour une granulométrie comprise entre des limites bien déterminées.

Il est à noter que ces limites ne coïncident pas nécessairement avec celles encadrant la granulométrie du sable naturel, le matériau utilisé en modèle réduit étant, dans de nombreux cas, formé de grains plus gros que le sédiment correspondant dans la nature.

Nous citerons, comme exemple, le cas particulier d'un fleuve à marées étudié sur modèle réduit au Laboratoire central d'Hydraulique de France,

(*) Séance du 5 janvier 1953.

en vue de déterminer les moyens de réaliser un approfondissement de l'embouchure.

Le matériau reconnu comme le meilleur pour représenter le sable était de la bakélite broyée; l'expérience a montré que la fidélité du modèle ne pouvait, dans le cas considéré, être obtenue qu'avec un mélange de grains de diamètre compris entre 2 et 0,2 mm, alors que la granulométrie des sables de la nature allait de 0,8 à 0,1 mm.

La fidélité de ce modèle est attestée par la figure 1 qui donne la répartition, le long du fleuve, des zones érodées et des zones sédimentées, d'une part, en nature, après une crue déterminée et, d'autre part, en maquette, après reproduction d'une crue d'intensité maximum équivalente.

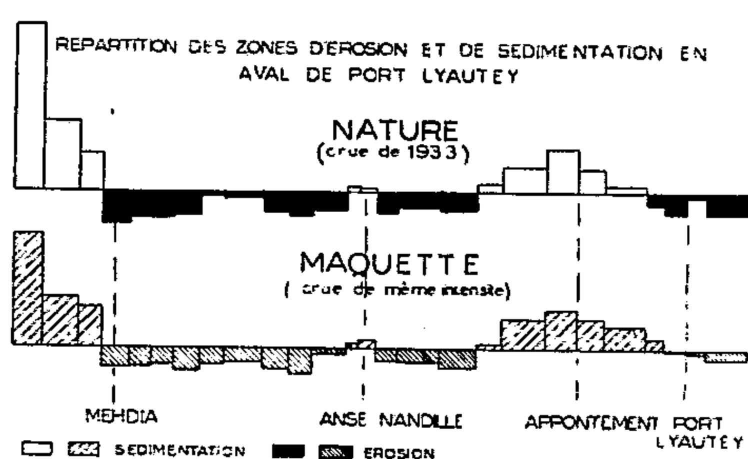


Fig. 1.

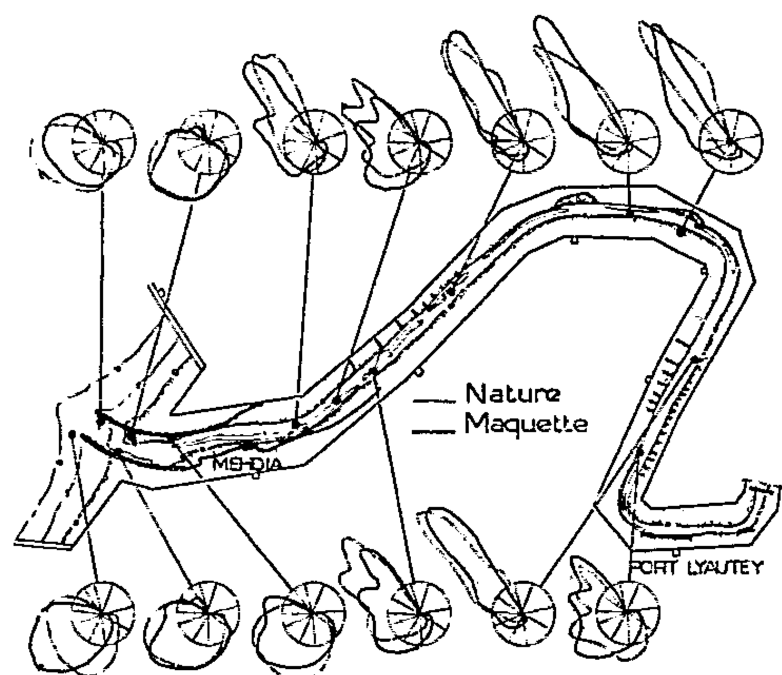


Fig. 2.

L'excellence des résultats obtenus dans des conditions analogues, au cours des tarages de plusieurs modèles réduits, nous a amenés à analyser en détail les actions des phénomènes hydrauliques sur les matériaux mobiles.

En particulier, au cours des essais relatifs à l'estuaire en question, nous avons cherché à mettre en évidence les actions de triage granulométrique exercées sur les sédiments dans la maquette.

Pour cela, ayant représenté, sur le modèle, un cycle complet de phénomènes naturels, nous avons effectué, à la fin de ce cycle, des prélèvements en différents endroits de la maquette, correspondant à ceux où des prélèvements de sable avaient été effectués dans le fleuve après un cycle analogue de phénomènes naturels. Les résultats de ces analyses ont été représentés par la méthode Rivière [1] qui utilise des coordonnées polaires.

Dans le cas particulier du fleuve à marées considéré, la circonférence entière correspondait à une variation de granulométrie de 0 à 2 mm, pour le modèle et de 0 à 0,8 mm pour la nature.

---

[1] A. Rivière, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 2, 1952.

La figure 2 comporte un schéma du fleuve indiquant la situation des différents prélèvements et, pour chaque lieu de prélèvement, deux courbes polaires donnant :

a. la composition granulométrique dans le modèle (courbe en plein);

b. la composition granulométrique en nature (courbe en pointillé).

Le rapprochement de ces courbes permet de comparer la composition granulométrique existant sur la maquette à celle relevée sur place. On constate, en presque tous les endroits, une similitude frappante entre le modèle et la nature. Le caractère systématique de cette similitude est attesté par le fait qu'elle se maintient dans les évolutions subies par les courbes en fonction des lieux de prélèvements dans le lit.

Ce résultat qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été obtenu et qui a nécessité une longue et minutieuse mise au point, montre que les phénomènes de triage et de classement des sédiments, donc, en définitive, les phénomènes de transports de matériaux peuvent être parfaitement reproduits en laboratoire; il constitue un progrès important de la technique des études sur modèle réduit et conduit à accorder une large confiance aux conclusions des essais, sous réserve que ces derniers soient réalisés dans des conditions expérimentales rigoureusement déterminées, dont la définition est d'autant plus délicate qu'elle doit être adaptée à chaque cas particulier.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Les conditions physiques dans les taches solaires, déduites de leur spectre.* Note de M. **Raymond Michard**, présentée par M. André Danjon.

On envisage quelques conséquences théoriques d'un modèle empirique récemment proposé pour les couches superficielles d'une grande tache solaire; on calcule en particulier le gradient vertical du champ magnétique.

Dans une récente Note (¹) nous avons décrit le calcul d'un modèle empirique pour l'atmosphère solaire au centre d'une *grande tache.* Ce modèle est déterminé à partir de nos observations du spectre continu (²) et des mesures de largeurs équivalentes des raies de Ti, Ti^+ et Fe publiées par P. Ten Bruggencate et H. Von Klüber (³). Nous envisageons maintenant quelques conséquences de nos résultats.

a. Nos tables donnent pour photosphère et tache-type, la température, la pression électronique, la pression gazeuse, en fonction de la profondeur

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1608.

(²) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 791.

(³) *Z. Astrophys.*, 18, 1939, p. 284; *Veröff. Univ. Sternw. Göttingen*, n° 78, 1944.

optique τ_{5000} pour $\lambda = 5\,000$ Å; nous avons calculé, enfin, la profondeur géométrique à partir du niveau $\tau_{5000} = 0{,}02$. Les deux échelles de profondeur géométrique pour tache et photosphère n'ont donc pas la même origine et ne sont pas directement comparables. Compte tenu de cette incertitude, nos résultats montrent :

qu'à profondeur optique égale correspond une profondeur géométrique beaucoup plus grande dans la tache que dans la photosphère : la tache est un milieu relativement *transparent*;

qu'à profondeur géométrique égale la pression gazeuse dans la tache est beaucoup plus faible que dans la photosphère : la tache est un milieu relativement *vide*.

Si nos déductions sont correctes, il est nécessaire d'invoquer des forces autres que la gravité et la pression cinétique pour expliquer comment le « vide » de la tache peut subsister au milieu de la photosphère. H. Alfvén [4] a montré que le champ magnétique pouvait exercer un effet mécanique équivalent à une pression $H^2/8\pi$. En faisant intervenir cette « pression magnétique », on trouve dans la tache une *pression totale* supérieure à celle de la photosphère; on s'explique alors, au moins qualitativement, que la tache puisse soutenir la pression extérieure et même qu'il existe des mouvements de matière dirigés horizontalement du centre de la tache vers la photosphère (effet Evershed). Une explication quantitative doit, néanmoins, attendre que soient précisés exactement du point de vue théorique, les effets mécaniques du champ magnétique.

b. Gradient vertical du champ magnétique : Le champ magnétique déduit de l'effet Zeeman d'une raie donnée (en pratique Fe 6173, 348) décroît quand la tache se rapproche du bord du soleil, selon une loi déterminée statistiquement par J. Houtgast et A. Van Sluijters [5]. Ce phénomène est dû à une décroissance du champ vers la surface : on peut admettre que le champ mesuré dans la tache observée dans une direction qui fait l'angle θ avec la normale, est le champ existant à la profondeur moyenne où se forme la raie dans le rayonnement émergent sous l'angle θ. Au moyen de notre modèle et de la théorie des raies de M. Minnaert [6], nous avons calculé la profondeur « effective » de formation de la raie 6173, en la considérant comme une raie *faible*, formée par *absorption*. Les résultats sont les suivants :

$\cos\theta$	1	0,667	0,4	0,2
τ_{5000}^{eff}	0,121	0,100	0,072	0,039
h' (km)	820	730	580	310
H (gauss)	3 100	2 950	2 720	2 330

(4) *Cosmical Electrodynamics*, Oxford, 1950.
(5) *Bull. Astr. Inst. Netherlands*, **10**, 1948, n° **388**.
(6) *Bull. Astr. Inst. Netherlands*, **10**, 1948, n^{os} **389** et **394**.

On constate que le champ H varie à peu près linéairement avec la profondeur géométrique h'; le gradient vertical de H est 1,5 gauss/km.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la propagation de la lumière blanche dans le vide.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir publié deux Notes sur la notion de vitesse de groupe (1), j'ai pris connaissance d'un article antérieur de M. Rubinowicz (2). La notion de vitesse de groupe y est justifiée dans le cas des ondes matérielles de la Mécanique ondulatoire, en suivant une méthode analogue, dans son principe, à celle que je devais appliquer ensuite. J'ai étendu ces résultats à deux phénomènes, correspondant à la même loi et dans ma deuxième Note, j'ai montré que la réfraction se produisait avec l'indice qui correspond au régime permanent. On peut appliquer des raisonnements semblables à la lumière blanche, considérée comme une suite d'impulsions, au sens de M. Dirac, dont les amplitudes et les instants d'apparition sont en désordre parfait, et en admettant que les ondes liées aux photons subissent l'indice :

$$n=\sqrt{1-\frac{a^2}{\omega^2}}, \tag{1}$$

avec $a=2\pi\mu_0 c^2/h$, μ_0 étant la masse du photon.

Je considère d'abord un signal représenté par la fonction unité

$$\Upsilon(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{(c_1)}\frac{e^{i\omega t}}{\omega}\,d\omega, \tag{2}$$

le contour (c_1) étant celui de la figure 1 de ma première Note. En suivant la même méthode, j'établis que le signal devient, après un parcours $x=c\tau$:

$$f(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_{(c_1)}\frac{e^{i\omega t-i\tau\sqrt{\omega^2-a^2}}}{\omega}\,d\omega, \tag{3}$$

où le radical est réel et positif pour $\omega>a>0$.

Des changements de variables et de contours convenables conduisent à l'expression

$$f(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{+\pi}e^{iau\sin z}\,\frac{1+e^{-2i(z-i\delta)}}{1-e^{-2i(z-i\delta)}}\,dz, \tag{4}$$

avec $t=u\,\mathrm{ch}\,\delta$, $\tau=u\,\mathrm{sh}\,\delta$, $u=\sqrt{t^2-\tau^2}$, valable pour $t>\tau$. Le signal est nul pour $t<\tau$.

---

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 599 et 2426.

(2) *Acta physica polonica*, **10**, fasc. 1-2, 1950, p. 79-86.

La relation (4) peut s'écrire

$$(5)\qquad f(t)=\left\{J_0\left(a\sqrt{t^2-\tau^2}\right)+2\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{t-\tau}{t+\tau}\right)^n J_{2n}\left(a\sqrt{t^2-\tau^2}\right)\right\}\Upsilon(t-\tau).$$

En discutant cette expression, on trouve qu'à grande distance, elle se réduit à $J_0\left(a\sqrt{t^2-\tau^2}\right)$, qui est égal à l'unité au temps τ, puis tend rapidement vers zéro. Passant de la fonction unité à la fonction impulsion, la première étant l'intégrale de la seconde, on établit qu'à grande distance le signal impulsion se propage sans déformation avec la vitesse c; par suite, un signal de lumière blanche se propage avec la vitesse c sans altération, bien que ses composantes spectrales aient des vitesses de groupe différentes, si l'on admet que la masse μ_0 du photon est différente de zéro. On en conclut que, lorsqu'une étoile blanche est désoccultée, la lumière doit apparaître blanche dès l'arrivée, si bien qu'on ne peut tirer, d'une telle observation, aucune indication sur la masse du photon. Il n'en serait pas de même dans le cas d'une lumière composée de raies monochromatiques, dont chacune se propagerait avec la vitesse de groupe qui lui correspond (¹), ces vitesses étant différentes si μ_0 n'est pas nul.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Lentilles électrostatiques permettant de focaliser des particules de très grande énergie. Répartition des champs.* Note de M. **Michel Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions la répartition des champs électriques dans un nouveau système d'électrodes permettant de focaliser des particules de plusieurs mégavolts à l'aide de sources de potentiel beaucoup plus faibles. Ce type de lentilles trouve une application dans les accélérateurs linéaires d'ions, où les champs H. F. accélérateurs ont un effet défocalisant qu'il convient de combattre.

1. Courant, Livingstone et Snyder (¹) ont proposé récemment un type de lentille magnétique susceptible de focaliser des particules très énergétiques. Nous étudions ici un type de lentille électrostatique analogue. Les électrodes sont des portions de cylindre, dont les génératrices sont parallèles à Oz; les sections droites ont l'aspect indiqué sur la figure 1. Les électrodes 1 et 1′ sont portées au potentiel $+\Phi_1$ et les électrodes 2 et 2′ au potentiel $-\Phi_1$; il y a donc deux axes de symétrie électrique Ox et Oy. Le rayon de l'ouverture, a, sera pris pour unité de longueur. On obtiendra une lentille, focalisant un faisceau vers l'axe Oz en plaçant deux systèmes, identiques au précédent, à la suite l'un

(¹) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, 1949, p. 58-64 : *Objection contre l'hypothèse* $\mu_0 \neq 0$, etc.

(¹) Courant, Livinstone et Snyder, à paraître dans *Phys. Rev.* (communiqué à l'auteur par le Centre Européen de recherches nucléaires).

de l'autre. Les deux montages ont le même axe Oz; le second, à la distance $2e$ du premier, a subi une rotation de 90°, autour de l'axe Oz.

2. Comme les particules voyagent au voisinage de Oz, nous développerons la fonction $\Phi(x, y, z)$ en série de puissances de x et de y. Les symétries existant dans le montage permettent d'annuler de nombreux coefficients de

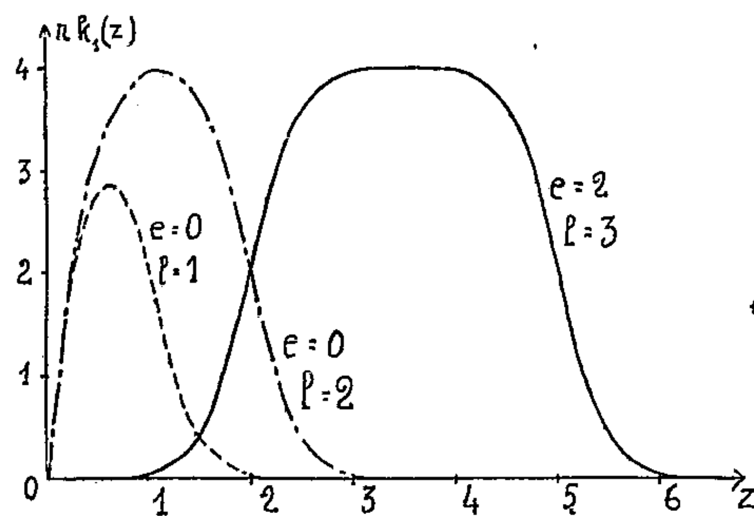


Fig. 2.

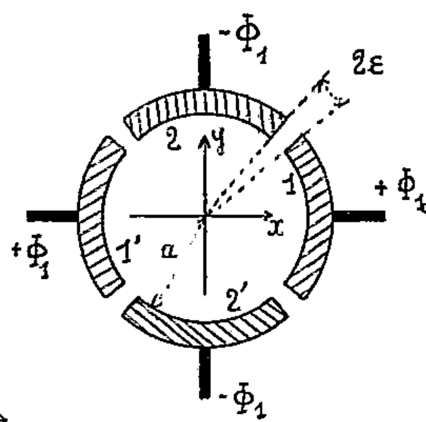


Fig. 1.

cette série. En effet, une symétrie par rapport à Ox ou Oy ne modifie pas le potentiel; une symétrie par rapport à l'une des bissectrices des axes ne change que le signe du potentiel. Enfin, la fonction doit satisfaire à l'équation de Laplace. Finalement :

$$\frac{\Phi}{\Phi_1} = k_1(x^2 - y^2) - \frac{1}{12}\frac{d^2 k_1}{dz^2}(x^4 - y^4) + k_2(x^6 - y^6)$$
$$- \left(15 k_2 - \frac{1}{24}\frac{d^4 k_1}{dz^4}\right)x^2 y^2 (x^2 - y^2) + \ldots,$$

$k_1(z)$ et $k_2(z)$ sont des fonctions de z qui seront déterminées par la forme des électrodes et les paramètres géométriques du système. Nous déterminerons la forme optima à donner aux électrodes, en raisonnant sur un système très long; k_1 et k_2 sont alors indépendants de z. Le tableau ci-dessous donne leurs valeurs pour des formes simples d'électrodes

Section droite.	k_1.	k_2.
Hyperboles équilatères ($x^2 - y^2 = \pm 1$)............	1	0
Segments de droites ($x = \pm 1$, $y = \pm 1$)...........	1,037	0,009
Arcs de cercle ($r = 1$, $\alpha = 90°$)....................	1,273	0,42
Arcs de cercle ($r = 1$, $\alpha = 80°$, entrefer de 10°).....	1,267	0,41

Parmi les trois systèmes considérés, ce sont les électrodes cylindriques de révolution autour de Oz qui donnent le plus grand champ, toutes choses égales par ailleurs. On peut noter que l'influence de l'entrefer est minime, la correction n'atteint pas 1 %.

Nous donnerons, dans une publication plus détaillée le principe des calculs permettant d'intégrer complètement l'équation de Laplace pour les électrodes considérées.

3. Nous allons déterminer la fonction k_1 pour une lentille constituée par deux blocs d'électrodes, de longueur l, séparés par une coupure de longueur $2e$. L'origine des z est dans le plan médian de la coupure. Les électrodes sont des portions de cylindres de révolution autour de Oz. Nous supposons qu'il existe, dans la coupure, et de part et d'autre du montage, des cylindres de garde, de même rayon, mais portés à la masse.

Nous prenons la solution sous forme d'une intégrale de Fourier obtenue par séparation des variables dans l'équation de Laplace. On a, compte tenu des symétries,

$$\Phi(r, \theta, z) = \Phi_1 \int_0^\infty \left[\sum_{n=0}^{\infty} A_n(k)\, J_{4n+2}(jkr) \cos(4n+2)\theta \right] \sin kz\, dk.$$

Les fonctions $A_n(k)$ seront calculées en écrivant que cette fonction donne des conditions aux limites convenables pour le potentiel. On obtient, à la fin du calcul,

$$k_1(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{k \sin kz}{J_2(jk)} [\cos k(l+e) - \cos ke]\, dk.$$

Le calcul numérique de cette expression est simplifié, si l'on introduit la fonction

$$I(u) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{k \sin ku}{J_2(jk)}\, dk,$$

dont le tableau ci-dessous donne les valeurs essentielles entre lesquelles on interpolera :

u..........	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,25	∞
$-I(u)$.....	0	0,50	0,91	1,22	1,44	1,61	1,73	1,82	1,89	1,93	1,96	1,99	2

Il suffit de se borner aux valeurs positives de u puisque la fonction $I(u)$ est impaire. La fonction k_1 s'exprime simplement avec $I(u)$:

$$k_1(z) = \frac{1}{\pi}[I(z+e+l) + I(z-e-l) - I(z+e) - I(z-e)].$$

La figure 2 donne l'aspect de quelques courbes représentatives de $k_1(z)$ pour diverses valeurs de e et de l.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Franges d'interférences obtenues par la superposition de deux faisceaux électroniques cohérents.* Note de MM. René Bernard et Émile Pernoux, présentée par M. Gaston Dupouy.

Dans nos Notes précédentes, nous avons décrit et étudié un certain nombre de pseudo-structures observées au microscope électronique et nous avons montré qu'elles étaient dues à la diffraction des électrons par les régions du

cristal faisant avec le faisceau incident un angle convenable (angle de Bragg) (¹).

Au cours de ce travail, nous avons rencontré un phénomène nouveau qui se manifeste lorsque le faisceau électronique traverse deux cristaux minces superposés. Cet effet, obtenu d'abord par hasard, a été ensuite reproduit avec régu-



Fig. 1. — Iodure de plomb : $i = 500$ Å.



Fig. 2. — Oxyde molybdique $i = 200$ Å

larité sur les cristaux d'iodure de plomb ou d'oxyde molybdique. Comme le montrent les figures 1 et 2, il s'agit de bandes équidistantes alternativement sombres et brillantes et dont l'aspect rappelle à s'y méprendre celui des franges optiques des lames minces.

Un diagramme de diffraction, obtenu avec les couples de cristaux présentant ces franges, montre que les deux réseaux cristallins sont parallèles. Par contre, lorsque cette condition n'est pas remplie, le phénomène disparaît.

Sur les paires de cristaux d'iodure de plomb produisant les franges de la figure 1, on observe également de petites soufflures en forme de lentilles qui maintiennent un certain écartement entre les deux cristaux superposés.

Les figures de diffraction données par ces soufflures permettent d'ailleurs de calculer l'inclinaison moyenne des feuillets cristallins : on trouve des valeurs voisines de quelques degrés. En admettant que le premier cristal repose à plat sur le support de collodion, le second forme donc avec lui un angle de quelques degrés et les franges observées s'interprètent comme des franges d'égale épaisseur.

(¹) *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 368, 135 A et 49 S; *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1489.

La figure 3 fait comprendre le mécanisme de leur formation. Les deux cristaux AA′ et BB′ forment un coin d'angle ξ et d'arête XX′.

Le faisceau électronique tombant sous l'angle θ voisin d'un angle de Bragg subit une première diffraction sur le cristal AA′ dont l'image devrait être sombre, mais une deuxième diffraction sur le cristal BB′ rendant aux électrons leur direction initiale les ramène dans l'ouverture utile de l'objectif. Le

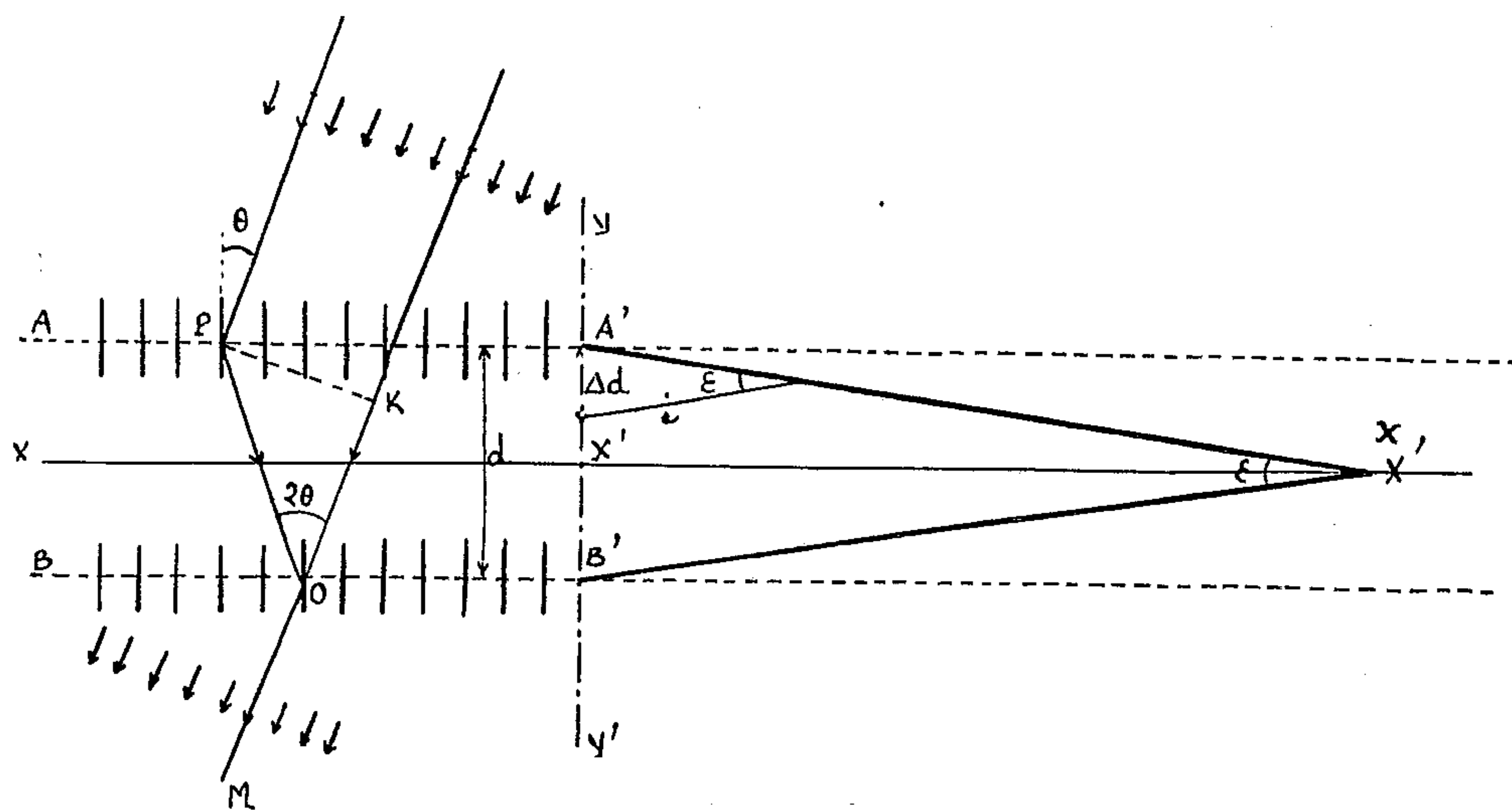


Fig. 3. Franges d'interférences électroniques.

faisceau POM doublement diffracté se superpose ainsi à la portion directement transmise KOM en donnant une succession de franges d'interférence parallèles à l'arête du coin et brillantes lorsque la différence de marche $\delta = 2d\theta^2$ est un multiple entier de la longueur d'onde.

L'interfrange a pour valeur $i = (\lambda/2\varepsilon\theta^2)$.

Il vaut

$$\text{figure 1 : } i_1 = 500\,\text{Å}, \qquad \text{figure 2 : } i_2 = 200\,\text{Å},$$

en prenant

$$\theta = 4.10^{-2}, \qquad \lambda = 0{,}05\,\text{Å}$$

on tire la valeur de l'angle du coin formé par les cristaux

$$\varepsilon_1 = 1^\circ{,}5 \text{ environ}, \qquad \varepsilon_2 = 4^\circ \text{ environ},$$

valeurs en bonne harmonie avec les autres données expérimentales (aspect géométrique de l'image et forme des figures de diffraction).

RADIOÉLECTRICITÉ. — *Influence du champ magnétique terrestre sur l'absorption des ondes courtes dans l'ionosphère (incidence normale).* Note (*) de MM. **Émile Argence, Karl Rawer** et **Kurt Suchy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une des formule approchées de l'indice de réfraction donnée antérieurement (1) peut être avantageusement utilisée pour le calcul du coefficient d'absorption, le résultat étant sensiblement le même que celui obtenu avec la formule rigoureuse d'Appleton et Hartree. La différence par rapport à la formule de Sellmeier est considérable mais de valeur opposée suivant que η est inférieur ou supérieur à 0,9.

Dans un travail antérieur l'un de nous (1) a montré que l'on pouvait utiliser pour l'indice de réfraction la valeur approchée suivante (rayon ordinaire) :

$$\mu^2 = \frac{(1-\eta)(1+\beta-\eta)}{1+\beta-\eta-\beta\eta\cos^2\theta}, \tag{1}$$

où

$$\beta = \frac{f_H}{f}, \qquad \eta = \frac{f_0^2}{f^2} < 1, \qquad \theta = \frac{\pi}{2} - \psi \quad \text{(incidence normale)};$$

f_H étant la gyrofréquence, f la fréquence, f_0 la fréquence de plasma, ψ l'inclinaison magnétique. Dans le cas d'un milieu absorbant on doit substituer à η et β les expressions

$$\frac{\eta}{1-iz}, \quad \frac{\beta}{1-iz}, \qquad \text{où} \quad z = \frac{\nu}{2\pi f},$$

(ν nombre de chocs). La séparation des parties réelles et imaginaires conduit à une expression approchée du coefficient d'absorption suivant la méthode classique.

Nous avons effectué le calcul numérique dans le cas d'une couche parabolique dans l'hypothèse où le nombre de chocs (2) varie suivant la loi exponentielle :

$$z = \frac{10^{-3}[\text{MHz}]}{f} e^{-2,5Z} \qquad \text{(couche E)},$$

f étant exprimé en MHz avec $Z = \xi/\xi_m$, ξ_m demi-épaisseur de la couche, ξ altitude comptée à partir du centre de la couche. Nous avons utilisé les valeurs numériques suivantes :

$f_c = 3,5$ MHz (fréquence critique de la région E) ;

$f_H = 1,149$ MHz $\qquad \theta = 23°,16'$.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) E. Argence, *Mémoires Soc. Roy. des Sc.*, Liége, 12, 1952, fasc. I et II.

(2) K. Rawer, K. Bibl et E. Argence, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 667.

a. Le calcul du coefficient d'absorption a été effectué pour les fréquences suivantes : $f = 2{,}62,\ 2{,}94,\ 3{,}15,\ 3{,}36,\ 3{,}46$ MH*z* suivant la trajectoire jusqu'au point où $\eta = 1$. Nous avons pu constater que pour $\eta < 0{,}7$ l'approximation quasi longitudinale suivante déduite de la formule rigoureuse donnait satisfaction :

$$(2)\quad k = \frac{\pi f}{c}\,\frac{z.\eta\left[1+\dfrac{B}{(1-\eta)^2}\right]}{\left(1+\beta\cos\theta-\dfrac{B}{1-\eta}\right)^{\frac{3}{2}}\left(1-\eta+\beta\cos\theta-\dfrac{B}{1-\eta}\right)^{\frac{1}{2}}},\qquad \text{où}\quad B=\frac{1}{2}\beta^2\sin^2\theta.$$

Au voisinage de $\eta = 1$ le coefficient k prend des valeurs considérables et l'on peut utiliser l'approximation quasi transversale :

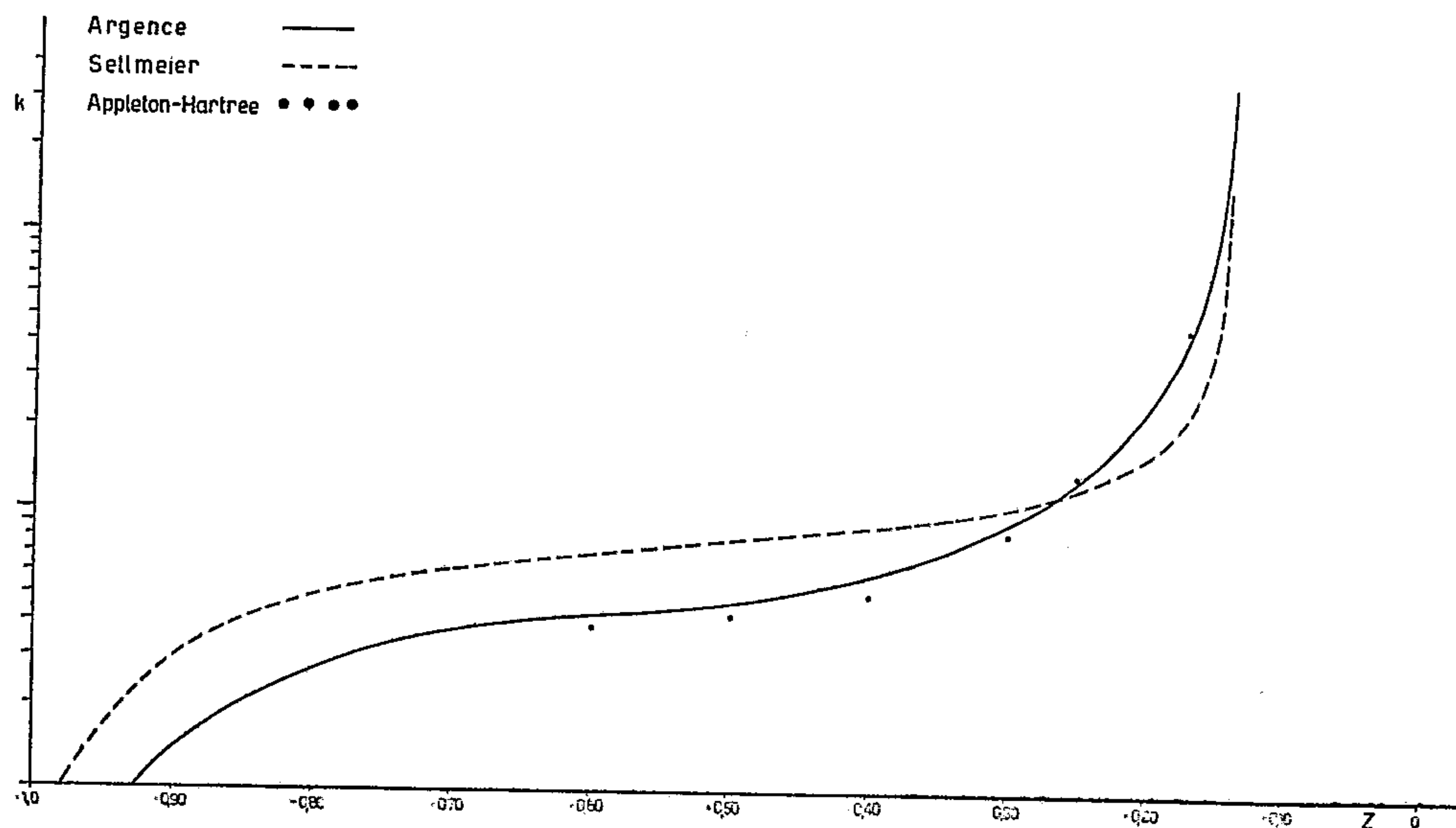
$$(3)\qquad k = \frac{2\pi f}{c}\sqrt{\frac{1}{2}\left(\sqrt{\varpi^2+\chi^2}-\varpi\right)},$$

où

$$\chi = (1+\operatorname{cotg}^2\theta)z \qquad \text{et} \qquad \varpi = (1+\operatorname{cotg}^2\theta)\zeta - \chi^2, \qquad \zeta = 1-\eta \qquad (\zeta < 0{,}015).$$

Un calcul détaillé est nécessaire pour la gamme située entre les régions de validité des deux approximations.

b. Le même calcul a été effectué avec l'expression rigoureuse de l'indice (Appleton-Hartree) pour $f = 3{,}46$ MH*z*. Les points correspondants ont été portés sur la figure ci-jointe; ils se trouvent sensiblement sur la courbe calculée à l'aide de l'approximation (1).



c. La courbe correspondant à l'application de la formule de Sellmeier (champ magnétique négligé) diffère nettement des résultats obtenus en *a* et *b*. L'influence du champ magnétique diminue beaucoup la valeur du coefficient

d'absorption pour la gamme de validité de l'approximation quasi longitudinale ($\eta < 0,7$), la correction est de l'ordre de 50 %. Par contre elle change de signe vers $\eta = 0,9$ et devient positive ($\sim + 150$ % pour $\eta = 1$).

d. L'intégrale $\int_{\eta=0}^{\eta=1} k\,dZ$ a été évaluée numériquement pour les cas *a* et *c* avec une précision de 0,3 %. On obtient ainsi l'absorption effective d'un rayon ordinaire réfléchi par la couche. *Il se trouve que la correction globale est faible malgré les différences signalées plus haut. Le champ magnétique agit de manière en quelque sorte inverse suivant que* $\eta < 0,9$ *ou* $\eta > 0,9$, *de sorte qu'il y a compensation, en première approximation.*

e. Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus à ceux d'un travail antérieur [3], les anciennes valeurs sont supérieures de 3 % environ. L'ancienne formule introduisait une valeur infinie de k pour $\eta = 1$ à cause du remplacement de $|\mu|$ par sa partie réelle. En réalité ce coefficient est limité parce que μ ne s'annule pas pour $\eta = 1$. Nous nous sommes posé la question de savoir si l'intégration devrait être continuée dans le plan complexe des Z jusqu'au point d'annulation de μ. Or une estimation de cette contribution nous amène à une différence de 3 %. Il est bien entendu que cette contribution est également applicable au cas de l'existence d'un champ magnétique.

EFFET RAMAN. — *Variation de l'intensité des spectres Raman avec les substitutions sur le noyau benzénique et sur la chaîne du chlorure de cinnamyle*. Note de Mlle **Monique Harrand** et M. **Henri Martin**, présentée par M. Jean Cabannes.

Si la réactivité d'une molécule est liée à sa polarisabilité, et puisque les intensités de diffusion Rayleigh et Raman en dépendent également, nous avons voulu voir si en opérant des substitutions systématiques dans une molécule à liaisons conjuguées, les variations des deux phénomènes avaient lieu dans le même sens, ce que nous n'avons pas vérifié.

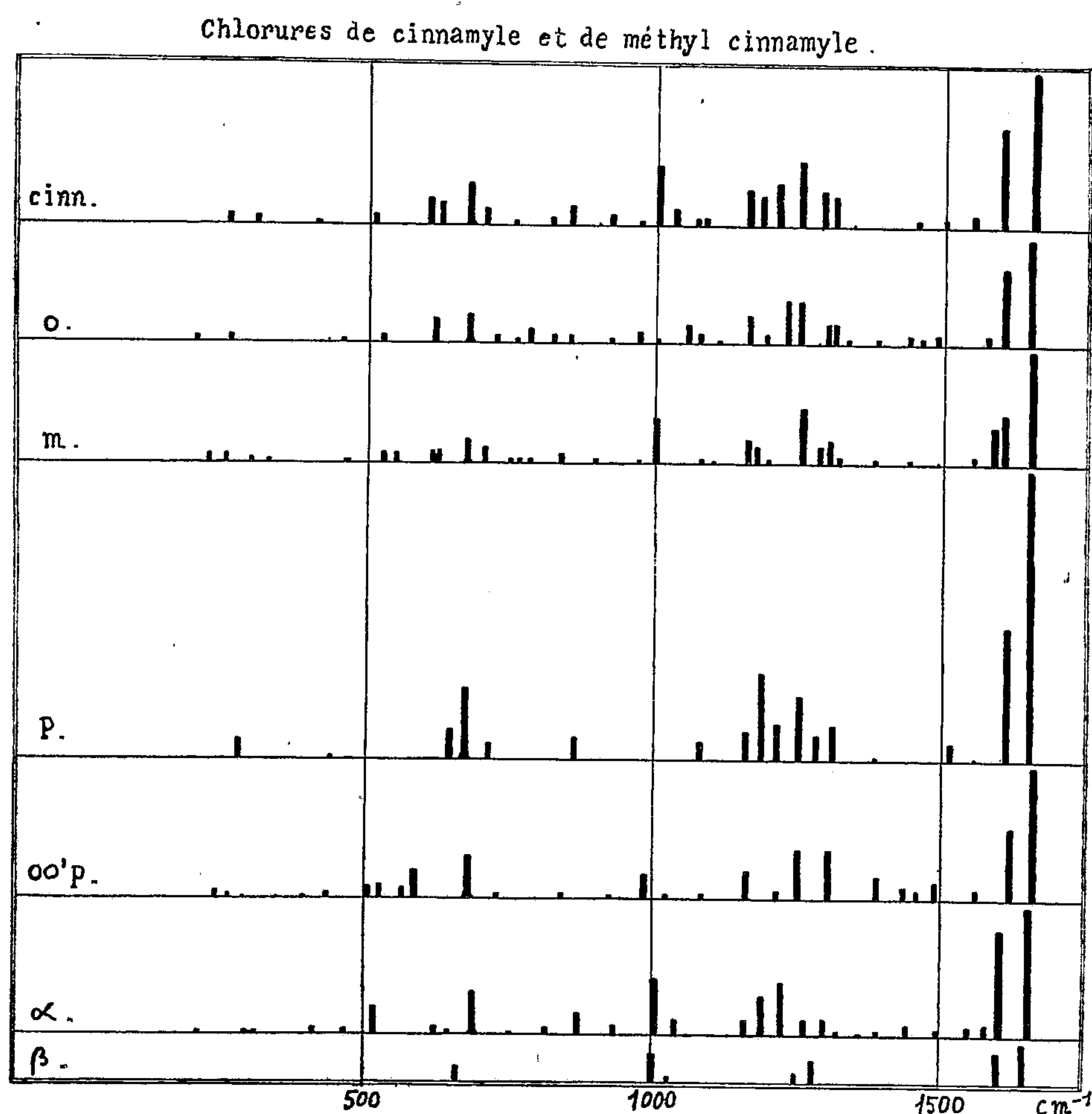
Lorsque dans le chlorure de cinnamyle $\left(C_6H_5 - \underset{\beta}{CH} = \underset{\alpha}{CH} - CH_2Cl\right)$, on remplace un atome d'hydrogène par le radical CH_3, les corps obtenus, sauf le substitué en α, sont tous plus réactifs que le chlorure de cinnamyle avec le nitrate d'argent [1]. Nous avons donc cherché à comparer les intensités de diffusion du chlorure de cinnamyle, de ses six dérivés méthylés (sur la chaîne en α et β, sur le noyau en *o*, *m*, *p*) et du triméthyl *oo'p*. Comme précédemment [2], [3], nous avons mesuré d'une part, pour chaque molécule, les inten-

(3) E. Argence, M. Mayot et K. Rawer, *Ann. Géophys.*, 6, 1950, p. 242.

(1) H. Martin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1762.
(2) M. Harrand, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 187.
(3) M. Harrand et H. Martin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 712.

sités des raies Raman par rapport à celle d'une raie Rayleigh et d'autre part l'intensité R de la raie Rayleigh de la molécule par rapport à l'intensité de la raie Rayleigh du chlorure de cinnamyle.

Si l'intensité de diffusion Rayleigh du chlorure de cinnamyle est prise pour unité, la valeur de R pour les chlorures méthylés est inférieure à 1 sauf pour le para où $R = 1,66$ (substitution de CH_3 en *o*, $R = 0,65$; en *m*, $R = 0,93$; en *oo'p*, $R = 0,92$; en α $R = 0,71$ et en β, $R = 0,35$). Le para qui est le plus réactif est bien le plus diffusant mais là s'arrête le parallélisme : par exemple le β est très réactif mais il donne le spectre le moins intense.



Le tableau qui donne les intensités absolues des raies Raman, montre que seul le chlorure méthylé en para a un spectre plus intense que le chlorure de cinnamyle. Ce dernier possédant une double liaison $C = C$ conjuguée à un noyau benzénique, si les substitutions empêchent la planéité du système conjugué, il est évident que les spectres doivent être affaiblis. C'est le cas des

substitutions en ortho, α et β. Au contraire les substitutions en méta et para ne sont pas encombrantes : le spectre du méta a une intensité identique à celle du chlorure de cinnamyle, mais celui du para est très exalté. S'il y a à la fois des radicaux en ortho et en para (chlorure de *oo'p*-triméthyl cinnamyle) l'affaiblissement du spectre causé par les radicaux en ortho est compensé par l'exaltation due au radical en para.

La substitution au milieu de la conjugaison (en β), bien qu'elle soit moins encombrante qu'en bout (en α), affaiblit beaucoup l'intensité du spectre : le rapport des valeurs de R pour les chlorures α et β vaut 2,0 comme pour les cinnamates d'éthyle (3).

L'étude des chlorures de cinnamyle nous confirme que pour prévoir les intensités de diffusion il faut tenir compte de plusieurs facteurs, à l'encombrement stérique nous devons ajouter l'hyperconjugaison dont les effets se font sentir en particulier sur les réfractivités moléculaires, par exemple pour les augmenter ou les diminuer dans les butadiènes substitués suivant que les substitutions sont faites en bout ou au milieu de la conjugaison (4); mais puisque l'anisotropie de la molécule intervient dans l'intensité de la diffusion il faut tenir compte aussi de la position spatiale des radicaux.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Attribution à l'isotope de masse* 93 *de la transition isomérique de* 6,7 h *du molybdène.* Note (*) de M. **René Bernas** et Mlle **Jacqueline Beydon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'analyse isotopique du molybdène obtenu par bombardement de Nb_2O_5 avec des deuterons de 6,7 MeV a permis d'attribuer définitivement à l'isotope de masse 93 la transition isomérique de 6,7 h.

Kundu, Hult et Pool (1) et plus récemment Boyd et Charpie (2) sont conduits à attribuer à ^{93}Mo la transition isomérique de 6,7 h du molybdène. Ils parviennent à cette conclusion par des considérations basées principalement sur les rendements relatifs de réactions $(p, \gamma)/(p, n)$, ou $(\alpha, n)/(\alpha, 2n)$ (1) ou sur les relations existant entre les valeurs des seuils de réactions $(p, 2n)$ et (p, pn) (2) sur le niobium.

Cependant cette activité n'a pu être mise en évidence par aucune des réactions ^{92}Mo (n, γ), (2), (3), ^{92}Mo(d, p) (1) ou ^{94}Mo(γ, n) (3) effectuées sur des cibles enrichies en ^{92}Mo ou ^{94}Mo, et n'a pu être produite qu'avec un rendement très faible par la réaction ^{94}Mo$(n, 2n)$.

(4) R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 265.

(*) Séance du 5 janvier 1953.

(1) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 71.

(2) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 681.

(3) Duffield et Knight, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 573.

Enfin Goldhaber et Hill (⁴) considèrent comme possible que cette activité soit due à l'un des isotopes 92, 93 ou 94 de Mo.

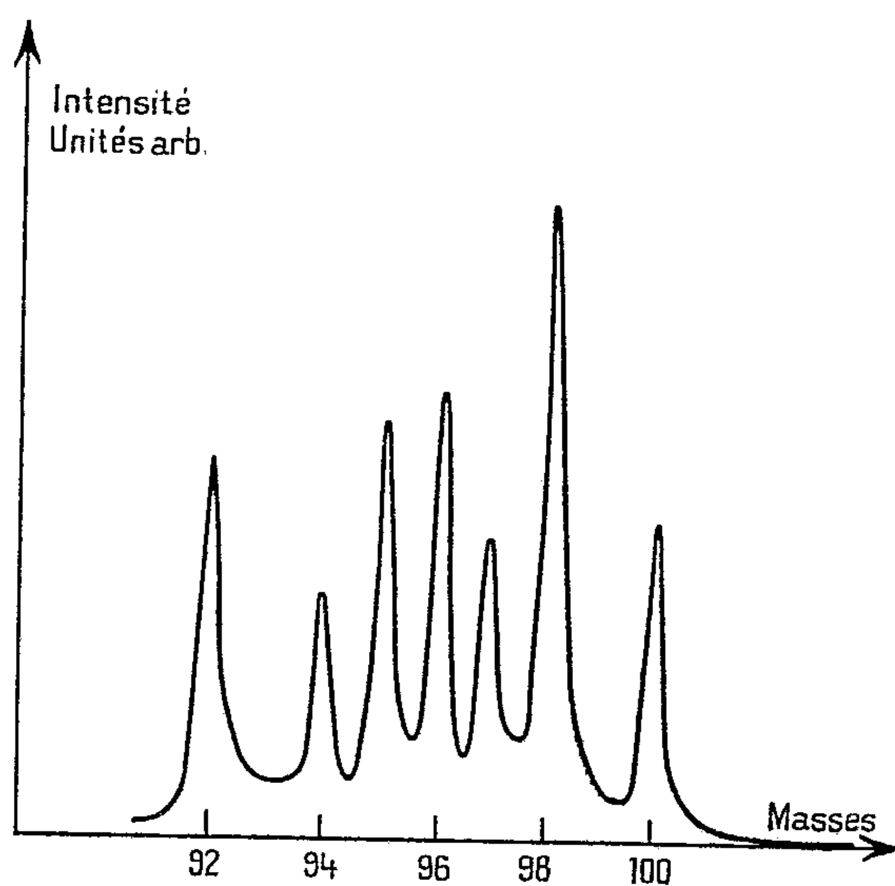
Aucune des déterminations précédentes ne pouvant être considérée comme totalement dépourvue d'ambiguïté il nous a semblé intéressant de tenter une caractérisation plus précise du nombre de masse de l'isotope actif.

L'intérêt de cette étude réside également dans le fait signalé par les auteurs précédents (²) que l'attribution de cette isomérie à ^{93}Mo est difficile à interpréter par la théorie des couches de M. G. Mayer.

Le processus expérimental a comporté successivement une irradiation de Nb au cyclotron du Collège de France, une séparation chimique du molybdène produit, une séparation isotopique de ce molybdène et une étude de l'activité des isotopes collectés.

Dans une première expérience nous avons irradié avec des deuterons de 6,7 MeV 100 mg de Nb_2O_5 spectroscopiquement pur, déposés sur une cible intérieure à l'enceinte du cyclotron. L'irradiation par un faisceau d'intensité moyenne de 6 μA a duré environ 6 h.

La séparation chimique du molybdène fut effectuée par l'α-benzoïne oxime en milieu oxalique et le précipité calciné à l'état d'oxyde.



Le rayonnement du molybdène ainsi obtenu a été directement étudié au compteur G. M. et avec un spectromètre à scintillation muni d'un cristal de Na I (T*l*).

Nous avons pu vérifier ainsi que le spectre γ était composé des trois raies de 0,270, 0,700 et 1,5 MeV et que la seule période présente était de 6,7 ± 0,2 h.

(⁴) *Rev. Mod. Phys.*, **24**, 1952, p. 179.

Au cours d'une deuxième expérience 200 mg de Nb_2O_5 furent irradiés dans les mêmes conditions que précédemment. Après avoir introduit 50 mg de Mo inactif on sépare cet élément sous forme de MoO_3 que l'on transforme quantitativement en oxychlorure. Celui-ci est introduit dans un ballon de verre rattaché à la source d'ions du séparateur électromagnétique déjà décrit ([5]).

Les isotopes de masses 92, 93, 94 furent recueillis simultanément dans des collecteurs en graphite puis mis en solution et redéposés sur trois supports. Les activités correspondantes, mesurées avec un compteur G. M. 7 et 15 h après la fin de l'irradiation sont les suivantes dans l'ordre des masses croissantes : 8,5; 35; 2,5 et 1,7; 18; 1,4 c/min.

D'autre part la décroissance de l'activité à la masse 93 était exponentielle et correspondait à une période de $7 \pm 0,4$ h.

La figure 1 représente le spectre de masse du molybdène obtenu au cours de cette séparation.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Classification des « rayons » des noyaux émetteurs α en fonction de l'excès neutronique* I. Note de MM. **Salomon Rosenblum** et **Manuel Valadares**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Il y a trois ans nous avons publié des courbes sur les rayons nucléaires calculés d'après la formule primitive de Gamow ([1]). Ces courbes présentaient une allure régulière pour les familles $4n$ et $4n+2$ et les légers écarts en excès à partir des courbes devraient permettre de prévoir des nouvelles structures fines (s. f.); toutefois, $^{238}U(I=54)$ et $^{232}Th(I=52)$ présentaient des rayons trop grands pour pouvoir être expliqués entièrement par une s. f. ([2]). La courbure étant plus prononcée vers $Z=84$, nous nous sommes déjà demandés si elle ne changeait pas de sens pour les isotopes plus légers du Po.

Récemment, nous avons montré que les niveaux A des émetteurs α pairs-pairs variaient régulièrement en fonction de Z et de I ([3]). Il nous a donc semblé intéressant d'introduire I comme élément de classification pour les rayons nucléaires (*fig.* 1).

Comme I reste constant pour une suite de transmutations α, on comprend maintenant la régularité des courbes que nous avons observée pour la plupart des éléments des familles $4n$ et $4n+2$. Les nouveaux résultats ([4]) obtenus principalement par Asaro et

([5]) R. Bernas, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([1]) Rosenblum et Valadares, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 384.

([2]) Rosenblum, *Proceedings of the Harwell Nuclear Physics Conference*, 1950, p. 97.

([3]) Rosenblum et Valadares, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 711.

([4]) Hollander, Perlman et Seaborg, *Table of isotopes* (*rough draft*), 1952, Berkeley, California.

Perlman et en partie par nous-mêmes ont été utilisés. Les éléments dont la s.f. a été mesurée sont soulignés. La présence d'un embranchement (β, c.e., s.f.) tend à diminuer la valeur calculée d'un rayon; les éléments dont on connaît moins bien λ partiel sont entre parenthèses. La direction de la flèche indique la variation probable du rayon.

Les rayons diminuent rapidement en s'approchant de $Z = 84$ pour toutes les valeurs de I, montrant l'intervention du voisinage des nombres magiques 82 et 126. On observera que les courbes indiquent également un deuxième minimum au delà de $Z = 98$ et l'on peut se demander si une nouvelle périodicité ne se manifeste déjà.

r_0 (10^{-13} cm) — I = A − 2Z

A	206	211	216	221	226	231	236	241	246
A	202	207	212	217	222	227	232	237	242

On sait que si l'on porte les énergies des particules α ou les λ correspondants en fonction de A on obtient des courbes symétriques autour de $Z \cong 90$ pour les différentes valeurs de I. Les minima de ces courbes correspondent en gros aux maxima des rayons de la courbe 1.

L'un de nous avait remarqué il y a plusieurs années ([5]) que l'importance de la s. f. augmentait avec Z/A. En effet, ce rapport diminue en descendant les familles radioactives naturelles et la s. f. disparaît en s'approchant des nombres magiques. En examinant l'importance de la s. f. pour les isotopes du Po, on voit qu'elle augmente aussi nettement avec Z/A.

La s. f. n'a pas été observée pour le ThC′ ($\gamma = 2\,615$ keV), elle est donnée comme 10^{-5}, pour le ^{210}Po ($\gamma = 800$ keV), on peut l'estimer à 10^{-3} pour 208 ($\gamma = 374$ keV) et, enfin, d'après nos dernières mesures, elle est de l'ordre de 4 % pour le ^{206}Po ($\Delta E_\alpha \cong 160$ keV).

On voit que l'importance de la s. f. augmente pour les isotopes du Po en dessous du nombre magique 126 en raison inverse des écarts $\Delta E/E$ qui, comme on sait, deviennent très grands des deux côtés de 126 ([2]).

Par contre, pour $Z = 88$, 90, 92 et 94, $\Delta E/E$ augmente avec Z/A croissant (I diminuant); mais, pour ^{244}Cm et ^{242}Cm, $\Delta E/E$ diminue avec I, comme dans le cas des isotopes du Po.

([5]) ROSENBLUM, *VIIe Congrès Solvay*, p. 231-288, Gauthier-Villars, Paris, 1934.

En généralisant, on peut se demander si les rayons ne varient pas périodiquement par l'intervention des « nombres magiques », qui se ferait sentir de nouveau au delà de $_{98}$Cf. Les minima des rayons ont leur contre-partie dans les maxima des $\Delta E/E$; on observe, en effet, qu'après un minimum pour $_{96}$Cm les valeurs de $\Delta E/E$ pour $I = 50$ remontent de nouveau pour $_{98}$Cf. Par analogie on doit prévoir que la s. f. de ^{210}Em sera plus faible que celle de ^{206}Po malgré que Z/A soit plus élevé.

Les nombres I ont déjà été utilisés comme moyen de classification nucléaire par Kaplan ([6]). Cet auteur portait les logarithmes de λ en fonction de $1/V_\alpha$ obtenant une série de droites pour les différentes valeurs de I.

L'augmentation des rayons, pour I croissant, calculée dès 1941 par Present ([7]), est trop faible pour expliquer nos observations.

Quelle que soit l'explication théorique finale des courbes présentées, il nous semble utile de signaler l'apparition d'un nouveau minimum pour les rayons nucléaires au delà de $Z = 98$; les valeurs $\Delta E/E$, indépendantes de la manière dont on calcule les « rayons », manifestent des périodicités correspondantes et elles augmentent (s. f. plus faible) comme règle avec la diminution des « rayons »; *pour Z constant* cette augmentation est vérifiée dans tous les cas examinés.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul de la largeur de la raie d'absorption paramagnétique nucléaire dans un liquide.* Note (*) de M. **Yves Ayant**, présentée par M. Jean Cabannes.

Trois processus contribuent à l'élargissement des raies de résonance magnétique nucléaire dans les liquides :

1° La relaxation spin-milieu, caractérisée par le temps T_1;

2° L'effet des fluctuations de la composante longitudinale du champ magnétique local;

3° L'effet « flip-flop » consistant en des transitions simultanées et de sens opposés de deux spins voisins identiques.

Dans les cas usuels on doit toujours avoir une forme de Lorentz, ce qui donne lieu en général à l'additivité des largeurs de raies. L'ensemble des effets 2° et 3° est responsable d'une largeur $1/T'_2$, d'où la largeur totale $1/T_2 = (1/T'_2) + (1/2T_1)$ (réf. 1).

Par contre la loi d'addition des processus (2) et (3) pour conduire à $1/T'_2$ n'est pas simple : il y a un effet d'interférence entre eux. Nous déterminerons

(6) *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 962.
(7) *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 28.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

ici $1/T'_2$ par une méthode basée sur un calcul de transitions du deuxième ordre. Faisons agir le champ R — F d'amplitude $H_1 = \omega_1/\gamma$ sur un couple de spins identiques (i, j). On prendra pour perturbation :

$$H_{ij} + \frac{\hbar\omega_1}{2}(I_+ e^{-i\omega t} + I_- e^{i\omega t}).$$

où H_{ij} est l'interaction des deux spins, $\omega/2\pi$ la fréquence du champ R — F, $\vec{I}$ la somme des deux spins. Le milieu sera traité comme un système quantique possédant un spectre quasi-continu de niveaux désignés par $n, n', \ldots$ et l'on calculera la probabilité par unité de temps pour que les spins subissent une transition $m_i \to m_i + 1$; $m_j \to m_j$ le milieu subissant la transition $n \to n'$ qui assure la conservation de l'énergie. Les termes du premier ordre ne donnent que les transitions dues, exclusivement, au milieu. L'effet du champ R — F est donné par les termes du deuxième ordre et conduit finalement à l'expression pour cette probabilité

$$A\,|(m_i + 1\,|\,I_+\,|\,m_i)|^2 \frac{\omega_1^2}{\Delta\omega^2}$$

valable pour $\Delta\omega$ suffisamment grand. Nous identifierons cette loi à l'expression rigoureuse

$$|(m_i + 1\,|\,I_+\,|\,m_i)|^2 \omega_1^2 \frac{\frac{T'_2}{2}}{1 + (T'_2 \Delta\omega)^2}$$

qui donne

(1) $$\frac{1}{T'_2} = 2A.$$

Calcul de A. — Il y a six possibilités pour les transitions intermédiaire indiquées dans le tableau ci-dessous :

(I)	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(H_1)]{} m_i + 1, m_j, n \xrightarrow[(M)]{} m_i + 1, m_j, n'$		
	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(M)]{} m_i, m_j, n' \xrightarrow[(H_1)]{} m_i + 1, m_j, n'$		
(II)	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(H_1)]{} m_i, m_j + 1, n \xrightarrow[(M)]{} m_i + 1, m_j, n'$		
	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(M)]{} m_i + 1, m_j - 1, n' \xrightarrow[(H_1)]{} m_i + 1, m_j, n'$		
(III)	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(H_1)]{} m_i, m_j - 1, n \xrightarrow[(M)]{} m_i + 1, m_j, n'$		
	$m_i, m_j, n \xrightarrow[(M)]{} m_i + 1, m_j + 1, n' \xrightarrow[(H_1)]{} m_i + 1, m_j, n'$		

(Les lettres H_1 on M indiquent si la transition intermédiaire est due au champ R-F ou au milieu). (I) traduit l'effet du champ longitudinal, (II) l'effet flip-flop, (III) traduit une partie de l'effet relaxation spin-milieu et nous l'écarterons ici.

(1) N. BLOEMBERGEN, E.-W. PURCELL et R.-V. POUND, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 679.

Le calcul montre que l'interférence n'a lieu qu'entre (I) et (II) et conduit finalement à la probabilité

$$\frac{9\pi}{4}\gamma^4\hbar^2\omega_1^2 m_j^2\,|(m_i+1\,|\,I_+\,|\,m)|^2\frac{1}{\Delta\omega^2}X_0^{ij}(0). \tag{2}$$

où $X_0^{ij}(\omega)$ signifie la densité spectrale de la quantité $x_0^{ij}=r_{ij}^{-3}\,P_2(\cos\theta_{ij})$ définie de manière que

$$\int_0^\infty X_0^{ij}(\omega)\,d\omega=\overline{|x_0^{ij}|^2}.$$

Combinant (2) et (3), remplaçant m_j^2 par sa moyenne, on obtient

$$\frac{1}{T'_2}=\frac{3\pi}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_j X_0^{ij}(0).$$

Si l'on avait négligé (II) c'est-à-dire l'effet « flip-flop », on aurait obtenu pour $1/T'_2$ la même quantité, mais multipliée par 4/9. Cette remarque donne l'expression générale de $1/T'_2$ quand sont présents des noyaux différents

$$\frac{1}{T'_2}=\frac{3\pi}{2}\gamma^4\hbar^2 I(I+1)\sum_j X_0^{ij}(0)+\frac{2\pi}{3}\gamma^2\hbar^2\sum_k \gamma_k^2 I_k(I_k+1)X_0^{ik}(0),$$

où i, j désignent les noyaux résonnants, k les autres.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Electrochromatographie sur papier de lanthanides et des homologues du lanthane.* Note de M. **Michael Lederer**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans la présente Note nous décrivons une nouvelle séparation des terres rares par électrochromatographie sur papier avec une solution d'acide citrique comme électrolyte. L'électrochromatographie sur papier a déjà été utilisée pour quelques ions minéraux par Lederer et Ward [1], [2], [3] et Strain et coll. [4].

On dissout quelques milligrammes d'hydroxyde de terres rares dans une solution (2-3 cm^3) d'acide citrique (5 g par 100 cm^3) à pH 7-8 (ajusté avec NH_4OH). Une goutte de cette solution est placée sur le centre d'une bande de papier (Arches n° 302). En appliquant la technique de Durrum [5] on obtient une séparation au bout de 45 mn avec 1 % d'acide citrique comme électrolyte et une tension de 300 V.

---

(1) M. Lederer et F. L. Ward, *Aust. J. Sc.*, 13, 1951, p. 114.
(2) M. Lederer, *Nature*, 167, 1951, p. 864.
(3) M. Lederer et F. L. Ward, *Anal. Chim. Acta*, 6, 1952, p. 355.
(4) H. H. Strain et J. C. Sullivan, *Anal. Chem.*, 23, 1951, p. 816.
(5) E. L. Durrum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2943.

La révélation peut se faire par pulvérisation sur le papier préalablement séché d'une solution alcoolique d'hydroxy-8 quinoléine et d'ammoniaque. Les complexes de terres rares forment des taches jaunes ou brunes en lumière

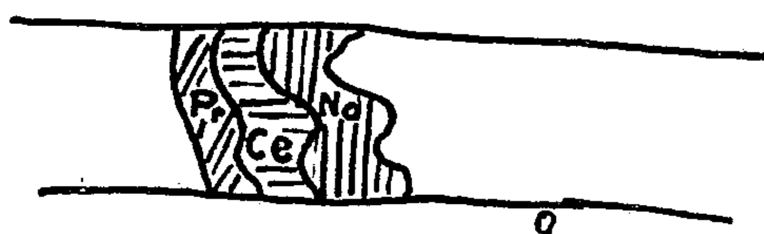


Fig. 1.

Fig. 1. — Séparation de Pr, Ce et Nd.

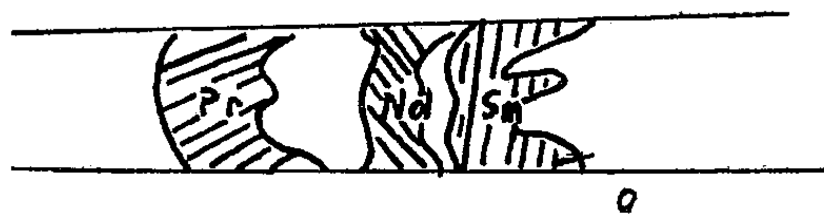


Fig. 2.

Fig. 2. — Séparation de Pr, Nd et Sm.

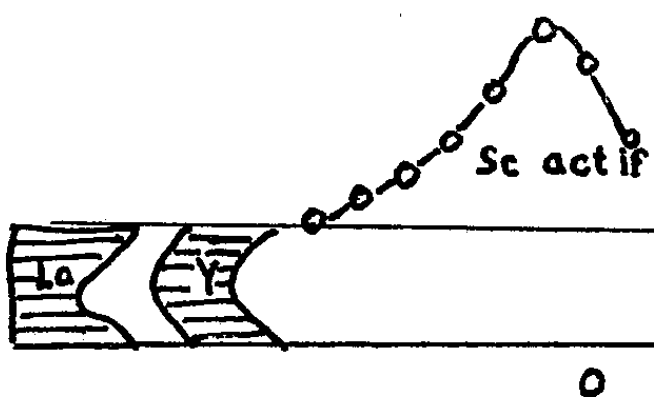


Fig. 3.

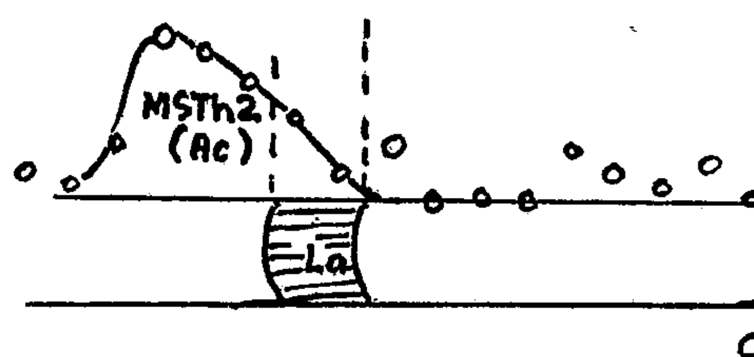


Fig. 4.

Fig. 3. — Séparation de La, Y et Sc.

Fig. 4. — Séparation de La et Ac [pour la séparation sur Amberlite IR 100 *voir* ([6])].

blanche et des taches vertes ou noires en lumière ultraviolette. Le scandium et l'actinium (MTh 2) étaient révélées par mesure de la radioactivité. Les figures 1, 2, 3 et 4 et le tableau donnent les distances parcourues pour diverses terres rares.

Élément.	Distances parcourues vers la cathode (mm).	Couleur avec hydroxy-8 quinoléine en lumière blanche.	Couleur avec hydroxy-8 quinoléine en lumière ultraviolette.
Scandium	5	–	–
Samarium	26	Jaune	Noir
Neodyme	30	»	»
Yttrium	30	»	Vert
Cerium	37	Brun	Noir
Praseodyme	46	Jaune	Vert
Lanthane	46	»	»
Actinium	60	–	–

Pour les homologues Sc-Ac les distances parcourues augmentent avec les numéros atomiques. Elles semblent diminuer avec les numéros atomiques pour les lanthanides à l'exception toutefois de cerium qui présente une anomalie.

([6]) J. T. Yang et M. Haissinsky, *Bull. Soc, Chim. Fr.*, 1949, p. 546.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Le calcul d'erreur en chimie quantique.*
Note de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit de plusieurs façons la précision sur une fonction d'onde. La connaissance de cette précision permet de limiter l'erreur sur les prévisions expérimentales. Mais inversement l'accord des grandeurs mesurées ne prouve pas l'exactitude des fonctions d'onde.

On sait que toute grandeur Z caractérisant une molécule se calcule en Mécanique ondulatoire à partir des fonctions propres Λ de l'opérateur $\mathcal{H}$ qui symbolise son énergie en utilisant l'opérateur $\mathfrak{Z}$ qui symbolise la grandeur Z

$$Z_\Lambda = \int \Lambda^* \mathfrak{Z} \Lambda \, d\tau.$$

En pratique, on peut seulement déterminer une fonction « approchée » Γ à laquelle correspondent au moyen des mêmes opérateurs des quantités entachées d'une erreur que nous nous proposons de calculer.

Les fonctions Λ et Γ, que pour simplifier nous supposons réelles, normées et relatives à l'état fondamental peuvent être composées de deux façons :

1° Calculer leurs valeurs numériques en un même point de l'espace de configuration : l'écart maximum dans un domaine pourra être appelé l'erreur scalaire.

2° Calculer leurs coefficients dans un même développement en série de fonctions, que nous supposerons constituer une base orthonormale complète de l'espace hilbertien. L'écart sur chaque coefficient constitue la projection d'un segment de l'espace fonctionnel, distance des deux fonctions $(0 \leqq D \leqq \sqrt{2})$. On définirait de manière analogue leur angle ω, leur cosinus, etc.

Bien entendu ces deux notions sont rattachées l'une à l'autre et en particulier on démontre : *Si l'erreur relative tolérée sur* Γ *est partout inférieure à* χ, *la distance de* Γ *à* Λ *est inférieure à* $\sqrt{2\chi}$.

C'est la deuxième notion que nous exploiterons ici. Faisons entrer toute l'erreur de Γ dans une fonction Υ orthogonale à Λ :

$$\Gamma = \Lambda \cos\omega + \Upsilon \sin\omega.$$

On écrit l'erreur sur une grandeur observable

$$\delta Z = C_Z \sin\omega \sin(\omega - \omega_Z) \leqq C_Z \sin\omega,$$

en posant

$$C_Z^2 = (Z_\Upsilon - Z_\Lambda)^2 + 4 Z_{\Lambda\Upsilon}^2,$$
$$\operatorname{tg} \omega_Z = 2 Z_{\Lambda\Upsilon} (Z_\Lambda - Z_\Upsilon)^{-1},$$
$$Z_{\Lambda\Upsilon} = \int \Lambda \mathfrak{Z} \Upsilon \, d\tau.$$

S'il s'agit en particulier de l'énergie H :

$$\delta H = C_H \sin^2 \omega, \qquad C_H = H_\Upsilon - H_\Lambda.$$

On constate que l'erreur sur l'énergie est de l'ordre de ω^2, sur une autre observable de l'ordre de ω. De plus on a mis en évidence une fonction d'onde

$$\Gamma = \Lambda \cos \omega_Z + \Upsilon \sin \omega_Z,$$

qui donne un résultat exact pour une grandeur Z, autre que l'énergie, bien qu'éloignée de Λ.

Si nous faisons varier Υ sans faire varier ω nous laissons constante l'erreur sur Γ tout en la modifiant qualitativement. Le coefficient C_H varie entre deux limites généralement non nulles et distinctes. Si l'on se donne δH on peut seulement affirmer

$$\frac{\delta H}{C_H^{\max}} \leqq \sin^2 \omega \leqq \frac{\delta H}{C_H^{\min}}.$$

Conséquence. — *On pourra généralement trouver une suite de fonctions telles que l'énergie soit plus basse pour les moins précises,* ce qui montre clairement l'incertitude de la méthode des variations.

En procédant de même pour une grandeur autre que l'énergie on voit que : *De la connaissance de l'erreur sur l'observable fut-elle nulle, on ne peut rien déduire sur la précision de* Γ.

Par contre si nous pouvons trouver une borne B_Z des coefficients C_Z :

$$\delta Z \leqq B_Z \sin \omega.$$

La considération des diagrammes qui peuvent être définis (1) quel que soit Γ, et le rejet des fonctions physiquement absurdes facilitent la recherche d'une telle borne.

Comme application prenons la méthode des orbitales moléculaires l. c. a. o. On peut exprimer l'erreur qui lui est due par un nombre unique, l'erreur sur la fonction moléculaire Γ à laquelle elle conduit. On aura sans doute une idée de cette erreur en remplaçant la fonction Λ par la fonction des interactions de configurations, ou même en comparant Γ à une autre fonction abrégée de ce type.

La molécule H_2 fournit les comparaisons suivantes : interactions de configurations (2), configuration fondamentale $D = 0,15$, approximation de Heitler-London, configuration fondamentale $D = 0,22$. Avec ces ordres de grandeur la précision attendue sur les observables est très mauvaises.

Parfois on utilise avec succès des fonctions « approchées » presque orthogonales à Λ. Telle est la fonction produit d'orbitales, par rapport à la fonction

(1) A. Laforgue, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1299.

(2) Coulson et Fisher, *Phil. mag.*, vii, 40, 1949, p. 386.

antisymétrisée correspondante *démontrée plus proche que* Λ :

$$D = \sqrt{2\left(1 - \frac{1}{n!}\right)} \quad \text{(formule due à Cl. Vroelant)}$$

alors que les observables monoélectroniques ne sont pas modifiées par l'antisymétrisation.

Il semble donc que les accords expérimentaux obtenus dans un grand nombre de cas par la chimie théorique ne proviennent pas de l'exactitude des fonctions d'onde formées et soient autrement justifiables.

CHIMIE MINÉRALE. — *Température de Curie des oxydes mixtes de fer et de cobalt à structure de spinelle.* Note de M. **Jacques Robin**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié dans deux Notes précédentes, la stabilité d'une série d'oxydes mixtes de fer et de cobalt à structure de spinelle en fonction de la température ([1]) ainsi que la variation de leur paramètre cristallin en fonction de la composition ([2]).

Nous décrivons dans la présente Note les variations de la température de Curie de ces oxydes, qui sont ferrimagnétiques, en fonction de leur composition chimique.

Les résultats généraux de nos mesures sont rassemblés dans la courbe 1 de la figure. Comme dans le cas des variations du paramètre en fonction de la composition, cette courbe comprend deux branches distinctes dont le point de rencontre correspond à la composition du ferrite de cobalt Fe_2CoO_4(33,3 % Co), avec une température de Curie t_c = 535-540 °C.

1. *Pour des teneurs en cobalt inférieures à* 33,3 % Co, le point de Curie s'élève légèrement jusqu'à t_c = 540-545 °C, valeur correspondant à 30,0 % Co. Cette valeur est comprise entre celle attribuée ([3]) à $Fe_2O_3\gamma$(t_c = 675 °C) et celle du ferrite de cobalt. Il n'a pas été possible de déterminer d'autres points de Curie dans cette région du diagramme car, pour des teneurs inférieures à 30,0 % Co la solution solide n'est pas stable aux températures où l'on pourrait s'attendre à les observer.

Par exemple, l'oxyde mixte à 20 % Co perd son ferrimagnétisme vers 580°C en se décomposant, avant que le point de Curie ne soit atteint.

2. *La deuxième branche de courbe correspond aux teneurs supérieures à* 33,3 % Co. A partir de 41,7 % Co, les points de Curie décroissent régulière-

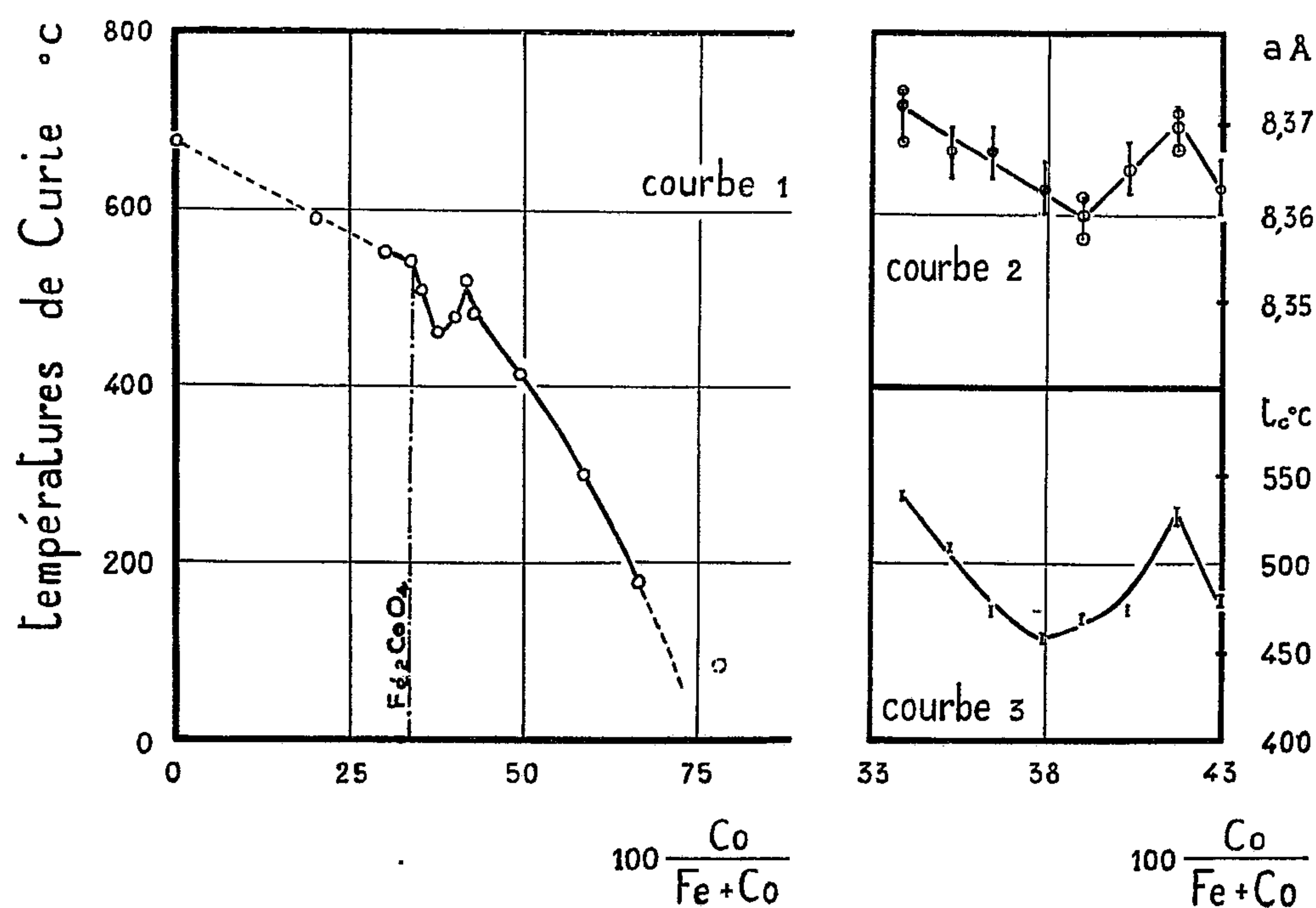
---

([1]) J. Robin et J. Bénard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 734.

([2]) J. Robin et J. Bénard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 956.

([3]) A. Michel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1191.

ment quand la teneur en cobalt croît; ils deviennent voisins de la température ambiante ou inférieure à celle-ci quand la composition atteint ou dépasse 78 % Co. De plus, la courbe de variation passe par un minimum entre 33,3 et 41,7 % Co pour une teneur de 37,9 % Co; elle présente de ce fait une particularité analogue à celle que nous avons déjà signalée ([2]) dans la variation des paramètres cristallins.



Dans le but de définir ce minimum d'une manière plus précise, nous avons déterminé les paramètres cristallins (courbes 2) et les points de Curie (courbe 3) de huit échantillons d'oxydes mixtes, dont les teneurs s'échelonnent entre 33,8 et 43,0 % Co. Ces essais montrent que le minimum des points de Curie est à 455 — 460°C pour l'oxyde à 37,9 % Co alors que d'après les mesures aux rayons X le minimum des paramètres serait à 8,356 Å pour un oxyde dont la composition est voisine de 39,0 % Co.

La similitude d'allure entre la courbe de variation des points de Curie et celle des paramètres cristallins en fonction de la composition confirme donc l'existence d'une solution solide $Fe_2CoO_4 — Co_3O_4$.

Pour des compositions voisines de celle qui correspond au minimum de la courbe des points de Curie, ceux-ci ont tendance à subir de légères variations suivant le traitement auquel l'échantillon a été soumis. Par exemple un oxyde mixte à 41,7 % Co donne au chauffage une courbe thermomagnétique avec $t_c = 495 — 505$°C. Au refroidissement, la courbe thermomagnétique est

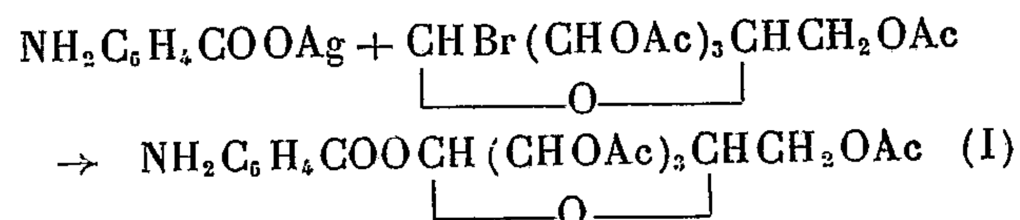
déplacée vers les températures plus élevées ($t_c = 520 - 525°C$). Un second cycle de chauffage et refroidissement redonne la même valeur de t_c s'il est fait immédiatement après le premier. Mais si l'échantillon a séjourné pendant 24 h à la température ordinaire, on observe $t_c = 500°C$ au chauffage et 525° C au refroidissement. Après un séjour de plusieurs heures au-dessus de 550° C on observe par contre $t_c = 535 - 540°C$ au refroidissement, et lors d'un cycle consécutif de chauffage et refroidissement, t_c se fixe à 525-530° C. Les courbes 1 et 3 ont été tracées en retenant uniquement les valeurs réversibles de t_c.

Ces déplacements de la température de Curie suivant le traitement thermique préalable conduisent à admettre pour un même oxyde mixte l'existence de deux états différents, susceptibles de se transformer réversiblement au voisinage des températures de Curie mesurées. L'existence du minimum des paramètres cristallins et des températures de Curie dans cette région témoigne de l'influence de la composition sur cette transformation du second ordre.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du glucose* I *anthranilate*. Note de M[lle] **Daisy Robert** et M. **Joseph Tabone**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous montrons dans ce travail qu'il est possible de synthétiser directement l'ester tétracétyl glucosidique de l'acide anthranilique, de désacétyler ce dernier sans rompre la liaison ester et d'obtenir ainsi le glucose I anthranilate que nous avions précédemment trouvé dans certaines cultures de *Bacillus megatherium* (1), (2).

Ester tétracétylglucosidique de l'acide anthranilique (I) :



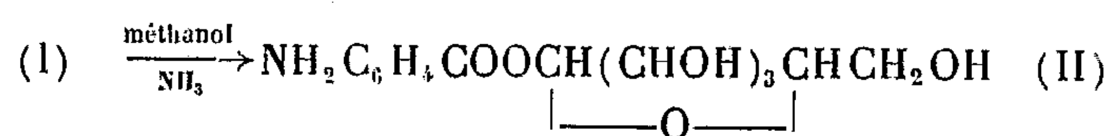
$$NH_2C_6H_4COOAg + CHBr(CHOAc)_3CHCH_2OAc \rightarrow NH_2C_6H_4COOCH(CHOAc)_3CHCH_2OAc \quad (I)$$

Bien que la fonction aminé de l'acide anthranilique puisse se combiner, elle aussi, avec l'acétobromoglucose nous avons pu obtenir (I) avec des rendements satisfaisants. Ce rendement est de 15 % lorsque nous avons fait agir l'acétobromoglucose sur la solution hydroacétonique d'anthranilate de soude, à la température du laboratoire; il est de 35 % lorsque nous avons fait réagir l'acétobromoglucose sur la suspension d'anthranilate d'argent, à chaud. Après deux recristallisations dans l'alcool à 96° le produit fond en se décomposant à 172-173° (non corr.) Acétyle trouvé 50,93 % (théorie 51,39 %).

(1) D. Robert et J. Tabone, *Bull. soc. chim. biol.*, séance du 8 janvier 1952.

(2) J. Tabone et D. Robert, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1916.

Glucose 1 *anthranilate* (II) :

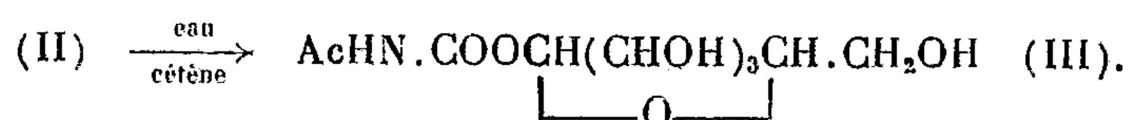

(I) $\xrightarrow[NH_3]{\text{méthanol}}$ $NH_2C_6H_4COOCH(CHOH)_3CHCH_2OH$ (II)

La désacétylation des esters tétracétylglucosidiques des acides organiques est la méthode classique d'obtention des esters eux-mêmes. Cette méthode, cependant, aboutit souvent à la rupture de la liaison ester. Celle-ci, en effet, est généralement plus labile aux agents de désacétylation que les radicaux acétylés fixés sur les fonctions oxhydryles du glucose. Pourtant, cette liaison est suffisamment stable dans (I) pour qu'en faisant barboter un courant d'ammoniac sec dans une suspension de (I) dans l'alcool méthylique froid, nous ayons pu obtenir l'ester glucosidique désiré. Le produit est hygroscopique. Après deux recristallisations, la première dans un mélange d'alcool-éther, la seconde dans l'alcool anhydre, (II) fond en se décomposant à 107-109° (non corr.).

	C.	H.	N.	glucose.	$[\alpha]_D^{20}$ (eau).
trouvé...........	51,87	5,91	4,45	35,5	69°,4
calculé..........	52,17	5,68	4,68	35,4	–

(II) est, de plus, totalement hydrolysé par l'émulsine. Il est donc permis de lui attribuer la configuration β qui est aussi celle de l'ester glucosidique biosynthétisé par *B. Megatherium*.

Dérivé N-*acétylé du glucose* 1 *anthranilate* (III) :

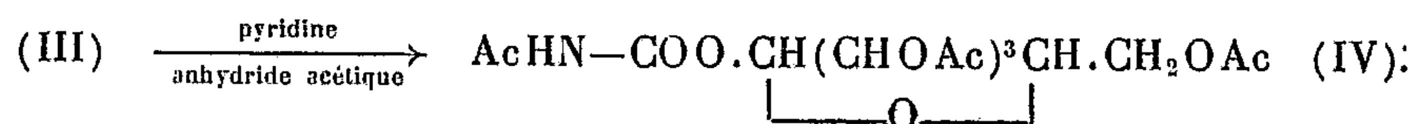

(II) $\xrightarrow[\text{cétène}]{\text{eau}}$ $AcHN.COOCH(CHOH)_3CH.CH_2OH$ (III).

Obtenu par action du cétène sur les solutions aqueuses de (II). Le produit de la réaction est insoluble dans l'eau. Après deux recristallisations dans l'alcool légèrement hydraté, il fond en se décomposant à 176-179° (non corr.).

	C.	H.	N.	glucose.	$[\alpha]_D^{20}$ (pyridine).
trouvé..........	52,88	5,50	3,99	52,5	25°,2
calculé..........	52,78	5,57	4,10	52,7	–

Cet ester se révèle identique à l'ester N acétylé obtenu à partir des cultures de *B. megatherium* ([2]). Nous avons, en effet, trouvé pour celui-ci un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{20} = 23°,3$ d'une part, et d'autre part le mélange des cristaux de ces deux esters fond à la même température que (III).

Dérivé pentacétyle du glucose 1 *anthranilate* (IV) :


(III) $\xrightarrow[\text{anhydride acétique}]{\text{pyridine}}$ $AcHN-COO.CH(CHOAc)^3CH.CH_2OAc$ (IV).

Obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur (III) en solution dans la pyridine. Après évaporation des réactifs, le résidu est recristallisé à deux reprises dans l'alcool méthylique anhydre. Le produit fond en se décomposant à 174-177° (non corr.) :

	C.	H.	N.	Acétyle.	$[\alpha]_D^{20}$ (chloroforme).
Trouvé............	53,53	5,33	2,77	56,72	44°,3
Calculé............	54,22	5,30	2,75	58,93	-

L'ester tétracétylglucosidique de l'acide N acétylanthranilique obtenu à partir de l'ester naturel a le même pouvoir rotatoire que (IV) : $[\alpha]_D^{20} = 44°,3$ et le mélange de ses cristaux avec les cristaux de (IV) fond à la même température que (IV).

En résumé, nous avons synthétisé le glucose 1 anthranilate. La constitution chimique de cet ester a été confirmée par l'étude de ses dérivés N acétylé et pentacétylé et aussi par l'identité de ces deux composés avec les dérivés N acétylé et pentacétylé obtenus à partir du glucose 1-anthranilate biosynthétisé par *B. megatherium.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des amidons par la méthode du fractionnement thermique.* Note de M. **Marius Picon**, présentée par M. Paul Lebeau

L'action de la chaleur sur les glucoses, le maltose, la cellulose du coton et la fécule de pomme de terre a été examinée par Pictet. Ce savant aurait constaté que l'α glucose donne une glucosane α dextrogyre non distillable et que le β glucose conduit à une glucosane β lévogyre distillable. La fécule fournirait 50 % de glucose β et serait ainsi constituée par des « groupements glucosiques α et β en quantités égales ».

La méthode du fractionnement thermique récemment modifiée par M. Lebeau et nous-même ([1]), nous a permis de vérifier que les glucoses α et β ne se différencient nullement par la chaleur. Ce procédé ne permet donc pas de connaître la nature des groupements constitutifs de l'amidon.

Toutefois, en observant certaines précautions pour éviter la pyrogénation du très abondant distillat lourd formé vers 300° et qui n'intervient pas sensiblement pour la production des gaz, le fractionnement thermique met en évidence la nette diversité des amidons naturels. Les résultats expérimentaux permettent de déterminer le volume gazeux (V en cm^3/g), le pourcentage d de distillat lourd condensé dans le vide à la température ordinaire et une valeur $K = V/(100 - d)$ qui paraît être en relation avec les variations du rapport C/OH_2 de la composition élémentaire des amidons.

([1]) Lebeau et Picon, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 259.

Toutes ces données sont constantes pour une même espèce botanique (par exemple avec 4 blés différents, 2 avoines, 3 riz) sauf dans le cas de la pomme de terre.

Nature du produit.	Volume gazeux à 1000° (V en cm³/g).	Distillat lourd d (%).	$K = \frac{V}{100 - d}$.
Amidon du pois	34,4	84,7	2,25
» de 2 avoines	48,7 et 49,8	76,6 et 77	2,11 et 2,12
» de 3 riz	55,3 à 57,6	74,3 à 72,4	2,07 à 2,16
» de 4 blés	55,5 à 58	74,5 à 73	2,13 à 2,18
» de l'arrow-root (rhizômes de Maranta)	63	69	2,04
» de la pomme de terre	53,4 à 121,8	76,7 à 48,6	2,11 à 2,38
Glucose α et β	59,5 et 58,5	66,6 et 66,8	1,78 et 1,76
Maltose hydraté	110,6	43,7	1,95
Glucosane lévogyre des glucoses α ou β.	37,3 et 36,8	87,2 et 85,2	2,91 et 2,5(*)

(*) Nous ne donnons dans le tableau ci-contre que quelques-uns des résultats concernant plus de 100 fractionnements thermiques.

Les chiffres varient nettement avec l'espèce botanique. Ils s'échelonnent entre les valeurs correspondant au pois et à l'arrow-root.

En rapprochant les données fournies par les amidons de celles provenant des glucoses α et β, du maltose hydraté et des glucosanes lévogyres obtenues par la distillation à 300° des glucoses α ou β dans un vide primaire de 1/10 de micron de mercure, on constate que le fractionnement thermique différencie nettement tous ces corps.

Sauf pour la pomme de terre, les divers amidons se placent entre les glucosanes et les glucoses. Les modifications observées, en particulier pour le facteur K, permettent d'envisager l'hypothèse d'une légère variation pour le rapport C/OH_2 dans les amidons, donc de la composition élémentaire. L'amidon de pois contiendrait plus de carbone.

Pour la pomme de terre, les différences paraissent imputables à des modifications dans le poids moléculaire et peut-être à des isomérisations.

La spectrographie des rayons X, effectuée avec un monochromateur, nous a conduit au résultat déjà connu de l'existence de deux types organisés A blé et B pomme de terre; mais nous avons en outre constaté l'existence de structures intermédiaires pour la banane et le pois (type A se rapprochant de B), puis la disparition à peu près complète des spectres pour les corps suivants : le glycogène, les glucosanes, l'amylopectine (du riz) et enfin les amidons soumis à une déshydratation poussée dans le vide sec à froid. L'organisation réticulaire des amidons ne paraît donc pas intéresser la totalité de la masse de ces corps qui sont, en réalité, partiellement amorphes.

Tous ces phénomènes, observés directement sur les amidons naturels,

conduisent à envisager la diversité de ces produits. Ces corps paraissent être des mélanges ou des associations de divers composés dont la formule serait seulement voisine de $(C_6H_{10}O_5)_n$.

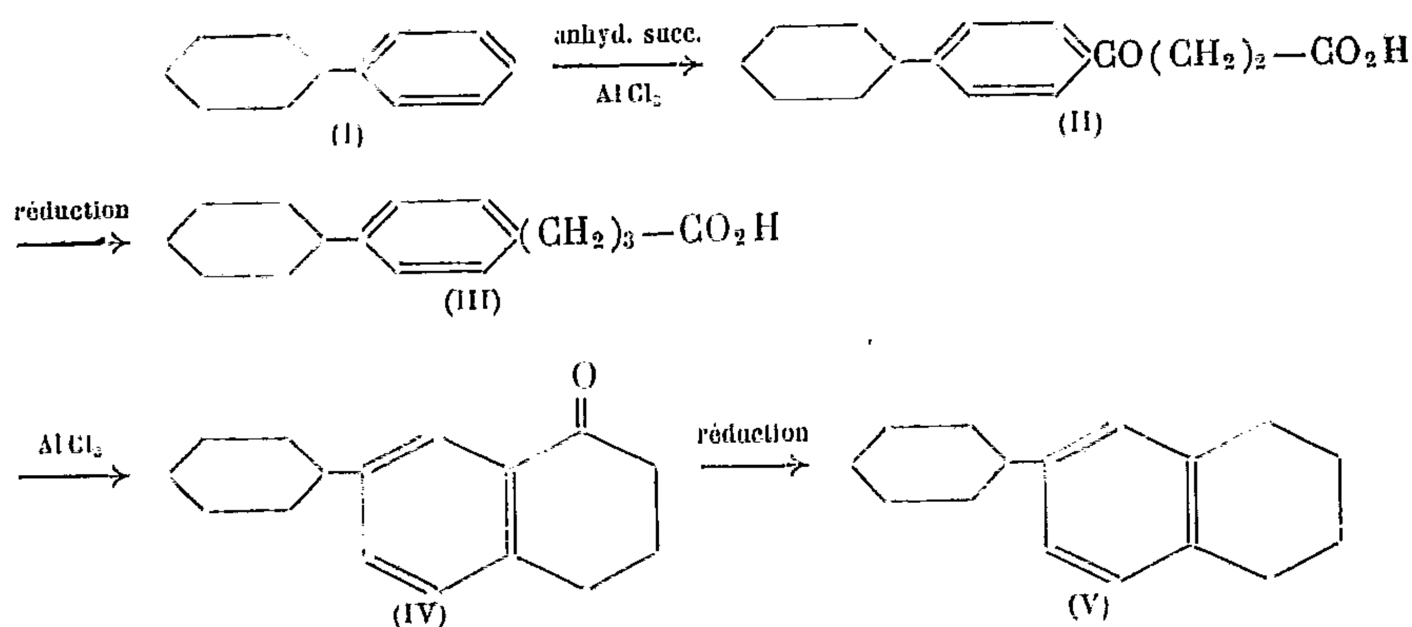
CHIMIE ORGANIQUE. — *Acétylation de l'aryle-β-cyclohexyltétraline.* Note de M. **Roger Delavigne**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par action du chlorure d'oxalyle sur l'Ar-β-cyclohexyltétraline, on obtient l'acide 3-cyclohexyl-5.6.7.8-tétrahydro-2-naphtoïque dont la structure est démontrée par oxydation en acide pyromellique. La 5.6.7.8-tétrahydro-3-cyclohexyl-2-naphtyl-cétone obtenue par action du diméthylcadmium sur le chlorure de l'acide 3-cyclo-hexyl-5.6.7.8-tétrahydro-2-naphtoïque est identique à la méthylcétone préparée par acétylation directe de l'Ar-β-cyclohexyltétraline.

Un certain nombre de produits naturels doués de propriétés physiologiques intéressantes possèdent dans leur molécule à la fois des cycles aromatiques et des cycles saturés.

Nous avons entrepris un travail sur les dérivés de l'Ar-β-cyclohexyltétraline (V) qui joint à deux noyaux cyclaniques un noyau benzénique susceptible de recevoir des substituants variés.

L'Ar-β-cyclohexyltétraline (V) a été préparée d'après la méthode de Buu-Hoï et Cagniant [1] par les réactions suivantes :



L'acide β-paracyclohexylbenzoylpropionique (II) a été réduit en acide-γ-phénylbutyrique (III) par la méthode de Huang-Minlon [2], et l'Ar-β-cyclo hexyltétralone (IV) a été réduite par la méthode de Wolf-Kishner [3]. Les résultats sont ainsi meilleurs que ceux obtenus par Buu-Hoï et Cagniant [4] avec la réduction de Clemmensen.

---

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5), 11, 1944, p. 131.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

(3) *Org. Reactions*, 4, p. 378.

L'Ar-β-cyclohexyltétralone (IV) décrite par ces derniers ([1]) comme étant une huile a été obtenue par nous à l'état cristallisé :

F 55°. Pour $C_{16}H_{20}O$, calculé %, C 84,21; H 8,77; trouvé %, C 84,42; H 8,49.
Semicarbazone : F 255° ([1]). Pour $C_{17}H_{23}ON_3$, N % calculé 14,73; trouvé 15,05.
Oxime : F 102-103°. Pour $C_{16}H_{21}ON$, N % calculé 5,76, trouvé 5,42.

L'acétylation de l'Ar-β-cyclohexyltétraline (V) selon les indications données par Karrer et Apprecht ([4]) pour l'Ar-β-méthytétraline fournit un produit cristallisé F 93°.

Pour $C_{18}H_{24}O$, calculé %, C 84,37; H 9,37; trouvé %, C 84,29, H 9,52.
Oxime : F 162°. Pour $C_{18}H_{25}ON$, N % calculé 5,16; trouvé 5,47.

L'Ar-β-cyclohexyltétraline, d'une part, et l'Ar-β-éthyltétraline ([5]), d'autre part, s'oxydent par action du permanganate alcalin en acide trimellique, nous avons pensé que l'éthyl-Ar-β-cyclohexyltétraline obtenue par réduction totale du groupement cétonique (méthode de Wolf-Kishner) conduirait d'une façon analogue à un acide benzéne tétra-carboxylique déjà connu et indiquerait ainsi la position du groupement acétyle; mais l'oxydation permanganique donne un produit de dègradation qui consiste principalement en acide oxalique.

Nous avons alors supposé que cette oxydation se ferait d'une façon plus régulière si le radical acétyle était préalablement transformé en fonction acide. Nous avons donc essayé d'oxyder le groupement méthyl-cétonique par l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium : le produit acide obtenu ne correspondait pas à l'acide cherché.

La réaction de Friedel et Crafts donnant toujours sur la tétraline des produits substitués en β, on a supposé qu'il en serait de même pour l'Ar-β-cyclohexyltétraline. C'est ainsi que par action sur cette dernière du chlorure d'oxalyle en présence de chlorure d'aluminium selon le procédé employé par Braun, Kirshbaum et Schumann pour la tétraline ([6]) on obtient un monoacide bien cristallisé F 171°.

Pour $C_{17}H_{22}O_2$, calculé %, C 79,06; H 8,52; trouvé %, C 79,26; H 8,53.

La position du groupement carboxylique est déterminée par l'oxydation au permanganate de potassium qui donne l'acide pyromellique identifié par son ester tétraméthylique F 138° ([7]), ([8]).

Pour $C_{14}H_{14}O_8$, calculé %, C 54,19; H 4,51; trouvé %, C 54,63; A 4,75.

([4]) *Helv. chim. Acta*, 23, 1940, p. 272.
([5]) G. Lévy, *Ann. Chim.*, (11), 9, 1938, p. 5.
([6]) *Ber.*, 53, 1920, p. 1155.
([7]) Read et Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 116.
([8]) Baeyer, *Ann.*, 166, 1873, p. 339.

Ceci prouve que la fonction acide s'est bien formée sur l'autre position β du noyau aromatique de l'Ar-β-cyclohexyltétraline. L'acide obtenu est donc l'acide 3-cyclohexyl 5.6.7.8-tétrahydro 2-naphtoïque. Le passage à la méthylcétone correspondante, par action du chlorure de cet acide sur le diméthylcadmium, selon Gilman (9), (10), conduit à la 5.6.7.8-tétrahydro 3-cyclohexyl 2-naphtylméthylcétone, identique (point de fusion et spectre ultraviolet) à la méthylcétone obtenue par acétylation directe de l'Ar-β-cyclohexyltétraline.

Ceci prouve donc la structure de cette dernière et démontre que la réaction de Friedel et Crafts sur l'Ar-β-cyclohexyltétraline se fait comme pour les différentes Ar-β-alcoyltétralines (4), (11) sur l'autre position β du noyau aromatique.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Existence d'un spinelle 1.4, à cations mono- et tétravalents.* Note de MM. **Félix Bertaut** et **André Durif**, présentée par M. Charles Mauguin.

On connaît à l'heure actuelle des spinelles 3.2-($Al_2^{3+}Mg^{2+}O_4$), 4.2-($Ti^{4+}Mg_2^{2+}O_4$), 3.1-($Al_5^{3+}Li^{+}O_8$) (1) et 6.1-($Mo^{6+}Ag_2^{+}O_4$) (2). Des spinelles du type 4.1 n'ont pas été signalés jusqu'ici et leur synthèse a même été jugée impossible (1). Dans cette Note nous décrivons un spinelle du type 4.1, à base d'oxydes de Ti et Li.

Pour sa synthèse nous avons chauffé un mélange de CO_3Li_2 et de TiO_2, dans une nacelle de platine jusqu'à 900° C pendant un temps assez long (2 jours) pour que les raies de TiO_2 n'apparaissent plus sur le diagramme Debye-Scherrer. On opère avec un gros excès initial de Li_2O (sous forme de carbonate) qui facilite la réaction et l'on suit par pesée la perte de poids due au dégagement de CO_2 et à l'évaporation de Li_2O. Celle-ci cesse pratiquement avec l'obtention de la nouvelle structure. Le produit obtenu a alors une formule voisine de $7TiO_2$, $2Li_2O$.

Son diagramme Debye-Scherrer ressemble plutôt à un cliché de MgO (type NaCl, $a = 4{,}20$ Å) qu'à celui des spinelles habituels. Cependant on observe de nombreuses raies faibles et moyennes qui ne cadrent qu'avec une maille double et dont les indices sont alors tous impairs. Le paramètre a est de 8,359 Å. La comparaison avec des clichés de spinelles classiques (Al_2MgO_4) montre

(9) J. Vène, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 163 D.
(10) Gilman et Nelson, *Rec. Trav. Chim. P-B*, 55, 1936, p. 518.
(11) Fleitscher et Siefert, *Ber.*, 53, 1920, p. 1260.

(1) E. Kordes, *Z. f. Krist.* (A), 91, 1935, p. 193.
(2) R. W. G. Wyckoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 199.

que toutes les raies pour lesquelles $h^2+k^2+l^2=16n+8$ [raies « *e* » (3)] sont éteintes. Or, rappelant que dans un spinelle les cations occupent 8 sites tétraédriques A et 16 sites octaédriques B et que les raies éteintes sont caractéristiques des sites A, nous en avons conclu que Li, d'un pouvoir diffusant faible par rapport aux autres constituants, occupe les sites A.

Supposant le réseau des anions complet (32 atomes d'O par maille) et notant x, y les nombres respectifs de cations Ti^{4+} et Li^{+}, et z le nombre de lacunes éventuellement présentes, on a les relations $x+y+z=24$ et $4x+y=64$, d'où l'on tire $3x=40+z$.

En adoptant la formule $7TiO_2$, $2Li_2O$ le nombre de lacunes serait de deux. On peut évidemment imaginer des formules chimiques de façon qu'il n'y ait pas de lacunes dans la structure en admettant, soit la présence de Ti trivalent, soit une composition où figurent des nombres fractionnaires de Ti et Li dans la maille.

La première possibilité correspondrait à une formule telle que $Ti_2^{3+}Ti_{12}^{4+}Li_{10}^{+}O_{32}$, assez voisine de la formule proposée. Mais d'une part la formation de Ti trivalent s'expliquerait difficilement, vues les conditions de préparation (chauffage à l'air en dessous de 900° C), d'autre part les sels de Ti^{3+} sont colorés, alors que la préparation est une poudre blanche (4).

La deuxième possibilité correspondrait à une formule $5TiO_2$, $2Li_2O$ avec 40/3 Ti et 32/3 Li dans la maille. Or la synthèse directe à partir de $7TiO_2+2Li_2O$ (sous forme de carbonate) fournit uniquement le spinelle sans que les raies de TiO_2 apparaissent sur le diagramme Debye-Scherrer. La formule $5TiO_2$, $2Li_2O$ est donc à rejeter.

Le tableau montre les intensités observées et non corrigées, et pour comparaison les intensités $I=p|F|^2$ ($p=$ multiplicité, $F=$ facteur de structure), calculées dans l'hypothèse que les atomes de Li sont sur les sites A, les lacunes et atomes de Ti se trouvant sur les sites B. Le paramètre u de l'oxygène a été pris égal à $0{,}375=3/8$. Une valeur plus élevée est probable. En particulier la valeur $u=0{,}385$ augmente le rapport des intensités I(551,711)/I(533) de 1,2 à 1,7, conformément à l'observation et confère aux sites tétra-et octaédriques les rayons respectifs de 0,63 Å et 0,68 Å, voisins de ceux que Pauling (5) assigne à Li^{+}(0,61 Å) et Ti^{4+}(0,68 Å).

Une répartition dans laquelle les sites A seraient occupés par deux lacunes et $6Li^{+}$, les sites B étant occupés par $2Li^{+}$ et $14Ti^{4+}$ ne fournirait pas d'intensités différant appréciablement de celles du tableau. Ce qui est certain c'est que Ti, dans ce nouveau spinelle, n'occupe pas les sites tétraédriques.

---

(3) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 213 et 231, 1950, p. 88.

(4) En principe le paramagnétisme de Ti^{3+}, variable avec la température, pourrait trancher cette question. Des mesures sont actuellement entreprises par R. Benoit.

(5) *Nature of the chemical bond*, 1948, Cornell University Press.

TABLEAU.

Plan	(111).	(220).	(311).	(400).	(331).	(422).	(511, 333).	(440).	(531).	(620).	(533).	(622).
Intensité observée	m+	–	m+	F	f	–	m	FF	m	–	f	ff
Intensité calculée	1,45	0,04	4,68	9,90	2,44	0,05	3,70	14,09	3,33	0,04	2,25	1,04

Plan	(444).	(551, 711).	(642).	(553, 713)	(800).	(660).	(751, 555).	(840).	(753, 911).
Intensité observée	m+	m	–	m+	m	–	m	F	m.
Intensité calculée	5,38	2,67	0,04	5,39	3,83	0,05	3,45	10,62	2,99

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence de niveaux-repères minéralisés d'origine hydrothermale dans l'Infracambrien de l'Anti-Atlas occidental.* Note de M. **WILLY CHAZAN**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Au cours d'une série de prospections exécutées pour le compte du Bureau de Recherches et de Participations minières (B. R. P. M.) dans l'Anti-Atlas occidental et principalement dans l'annexe d'Irherm (Cercle de Taroudant), j'ai pu observer la présence constante à la base de la puissante série calcaire sous-jacente au Géorgien fossilifère [1] d'un niveau presque toujours minéralisé, principalement en plomb et zinc, quoique avec des teneurs variables; ce niveau, dolomitique, caractérisé par la présence, dans sa masse, de grosses lentilles siliceuses, a été appelé, par abréviation : le G. L. S. n° 1, il surmonte un horizon non moins constant de dolomies grenues également minéralisées. Des niveaux minéralisés analogues (G. L. S. n° 1, G. L. S. n° 2 et les dolomies sous-jacentes) situés stratigraphiquement à une certaine distance au toit du G. L. S. n° 1, sont également connus quoique dans une zone moins étendue.

La coupe-type a été établie à Tamjout, hameau situé à environ 45 km à vol d'oiseau et à l'Est-Sud-Est de Taroudant. Cette coupe montre la succession suivante (de bas en haut) :

1. Schistes et grès de la série de base de l'Infracambrien.
2. Calcaires siliceux avec rares rognons de silice. Puissance : de 5 à 10 m.
3. Dolomies grises, grenues, avec rares rognons siliceux, traversées à l'emporte-pièce par de minces filonnets de quartz. Puissance : de 20 à 30 m.
4. G. L. S. n° 1 : niveau dolomitique, comprenant, dans sa masse, des lentilles de 0,20 à 2 m de puissance chacune, de quartz blanc, laiteux, alignées en gros suivant la stratification, mais admettant un stockwerck de raccord, oblique par rapport à celle-ci. Ce faciès peut passer latéralement

[1] Cette série appelée couramment « calcaires inférieurs » a été attribuée par G. Choubert à l'Eocambrien (*cf.* Note sur la *Géologie de l'Anti-Atlas*, 18e *Cong. Géol. Intern.*, Londres, 1948, Partie XIV, p. 29-44, 1951); le même auteur la considère actuellement comme Infracambienne (*Comm.* 19e *Cong. Géol. Intern.*, Alger, 1952).

à un faciès de stockwerck dont le réseau, restant grossièrement parallèle à la stratification, conserve une puissance analogue. Puissance : de 3,50 à 5 m (à Tamjout).

5. Calcaires siliceux, bien lités, à rubans siliceux, auxquels fait suite une alternance de calcaires plus ou moins siliceux ou dolomitiques; il s'y intercale, à Tamjout, des niveaux de type G. L. S. Puissance : environ 130 m.

6. Dolomies grises, grenues, minéralisées. Puissance : 10 m.

7. G. L. S. n° 2 : analogue au G. L. S. n° 1 avec une minéralisation analogue. Puissance : 1,50 m.

La minéralisation plombo-zincifère intéresse les G. L. S. n°s 1 et 2, ainsi que les dolomies sous-jacentes. Elle consiste en galène en nids, mouches, enduits ou plaques atteignant parfois les dimensions d'une main d'homme. A l'affleurement, la galène se recouvre toujours d'une patine d'un brun mordoré. La blende, généralement indécelable à l'affleurement, mise en évidence par des travaux récents, se présente en nids mêlés ou non à la galène. Les deux sulfures, qui existent en proportion égale, garnissent de minces diaclases de la roche (indifféremment quartz ou dolomie), parfois des joints de stratification; il y a eu, dans certains cas, substitution dans les épontes. Blende et galène sont accompagnés de leur cortège d'oxydés : smithsonite et hydrozincite-cérusite; il est fréquent de trouver de la cupro-descloizite en nodules ou en enduits (2).

Du cuivre intéresse les schistes et grès de la série de base (où il a été signalé, depuis longtemps, sous forme d'enduits de malachite) ainsi que le banc calcaire qui leur est superposé où il se présente sous forme de sulfures et d'oxycarbonates accompagnant des nodules de pyrite hématisée. La malachite, en enduits ou en houppes, d'ailleurs rare, apparaît même dans les dolomies et les niveaux à G. L. S. où il faut enfin signaler la présence constante, voire en proportion importante, d'oxydes de fer.

Le G. L. S. n° 1 et les dolomies sous-jacentes ont été observés avec des caractéristiques très voisines, sinon identiques, dans tous les affleurements des « calcaires inférieurs » visibles sur le pourtour des boutonnières précambriennes, appartenant à une zone de plus de 3 000 km², s'étendant de Tanamrout, au Nord, à Tazalaght, au Sud, et d'Es Sebt (Tataout), à l'Ouest, à Ouramdaz, à l'Est. Dans la région des Ida ou Zekri (40 km au Sud-Ouest de Tamjout), la coupe est la même qu'à Tamjout, avec la même ampleur de minéralisation. Dans le secteur Sud-Ouest des Ida ou Zekri, se développent, au toit du G. L. S. n° 1, des dolomies graveleuses, fréquemment minéralisées de la même façon que le G. L. S. n° 1 ou les

---

(2) La détermination de ce minéral, avancée à la suite d'une analyse exécutée au Laboratoire du B. R. P. M. par M. R. Pellet, vient d'être confirmée par M. Fischesser, de l'École des Mines de Paris.

dolomies du mur. La coupe, ainsi modifiée, se suit sans interruption jusqu'à Tazalaght, soit à plus de 90 km du pays des Ahrene, où des indices existent déjà dans les dolomies.

Deux faits importants ont pu jusqu'ici être mis en évidence dans ces gisements plombo-zincifère : 1° les dolomies, tant celles du mur du G. L. S. que celles, graveleuses, du toit, sont *secondaires* : en effet, on peut voir, soit la dolomie passer aux calcaires bien lités, soit des blocs de ceux-ci isolés au sein des dolomies; 2° la silice du G. L. S. est d'origine *hydrothermale*, comme le montre bien le passage latéral du faciès à grosses lentilles au faciès stockwerck ainsi que l'identité entre le quartz des grosses lentilles et celui des filonnets qui recoupent les dolomies.

Nous ne possédons pas encore la clef de la répartition de la minéralisation et, notamment, des amas présentant un intérêt économique; il est possible qu'elle soit en rapport avec des zones de fracturation apparentées à la tectonique locale. Il est probable, en outre, qu'il y a eu plusieurs venues de quartz.

Il s'agit donc d'un phénomène téléthermal, d'âge vraisemblablement hercynien, à très grande échelle, puisque la gangue (dolomitique et siliceuse) et la minéralisation de type B. P. G. C., se retrouvent, sur des distances considérables, aux mêmes niveaux stratigraphiques, dans tous les affleurements des « calcaires inférieurs » existant dans la zone prospectée jusqu'ici.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge pliocène d'une partie des formations continentales de la région de Souk-Ahras (Est-Constantinois).* Note de M. **Louis David**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans la région des confins algéro-tunisiens, au Sud-Est de Souk-Ahras, la dernière invasion marine est datée du Burdigalien; la limite supérieure des dépôts reste imprécise : Burdigalien ou Helvétien. Mais, quoi qu'il en soit, un plissement postérieur entraîna l'émersion totale de la région. Depuis lors, dans les dépressions de la nouvelle chaîne montagneuse se rassemblèrent les matériaux arrachés par érosion ou bien se déposèrent des formations lacustres.

On reconnaît encore aujourd'hui certains de ces bassins continentaux isolés entre lesquels il serait illusoire de vouloir établir des corrélations stratigraphiques d'après les faciès lithologiques. Vers l'Est, en Tunisie septentrionale, ils ont fait l'objet d'études récentes [1], [2], [3] mais restent toujours

(1) P. F. Burollet, *Ann. Mines et Géol.*, Tunis, n° 7, 1951.
(2) G. Castany, *Ibid.*, n° 8, 1951.
(3) J. Bolze, P. Burollet, et G. Castany, *XIXe Congr. géol. intern. Alger*, Monogr. rég., 2e série, n° 5, 1952.

mal datés. Vers l'Ouest, dans celui de Guelma, on a récolté des faunes de poissons et de mollusques du Miocène supérieur et dans celui de Constantine, plus occidental encore, on connaît depuis longtemps une série fossilifère du Miocène au Quaternaire.

Dans la région de Souk-Ahras, le remplissage de telles dépressions, en particulier de celles du revers sud de l'Atlas tellien (Sédrata, Montesquieu, Gambetta) avait été provisoirement attribué au Pontien par Dareste de la Chavanne (4) et au Vindobonien-Pontien par Blayac (5), mais sans argument paléontologique. Au cours de ma campagne 1951, j'ai recueilli une faunule qui permet de dater la série de la cuvette la plus orientale, celle de Gambetta.

Sur les couches marines du Burdigalien, vient, en nette discordance, une série lacustre épaisse d'une centaine de mètres, sans aucun reste organique et qui forme les hauteurs de l'El Guenaï, à l'est de Gambetta. Recouvrant le tout, un important complexe continental qui déborde largement vers l'Ouest est constitué par des alternances irrégulières de conglomérats, de cailloutis, de marnes, de calcaires grumeleux et de calcaires lacustres, Sa puissance est comprise entre 200 et 350 m. Dans les conglomérats, on reconnaît des galets de calcaire blanc du Sénonien, de grès du Burdigalien et de calcaires lacustres de l'El Guenaï. Les niveaux de calcaires lacustres renferment des restes de Gastéropodes très difficiles à dégager à cause de la compacité de la gangue et de l'état cristallin du test calciteux; heureusement un horizon plus marneux et plus tendre affleure à l'ouest de la route de Gambetta au Hammam Tassa, à 15 km au Sud-Est de Souk-Ahras (6); j'y ai récolté la petite faune suivante qu'a bien voulu étudier P. Jodot : *Planorbis* (*Coretus*) *jobæ* Bourguignat, *Stenogyra bavouxi* Coquand, *Helix* (*Murella*) *fossulata* Pomel, *H.* (*Archelix*) *rhummelensis* Tourn., *H.* (*Archelix*) *constantinæ* Forbes var. *Leucochroa candidissima* Moq.-Tand. C'est la faune du Pliocène inférieur d'Aïn-el-Bey près de Constantine.

On peut en inférer que le complexe détritique supérieur est, en grande partie sinon en totalité, d'âge pliocène. Il paraît logique d'admettre que les assises lacustres sous-jacentes dites de l'El Guenaï appartiennent au Miocène supérieur. Le changement de sédimentation serait une conséquence possible d'une légère phase de diastrophisme contemporaine du mouvement nommé post-pontien en Afrique du Nord.

Il est commode et plausible, en attendant d'autres découvertes, de qualifier tout le remplissage des bassins continentaux de la région de Souk-Ahras de mio-pliocène ainsi que G. Castany l'a fait récemment pour ceux

---

(4) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 5, 1910.

(5) *Ibid.*, n° 6, 1912.

(6) Coordonnées Lambert Nord-Algérie : 980, 500/336, 100 km.

de la Tunisie orientale ([2]). Ce faisant nous reprenons l'ancien terme créé par P. Thomas en 1884 ([7]) pour le premier ensemble d'eau douce antérieur aux dépôts exclusivement pliocènes : ensemble qui correspond approximativement aux calcaires lacustres de l'El Guenaï. Mais nous appliquons ce terme à toutes les formations continentales post-burdigaliennes au lieu de lui garder son sens originel restreint.

GÉOLOGIE. — *La série du Barrhorn et les rétrocharriages penniques.* Note de M. **François Ellenberger**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans une Note récente ([1]) R. Staub propose une interprétation nouvelle de la structure de la région Barrhorn-Cervin, bordant à l'Est la nappe de la Dent Blanche. Il rappelle que lui-même et ses élèves ont montré dès 1938 que le « Trias » des auteurs précédents, notamment d'Émile Argand, formant les « faisceaux vermiculaires » et la « zone triasique » du Barrhorn-Brunegghorn, pouvait comprendre des terrains post-triasiques, homologues de ceux des unités haut-penniques des Grisons.

Or, R. Staub semble renoncer maintenant à l'attribution haut-pennique et à l'origine méridionale lointaine d'une partie de ces unités. La série du Barrhorn, où il distingue divers termes triasiques, jurassiques et crétacés, devient la couverture de la nappe des Mischabel (Grand-Saint-Bernard).

J'ai moi-même ([2]) montré que la série du Barrhorn, étudiée aux environs du glacier de Brunegg, est l'homologue exact, terme pour terme, de la série de la Vanoise externe.

Dans cette série du Barrhorn, dont le caractère briançonnais m'a frappé, je proposerais volontiers les attributions stratigraphiques suivantes [plutôt que celles suggérées par W. Iten ([3]) et par R. Staub ([1])] : 1° Calcaires à *Physoporella præalpina* V. Pia et dolomies = *Trias moyen*; 2° Calcschistes dolomitiques et calcaires noirs fétides assimilables au *Dogger à Mytilus*; 3° Marbres blancs, parfois rubanés et siliceux = *Malm* (vestiges de Nérinées probables); 4° Marbres chloriteux, parfois mouchetés, très analogues à certains faciès du *Crétacé supérieur-Paléocène* de la Vanoise (restes de Foraminifères du type Couches rouges); 5° Schistes identiques au Flysch noir briançonnais = *Éocène.*

J'ai retrouvé de tels faciès briançonnais au Mettelhorn-Plattenhorn

([7]) *M. S. G. F.*, 3e série, 3, 1884.

([1]) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1952 (sous presse).

([2]) Communication à la Réunion annuelle de la Société helvétique des Sciences naturelles, Berne, 24 août 1952 (sous presse aux *Eclogæ. geol. Helv.*).

([3]) *Ecl. geol. Helv.*, 41, 1948, p. 177.

et dans leurs replis inférieurs, si bien décrits par A. Güller (4). Un géologue venant des Alpes occidentales ne verra pas de raison de les séparer de la série du Barrhorn; avec André Amstutz, on est tenté d'admettre que tout cela, loin de venir du Sud, ne représente que des fragments de la couverture briançonnaise du Grand-Saint-Bernard, décollés, puis entraînés *vers l'arrière* sur, et dans les Schistes lustrés de Zermatt par un reflux de toute la masse mésozoïque. Sur la généralité d'un tel déversement vers l'Italie des parties arrière de la zone Grand-Saint-Bernard, je ne puis qu'être d'accord avec A. Amstutz. Ce flux est primitif dans la théorie de A. Amstutz, par l'appel au vide du géosynclinal des futurs Schistes lustrés de la zone du Mont-Rose (5). On y verrait plus volontiers ici un reflux tardif, un déversement en retour au Tertiaire (début de l'Oligocène?) lors de la formation du « géosynclinal de nappes » (6) où allait naître le métamorphisme alpin. A ce prix, on pourra tenter de concilier les idées de A. Amstutz avec la théorie de la grande *nappe des schistes lustrés* généralisée par F. Hermann, que les recherches stratigraphiques en cours paraissent appuyer toujours plus.

En effet, dans la région ici envisagée, la série du Barrhorn, à cachet néritique, allant probablement du Trias à l'Éocène, serait donc la couverture primitive de la zone du Grand-Saint-Bernard. Dès lors, les Schistes lustrés ophiolitiques sus-jacents de la zone du Combin supérieure (zone du Hühnerknubel, support de la nappe de la Dent Blanche), série en partie de même âge, mais de faciès compréhensif bathyal, n'ont pu lui être superposée que par charriage, et ceci avant le reflux collectif vers l'arrière. Comme F. Hermann l'avait prévu (7), il est de moins en moins probable que les vrais Schistes lustrés ophiolitiques aient nulle part fait partie de la couverture stratigraphique primitive de la zone du Grand-Saint-Bernard. Celle-ci a en majeure partie disparu par l'effet d'érosions anciennes.

Les terrains à faciès briançonnais du Barrhorn-Mettelhorn paraissent disposés en lentilles, en écailles décollées, entrecoupées de lames de Schistes lustrés par intrication tectonique (déjà manifeste en Haute-Tarentaise); ce serait le résultat mécanique du traînage vers l'avant, puis vers l'arrière.

Conclusion. — Les séries de la Vanoise, du Barrhorn et du bord radical des Médianes présentent entre elles de remarquables analogies (8) (au métamorphisme près, phénomène tardivement surajouté). L'on peut trouver raisonnable de faire venir les Médianes du décollement de la couverture

(4) *Ecl. geol. Helv.*, 40, 1947, p. 149.
(5) *Voir* notamment *Comptes rendus*, t. 234, 1952, p. 1895.
(6) F. Ellenberger, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1952 (sous presse).
(7) *Carte géologique au 1/200000e des Alpes nord-occidentales*, 1938, Légende.
(8) F. Ellenberger, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1950, p. 55.

des parties externes de la zone du Grand-Saint-Bernard (zone houillère). Ce décollement a pu être provoqué, ou aidé, par l'arrivée de la nappe des Schistes lustrés (dont les parties supérieures et frontales correspondraient d'une certaine manière aux nappes préalpines supérieures). Les régions dorsales ont été en partie dénudées par des phases d'érosion anciennes (notamment d'âge crétacé et éocène).

Le reste a pu être entraîné vers l'arrière par le reflux de leur couverture exotique, les Schistes lustrés à faciès piémontais. Ces paquets à faciès briançonnais, en quelque sorte « racines » des Médianes (si ce terme a un sens), auraient ainsi pu émigrer par rétrocharriage au sein ou au-dessus d'unités tectoniques plus internes, d'où leur situation actuelle paradoxale, en apparence plus « élevée » dans l'édifice alpin que leur socle cristallin originel. C'est ce qui paraît avoir été déjà pressenti par E. Haug.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur la propagation ionosphérique des ondes décamétriques dans les régions polaires arctiques.* Note (*) de M. **Jean Bouchard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude systématique de la propagation des ondes décamétriques à grande distance met en évidence l'influence d'une turbulence particulière de l'ionosphère dans les régions polaires arctiques, liée à l'agitation magnétique. Les déformations des signaux dont les trajets utilisent des points de réflexion situés dans ces régions peuvent être rattachées à des fluctuations de la fréquence critique.

Les signaux en ondes décamétriques émis sur la côte Nord américaine du Pacifique parviennent en Europe occidentale avec des déformations caractéristiques bien connues des opérateurs; ils sont parfois illisibles, même à cadence réduite. Nous nous sommes proposé, au cours de plusieurs années d'observations, de recueillir des renseignements sur l'origine et la nature de ces perturbations. Nos expériences ont porté : *a.* sur la bande 14-15 MHz pour laquelle le phénomène est particulièrement net en utilisant la réception et l'émission sur aérien directif (antenne rotative à trois éléments); *b.* sur l'écoute systématique des signaux horaires des bandes 12-13 et 16-17 MHz.

Les signaux reçus en France avec les déformations précitées proviennent en fait d'une zone comprenant l'extrême Nord-Est de la Sibérie, l'Alaska, l'Ouest du Canada et des États-Unis jusqu'au méridien 120° et les Iles Hawaï. Le maximum de champ à Dijon correspond à une orientation de l'antenne sur une direction moyenne comprise entre 320 et 350°. Cette orientation coïncide également, à l'émission, avec le maximum de réception de nos signaux à la station correspondante.

(*) Séance du 5 janvier 1953.

Dans certains cas, des signaux en provenance des Antipodes (Nouvelle-Zélande, Iles Fidji, etc.) présentent le caractère étudié. Nos observations montrent que ces signaux ont suivi un arc de grand cercle comportant une longueur importante dans les régions polaires arctiques (notre antenne pointée sur 320 à 350° à la réception comme à l'émission). Lorsque les conditions de propagation correspondent à d'autres trajets, les signaux en provenance des Antipodes ne présentent pas de déformations particulières.

Nous avons pu, d'autre part, échanger souvent des signaux avec l'Ouest de l'Amérique du Nord par l'arc majeur passant par l'hémisphère austral (antennes pointées sur 140°, en ce qui nous concerne; sur 220° chez nos correspondants) : les signaux ne sont pas déformés. Lorsque la propagation était possible simultanément par les deux arcs de grand cercle, nous avons obtenu les deux types de signaux suivant les orientations des antennes.

Enfin, les signaux provenant de la Mandchourie, du Japon et des Iles Mariannes par l'arc mineur, de l'Amérique du Sud par l'arc majeur, bien qu'empruntant un trajet situé sur une longue partie dans les régions polaires arctiques (antenne pointée sur 10 à 30°), ne présentent pas de déformations appréciables. Le phénomène étudié paraît caractéristique de la propagation dans les régions polaires de maximum d'activité aurorale.

En l'absence de données actuelles sur l'ionosphère et sur l'activité magnétique dans ces régions, nous avons comparé l'intensité du champ reçu et l'importance des déformations aux caractères de magnétisme terrestre diffusés par le Bureau ionosphérique français. Les deux phénomènes sont en relation avec l'agitation magnétique. Les signaux sont particulièrement déformés dès qu'apparaît une variation notable de l'intensité de la composante horizontale en France. Ils disparaissent, en général, complètement avec les baies à début brusque accompagnées de pulsations (p. s. c.). Or, les variations correspondantes sont 4 à 5 fois plus importantes dans la zone de maximum d'activité aurorale.

Les résultats concernant les variations de l'intensité du champ doivent être rapprochés des irrégularités qui caractérisent le trafic entre l'Est de l'Amérique du Nord et l'Europe, pour lequel on n'observe jamais de déformations aussi importantes, mais des variations considérables du champ moyen.

Nous avons étudié à l'oscillographe cathodique la structure des signaux hachés. Ceux-ci présentent des coupures presque totales et souvent nombreuses pour un simple point Morse. Ils deviennent difficilement lisibles lorsque les coupures sont assez larges pour dissocier les traits. Ce phénomène peut être rapproché des défauts observés sur les tops horaires de WWV (NBS) dans lesquels manquent souvent une ou plusieurs périodes

de la modulation rectangulaire à 1000 Hz. Les signaux horaires du type A_1 de NPG (San Franscisco) et de NPM (Honolulu) arrivent complètement hachés, mais se prêtent moins bien à une étude précise. Ceux de WWVH (Hawaï) sur 15 MHz sont particulièrement suggestifs lorsque le champ simultané de WWV est assez faible pour en permettre l'étude.

S'il est difficile de préciser le processus détaillé de ces déformations, il paraît certain qu'elles sont dues au caractère turbulent de l'ionosphère lié à l'agitation magnétique. Les interruptions brusques et répétées de transmission d'énergie à un récepteur donné pourraient être attribuées à une variation incessante du nombre de bonds, liée elle-même à une variation de la fréquence critique aux points de réflexion situés dans les régions polaires. A l'appui de cette hypothèse, on peut remarquer que les liaisons à grande distance avec des puissances réduites ne peuvent être obtenues qu'avec l'aide des phénomènes de focalisation, se produisant pour les fréquences critiques voisines de celles qui correspondent à un changement du nombre de bonds [1].

PALÉONTOLOGIE. — *Chéloniens fossiles des terrains tertiaires de la Vénétie.* Note de M. **Frédéric-Marie Bergounioux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les collections de l'Institut de Géologie de l'Université de Padoue renferment un nombre important de Chéloniens fossiles dont je viens d'effectuer la révision.

A. Au point de vue stratigraphique, le matériel étudié se répartit sur trois horizons : *a*. Lutétien moyen (lignites de Monte Bolca; *b*. Sannoisien inférieur (lignites de Monteviale); *c*. Burdigalien supérieur (grès de Belluno).

B. Au point de vue systématique, quelques formes avaient déjà été décrites par Arturo Negri [1], Achille de Zigno [2], Federico Sacco [3] et Alfredo Misuri [4]. J'avais moi-même, lors d'un de mes précédents séjours en Italie du Nord, précisé quelques déterminations [5]. Tous ces travaux ont été repris et m'ont permis d'établir la diagnose de toutes les espèces décrites, ainsi que des pièces nouvelles et qui présentent un grand intérêt paléontologique.

---

(1) R. Lejay et D. Lepechinsky, Note préliminaire du Laboratoire National de Radioélectricité, n° 121.

(1) *Soc. Ital. dell. Scienze*, 8, 3e série n° 7, Napoli, 1892.
(2) *Mem. R. Ist. Venet.*, 23, Venezia, 1889.
(3) *Att. delle R. Acc. delle Scienze di Torino*, 29, Torino, 1884.
(4) *Perugia*, 1911.
(5) *Bull. Soc, Hist. Nat. Toulouse*, 46, Toulouse, 1934.

1. Superfamille des Trionychoidés : *a. Famille des Trionychidés :*

1° *Trionyx (Amyda) Capellinii* Negri, de Monte Bolca.

2° *Trionyx (Amyda) Capellinii*, var. *affinis* Negri, de Monte Bolca.

3° *Trionyx (Amyda) Gemellarvoi* Negri, de Monte Bolca.

4° *Trionyx (Amyda) intermedius*, nov. sp., de Monte Bolca.

5° *Trionyx (Amyda) Capellinii*, var. *monsvialensis* Negri, de Monteviale.

6° *Trionyx (Amyda) Schaurothianus* de Zigno, de Monteviale.

7° *Trionyx (Amyda) Capellinii*, var. *gracilina* Sacco, de Monteviale.

8° *Trionys (Amyda) irregularis*, nov. sp., de Ignago.

9° *Trionyx (Amyda) insolitus*, nov. sp., de Monteviale.

10° *Trionyx (Amyda) subangularis*, nov. sp., de Belluno.

Toutes ces formes, sauf une (*Tr. intermedius*), présentent un aspect caractéristique : la carapace dorsale arrondie à l'avant, montre à l'arrière une nette troncature et l'ornementation est d'un type spécial et uniforme. Mais de nombreuses différences peuvent être observées dans la disposition des plaques osseuses de la carapace et du plastron ventral.

b. Famille des Dermatyidés. — Trachyaspis bellunensis del Piaz, de Belluno.

2. Superfamille des Pleurodires : *a. Famille des Bothremydidés :*

1° *Elochelys Capellinii*, nov. sp., de Monte-Bolca.

2° *Platyarkia bolcensis*, nov. gen., nov. sp., de Monte-Bolca.

b. Famille des Polysternidés :

3° *Anthracochelys vallisnerii*, nov. gen., nov. sp., de Monteviale.

4° *Cyclochelys perexpansa* nov. gen., nov. sp., de Monteviale.

5° *Cyclochelys complanata* nov. sp.., de Monteviale.

3. Superfamille des Cryptodires : *Famille des Cheloniidés* :

1° *Chelone acuticostata* nov. sp., de Salcedo.

2° *Chelone bellunensis* nov. sp., de Belluno.

C. Quelques espèces de *Trionyx* sont représentées par plusieurs exemplaires en un remarquable état de conservation. L'anatomie osseuse interne, de même que celle des membres, a pu être étudiée pour la première fois sur des formes fossiles. D'autre part, de nombreuses variations ont été enregistrées sur le nombre, la forme, les dimensions des plaques neurales. On saisit ainsi la variation d'un groupe dont l'évolution paraît devoir être extrêmement limitée. En fait, l'acquisition d'un ou plusieurs éléments osseux ne présente sans doute pas d'autre intérêt que celui de montrer la plasticité d'une anatomie globalement fixée. Enfin la présence de quelques écussons dermiques, formés au dépens de la peau coriace de revêtement des Trionychidés, permet de se faire une idée de la façon par laquelle s'est opérée l'acquisition de cette carapace cornée réalisée d'une façon complète chez *Trachyaspis* qui ne possède pas encore de bordure marginale. La famille

des *Carettochelydés* est ainsi précisée dans sa valeur systématique, intermédiaire entre les *Trionychidés* et les *Dermatyidés*.

Il faut encore noter que la plupart des *Gymnodermes* du Tertiaire de la Vénétie appartiennent aux *Pleurodires* et qu'ils se rattachent à des familles connues en Europe depuis la fin du Crétacé. J'avais déjà jalonné la marche vers le Sud de ces Chéloniens aujourd'hui strictement localisés dans l'hémisphère austral ([6]). Les familles des *Polysternidés* et des *Botremydidés* s'étendant de la Catalogne à la Vénétie par le Roussillon, la Provence et la Savoie permettent de préciser les étapes de cette migration.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez l'*Eritrichium strictum *Decne*. Note de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie de l'*Eritrichium strictum* confirme absolument les observations de R. Souèges sur le *Myosotis hispida* Schlecht., seul représentant jusqu'ici connu du mégarchétype III dans le cinquième groupe embryogénique. Elle permet d'établir de façon beaucoup plus rigoureuse que dans le cas précédent le mode d'édification du sommet de la racine.

Malgré leur apparente homogénéité, les diverses Boragacées appartiennent à des types embryonomiques bien différents, se rapportant aux trois séries A, B et C de la première grande division de la classification périodique ([1]). Plus que pour n'importe quelle autre famille, il importe de multiplier les recherches embryogéniques, afin d'en tirer les éléments utiles pour procéder, en se basant sur leurs affinités réelles, au groupement des genres en un système plus satisfaisant que ceux qui nous sont habituellement proposés.

Chez l'*Eritrichium strictum*, la tétrade est linéaire et appartient à la variante filamenteuse C_2 (*fig.* 2). Les formes octocellulaires, où la cellule supérieure *cc* de la tétrade prend une cloison oblique et la cellule sous-jacente *cd* une paroi verticale, se rapportent à la variante B_1 (globuleuse) de la sous-série b. En raison du mode spécial de division de la cellule *cc*, les quatre éléments homologues d'octants supérieurs qui en proviennent au stade dodécacellulaire (*fig.* 6) occupent les quatre sommets d'un tétraèdre. La cellule située au sommet du proembryon devient la cellule épiphysaire où deux parois verticales cruciales (*fig.* 9 et 10), puis des cloisons tangentielles (*fig.* 12) font apparaître les initiales de l'épiderme et les initiales de l'écorce de la tige. Les trois autres éléments provenant de *cc* sont à l'origine de la partie cotylée (*fig.* 9 à 19). Les quatre octants inférieurs qui proviennent de la cellule *cd* de la tétrade (*fig.* 6) donnent naissance à la partie supérieure de l'axe hypocotylé, dont la partie inférieure provient de l'élément intermédiaire *m* de la tétrade. L'origine mixte de l'hypocotyle n'apporte pas de retard à la différenciation du

---

([6]) *An. Esc. Agn.*, 10, Barcelona, 1951.

([1]) R. Souèges, *Embryogénie et Classification* (3e facs., partie spéciale : 1re période du système. Paris, 1948); R. Souèges et P. Crété, *Ann. biol.*, 28, 1952, p. 9-45.

massif cellulaire en périblème et plérome et, à la partie externe du cylindre central, le péricycle est déjà identifiable aux derniers stades de la vie proembryonnaire (*fig.* 17). Dans la région inférieure de l'axe, le dermatogène contribue, par segmentations tangentielles, à la construction de la portion latérale de la coiffe (*fig.* 17).

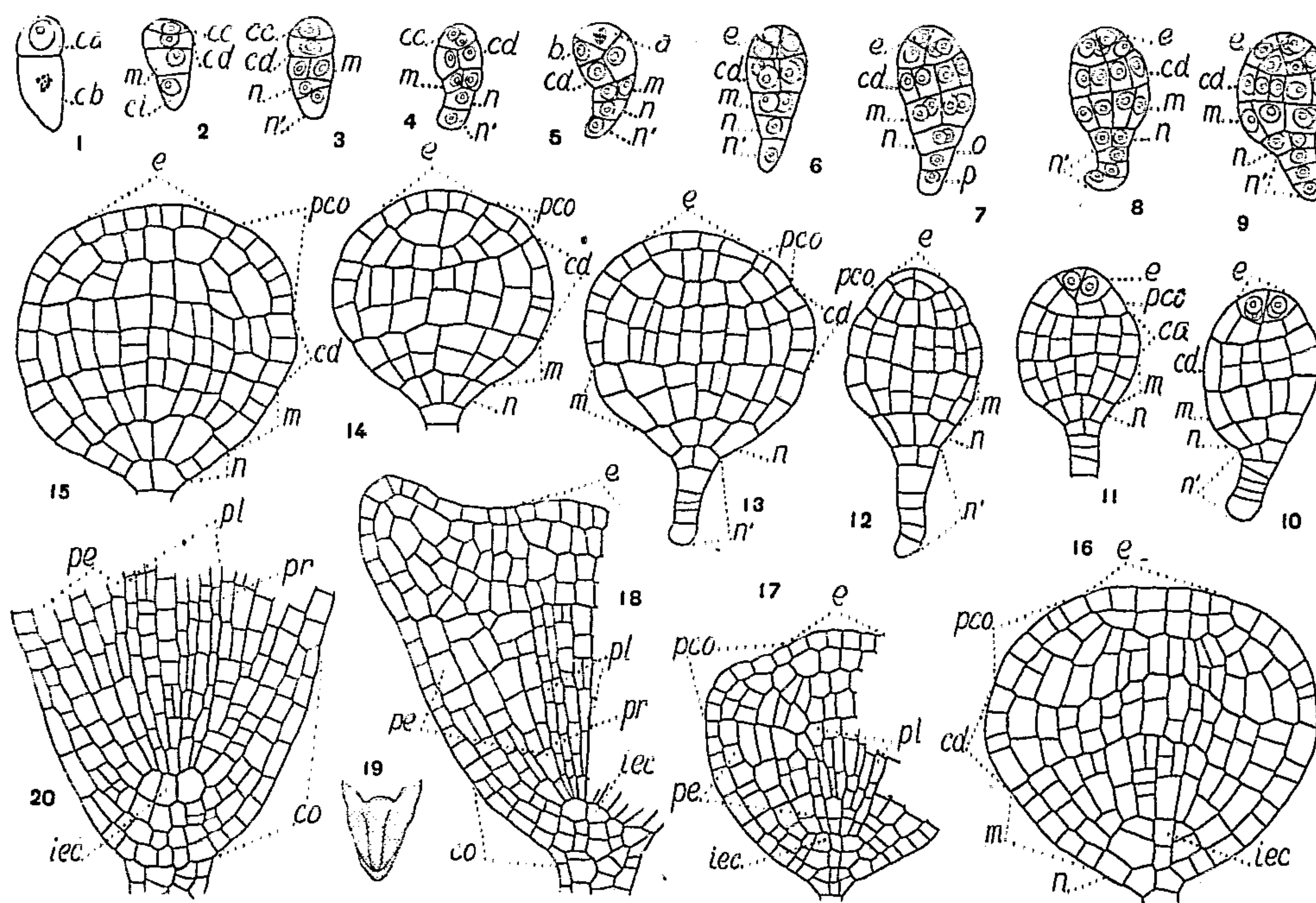


Fig. 1 à 20. — *Eritrichium strictum* Decne. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule supérieure de la tétrade ou partie cotylée *sensu lato*; *cd*, cellule subterminale de la tétrade ou moitié supérieure de la partie hypocotylée; *m*, cellule subproximale de la tétrade ou moitié inférieure de la partie hypocotylée; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *a* et *b*, cellules-filles de la cellule supérieure de la tétrade; *n*, cellule-fille supérieure de *ci* ou hypophyse; *n'*, cellule-fille inférieure de *ci* ou suspenseur; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *pco*, partie cotylée *sensu stricto*; *e*, épiphyse; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *co*, coiffe; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pr*, péricyle. G. = 370; 280 en 17, 18 et 20; 25 en 19.

L'élément inférieur *ci* de la tétrade se divise, dans l'embryon octocellulaire (*fig.* 4 et 5), en deux cellules superposées *n* et *n'*. La cellule *n* est à l'origine d'un tissu hypophysaire d'où proviennent à la fois les initiales de l'écorce de la racine et la portion médiane de la coiffe. D'abord elle donne naissance à deux (*fig.* 7 à 9), puis quatre éléments circumaxiaux qui se cloisonnent verticalement (*fig.* 7 à 14). Aux dépens des cellules centrales, se différencient, par segmentation transversale, les initiales de l'écorce de la racine et des éléments inférieurs qui contribuent, avec les cellules périphériques, à la construction des portions médianes de la coiffe (*fig.* 16 à 20). La cellule *n'* du proembryon octocellulaire est à l'origine d'un suspenseur filamenteux.

L'*E. strictum* appartient au cinquième groupe embryogénique et se rattache au mégarchétype III dont le *Myosotis hispida* ([2]) était jusqu'ici le seul repré-

([2]) R. Souèges, *Comptes rendus*, **173**, 1921, p. 728 et p. 848, *Bull. Soc. bot. Fr.*, **70**, 1923, p. 385.

sentant connu. Avec le *Myosotis*, l'*Eritrichium* présente les plus étroites analogies; mais son étude a permis de décrire quel était le comportement exact de la cellule *n* dans la construction du sommet de la racine. Son rôle de cellule hypophysaire avait été en effet établi à propos du *Myosotis hispida*, mais certaines figures n'apparaissaient pas, chez cette espèce, nettement démonstratives.

En ce qui concerne plus spécialement la classification des Boragacées, il est évident que les *Eritrichium* et les *Myosotis* sont étroitement apparentés et qu'il n'est guère souhaitable de les étudier dans deux tribus distinctes, Lithospermées et Eritrichiées, comme le propose M. Gurke, dans Engler et Prantl [3]. D'ailleurs les caractères de leur morphologie externe les rapprochent au point que plusieurs botanistes ont rapporté aux *Myosotis* des espèces qu'on rattache actuellement aux *Eritrichium*. Empêché par la ressemblance des Boragacées entre elles de se baser sur des caractères différentiels évidents, le systématicien s'est vu contraint, pour la délimitation des tribus, d'attribuer à des détails une importance qu'il ne leur aurait pas reconnue s'il s'était agi de toute autre famille.

BOTANIQUE. — *Division du genre* Pinus *en quatre sous-genres.*

Note de M[lle] **Yvonne de Ferré**, présentée par M. Henri Humbert.

Le genre *Pinus* se compose d'une centaine d'espèces, ce qui nécessite le groupement de ces espèces en unités inférieures au genre.

En 1893, Koehne distinguait deux sections : *Diploxylon* et *Haploxylon*; cette dernière subdivisée en deux sous-sections : *Cembra* et *Paracembra*.

Cette classification commode a été presque universellement adoptée. M[me] van Campo (1949) l'utilise en modifiant les termes *Diploxylon* et *Haploxylon* qui deviennent *Diplopinus* et *Haplopinus*; de plus, elle considère ces deux groupes non comme des sections, mais comme des sous-genres. Dans le sous-genre *Haplopinus*, elle maintient la division en *Cembra* et *Paracembra*.

C'est la valeur relative de ces différents groupes que je vais discuter ici.

Le groupe *Diplopinus* est défini par l'ensemble des caractères suivants :

Diplostélie de la pseudophylle (aiguille);

Décurrence de l'euphylle sur le rameau;

Bois dur;

Présence de trachéides transversales.

Il est bon d'ajouter que l'ombilic de l'écaille du cône est toujours

---

(3) *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, Leipzig, 4, 3 *a* et 5 *b*, 1887, p. 71.

dorsal et que l'embryon comprend presque toujours des cotylédons du type A ([1]).

Homogène vis-à-vis de tous ces caractères, ce groupe mérite bien le rang de sous-genre auquel nous conserverons le nom de *Diplopinus* van Campo.

Il n'en va pas de même du groupe *Haplopinus* où la structure de l'écaille du cône, celle de l'embryon séparent nettement les *Cembra* des *Paracembra*.

Le groupe *Cembra* est défini par l'ensemble des caractères suivants :

Haplostélie de la pseudophylle;

Non décurrence de l'euphylle sur le rameau;

Bois tendre;

Pas de trachéides transversales;

Ombilic de l'écaille du cône terminal.

Ajoutons que l'embryon ne contient jamais de cotylédons du type A.

On voit que les caractères de ce groupe s'opposent exactement à ceux du sous-genre *Diplopinus* de telle sorte qu'il est logique de lui donner le même rang systématique : je propose d'en faire le sous-genre *Cembrapinus*.

Le groupe *Paracembra* possède en commun avec le sous-genre *Cembrapinus* les caractères suivants :

Haplostélie de la pseudophylle;

Non décurrence de l'euphylle sur le rameau;

Bois tendre;

Pas de trachéïdes transversales,

mais il a en commun avec le sous-genre *Diplopinus* :

Ombilic de l'écaille du cône dorsal;

Embryon pourvu de cotylédons A.

S'il fallait réunir ce groupe à l'un des deux précédents ne vaudrait-il pas mieux accorder la priorité aux caractères de l'appareil reproducteur et de l'embryon, plutôt qu'aux caractères de l'appareil végétatif, par conséquent rattacher les *Paracembra* non aux *Cembra*, comme on l'a fait jusqu'à maintenant, mais aux *Diplopinus*, qu'il faudrait alors changer de nom ?

La sagesse est, je crois, d'élever ce groupe, comme les précédents, au

---

([1]) Rappelons que Boureau distingue trois types cotylédonaires fondamentaux chez les Conifères.

Cotylédon A : Contenant un convergent entier et présentant du bois alterne jusqu'au sommet du cotylédon.

Cotylédon B : Contenant un demi convergent et dépourvu de bois alterne.

Cotylédon C : Correspondant à la soudure de deux cotylédons B et contenant un convergent entier sans bois alterne.

rang de sous-genre, pour lequel je propose le nom de *Paracembrapinus*.

Il reste à parler de l'espèce aberrante *Pinus Krempfii*, pour laquelle A. Chevalier (1944) a créé le genre *Ducampopinus*, caractérisé par :

Aplatissement des pseudophylles;

Disposition spéciale des stomates;

Présence d'un hydrostéréome transversal;

Nombre et situation des canaux résinifères;

Phyllotaxie particulière de la gaine.

A côté de ces caractères qui justifient sa position isolée, cette espèce présente les traits essentiels du genre *Pinus* : structure du cône, présence de brachyblastes à pseudophylles (²). Il n'y a donc pas lieu, me semble-t-il, de l'élever au rang de genre, du moins tant qu'on n'en fera pas autant pour les trois sous-genres définis plus haut. En attendant, nous devons la considérer aussi comme constituant un sous-genre.

Ainsi, le genre *Pinus* se subdiviserait en quatre sous-genres, pour lesquels je propose les noms de :

Diplopinus van Campo (= *Diploxylon* Koehne);

Cembrapinus *nob.* (= *Cembra* Koehne);

Paracembrapinus *nob.* (= *Paracembra* Koehne);

Ducampopinus (Chevalier *pro gen.*) *nob.*

MICROBIOLOGIE DU SOL. — *Utilisation de milieux de culture gélifiés par des substances pectiques.* Note de Mlle **Gisèle Jacobelli**, présentée par M. Albert Demolon.

L'attaque des substances pectiques au cours du rouissage du lin est due à des organismes anaérobies. C'est le comportement de ces substances en milieu aérobie qui a retenu notre attention. A cet effet, nous avons utilisé des milieux de culture gélifiés par la pectine (¹).

Préparation de milieux de culture gélifiés par la pectine. — La technique que nous avons adoptée est la suivante : après mouillage avec quelques gouttes d'alcool éthylique, pour éviter les agrégats, le produit est d'abord dispersé dans le milieu minéral déjà décrit (²), sans carbone ni azote (³), et abandonné à la température du laboratoire pendant une heure. Le mélange est porté alors

(²) Rameaux nains portant des aiguilles.

(¹) Nous avons utilisé une pectine industrielle pauvre en méthoxyle et riche en acides pectiques (pH : 5,0 nécessitant 0,12 équiv. de base pour la neutralisation de 100 g de produit).

(²) A. Demolon, R. Rozowska et G. Jacobelli, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1015.

(³) Les aliments carbonés et azotés ont été ajoutés stérilement au moment de la répartition.

au bain-marie bouillant, pendant une heure au moins, puis réparti stérilement en boîtes de Petri et en tubes inclinés. L'autoclavage à 110° détruisant en partie le pouvoir gélifiant, les gels doivent être préparés avec des solutions et dans des vases stériles.

La solution minérale nutritive, renfermant 15 g °/₀₀ de pectine et 0,1 g °/₀₀ de chlorure de calcium a permis d'obtenir en quelques heures un gel suffisamment solide pour effectuer l'ensemencement des germes, au fil de platine, en surface.

Culture de différents germes sur milieux gélifiés par la pectine. — Ces cultures ont été effectuées, à l'étuve à 30°, sur milieu minéral de base additionné de 10 % d'extraits végétaux ([4])

En milieu minéral, en présence de nitrate de potassium comme source d'azote, les matières pectiques constituent un mauvais aliment carboné pour la plupart des microorganismes. Cependant, l'addition d'extraits végétaux permet d'obtenir des cultures satisfaisantes avec un certain nombre d'espèces, après un temps variable. La plupart de celles qui se développent provoquent une liquéfaction progressive du gel, parfois très rapide, qui n'est pas due à l'alcalinisation du milieu. D'autre part, le processus est irréversible.

Germes du genre « *Bacillus* »	*B. megatherium*	Culture satisfaisante. Liquéfaction partielle du gel, avec brunissement, en trois jours.
	B. subtilis	Culture abondante. Liquéfaction totale du gel en 48 heures.
	B. mesentericus ruber	» » » » en 96 heures.
	B. cereus (var. mycoïdes)	» satisfaisante. Pas de liquéfaction du gel.
Bact. radicicola		» » en trois jours. Liquéfaction partielle.
Ps. fluorescens		» abondante. Liquéfaction partielle du gel avec brunissement.
Levures	*Torula rubra. Saccharomyces ellipsoïdus*	Culture abondante. Liquéfaction lente et partielle.
Azotobacter chroococcum		» lente, sans liquéfaction.
Champignons	*Penicillium glaucum*	» abondante. Liquéfaction partielle en 48 heures.
	Fusarium	» satisfaisante. Liquéfaction lente et partielle.
	Sclerotinia minor	» grêle et lente. Liquéfaction totale.
Monilia		» abondante. Liquéfaction totale en 48 heures.
Cytophaga hutchinsoni		Pas de culture.

Parmi les germes actifs figurent des espèces qui ont été caractérisées comme agents des pourritures végétales, la désagrégation des tissus étant due à l'attaque de la lamelle moyenne, de constitution pectique, qui réunit les cellules.

Nous avons ensemencé diverses terres par la méthode des grains de Winogradsky, sur milieu de base gélifié par la pectine et additionné de 0,2 g °/₀₀ de nitrate de potassium, en l'absence d'extraits végétaux. Dans

([4]) G. Jacobelli, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 661.

presque tous les cas, en 48h, apparaissent les germes suivants : *B. subtilis*, *Pseudomonas* fluorescents ou non, *Bacterium radicicola*. Ultérieurement se développent les champignons (*Fusarium*, *Sclerotinia*).

En ce qui concerne le *B. radicicola*, sa pénétration par les poils absorbants est rendue possible grâce à son aptitude à liquéfier les gels pectiques. Mais cette propriété non spécifique, appartient à d'autres espèces présentes dans le sol. Toutefois, la pectine assure une sélectivité relative d'ordre alimentaire qui facilite l'enrichissement du milieu. Nous avons pu ainsi isoler le *B. radicicola* par ensemencement direct de la terre en milieu minéral liquide additionné de 0,2 g ‰ de nitrate de potassium et de 2,5 g ‰ de pectine.

BIOCLIMATOLOGIE. — *Action de la température sur le développement des organismes dans les conditions naturelles*. Note de MM. **Marc Hallaire** et **Jacques Nigond**, présentée par M. Albert Demolon.

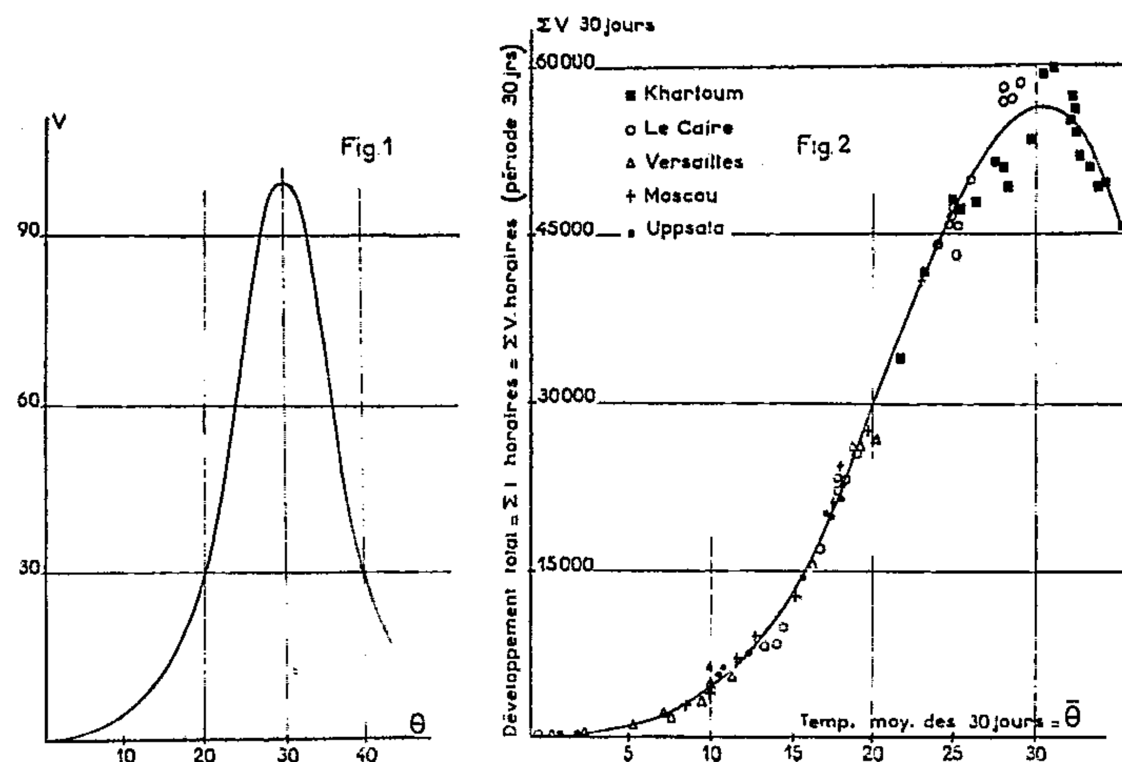
Dans l'étude du développement des végétaux et de certains animaux poïkilothermes, on peut généralement mettre en évidence, indépendamment de l'action plus ou moins complexe de la lumière et de certains effets particuliers de la température tels que le thermopériodisme, des relations simples entre la vitesse de développement V et la température θ. Pour obtenir directement de telles fonctions $V(\theta)$, il suffit de soumettre les individus de l'espèce étudiée à différentes températures maintenues constantes au cours d'une phase déterminée de leur développement et de porter sur un graphique, en abscisses, la température et en ordonnées l'inverse du temps t (soit $1/t$) mis par chaque individu pour accomplir la phase considérée (*voir* par exemple, figure 1, la courbe retenue par Thornthwaite pour interpréter la vitesse de croissance des plantules de maïs).

Si l'on veut appliquer ces lois d'action dans les conditions naturelles, où la température θ ne cesse de varier, il semble nécessaire d'envisager des laps de temps suffisamment courts tels que l'heure où θ reste voisin d'une valeur moyenne θ_h et de raisonner sur la phase de développement comme sur une distance L que l'organisme aurait à parcourir. Celui-ci effectue pendant chaque heure un certain développement l_h, numériquement égal à la vitesse $V(\theta)$ si l'heure est l'unité de temps. On peut alors admettre que la phase de développement est accomplie lorsque la somme des développements horaires Σl_h (comptés depuis le début de la phase étudiée) atteint L ou, en définitive, lorsque l'égalité $\Sigma V_h = L$ est satisfaite [1].

---

[1] Dans le cas particulier où la loi d'action est linéaire et où le seuil est 0°C (ce qui conduit à $V = a\theta$), l'égalité $\Sigma V = L$ peut se ramener à $\Sigma\theta =$ cons.; mais il faut souligner que les températures ainsi additionnées, qui correspondent à un même laps de temps, ne sont que les expressions numériques de développements élémentaires.

On pourrait donc penser que l'étude du développement des êtres vivants dans les conditions naturelles requiert la connaissance des températures heure par heure. Il est en effet facile d'imaginer des journées, des décades ou des mois de même température moyenne mais qui correspondent à des courbes de fréquence de températures horaires très différentes.



En fait, lorsque la loi élémentaire d'action de la température est linéaire ($V_h = a\theta + b$), comme par exemple entre 21 et 27° pour la loi représentée sur la figure 1, le développement correspondant à un nombre N d'heures est parfaitement défini par la température moyenne $\bar{\theta}$, indépendamment de la dispersion des températures horaires puisqu'il a dès lors pour valeur $\Sigma V_h = aN\bar{\theta} + Nb$. Au contraire, si la courbe $V(\theta)$ présente une concavité, la valeur de ΣV_h dépend non seulement de la température moyenne mais aussi de la dispersion des températures horaires autour de cette dernière; ΣV_h est fonction croissante ou décroissante de l'écart type σ suivant que la concavité de la courbe $V(\theta)$ est orientée vers le haut ou vers le bas; c'est ce que montre le tableau suivant relatif à la période nycthémérale où la dispersion peut être caractérisée par l'amplitude.

Température moy. journalière ($\bar{\theta}$).	10°		15°		30°	
Amplitude journalière (A)......	2°	12°	8°	16°	8°	16°
Somme du dévelop. journ. (ΣV_h).	94	129	331	395	2347	1885

Cependant, dans le cas d'une période suffisamment longue, de 30 jours, par exemple, nous avons vérifié que le développement est défini à 10 % près par la température moyenne correspondante et qu'en particulier la relation $(\Sigma V_h)_{30\,j} \# f(\bar{\theta})$ est à peu près indépendante du site géographique (*fig.* 2); cette constatation trouve son explication dans le fait que pour un laps de

temps de l'ordre de 30 jours et pour des températures moyennes analogues, la dispersion des températures horaires ne varie qu'assez peu avec le type de climat. Ainsi, ayant pris au hasard à Uppsala, Moscou, Versailles, Le Caire, un mois dont la température moyenne était de 18° environ, les écarts quadratiques moyens des températures horaires trouvées étaient respectivement 4,9, 5,8, 4,9 et 4,0.

La relation $(\Sigma V_h)_{30\,j} \neq f(\bar{\theta})$ permet de calculer le développement au cours d'une période de X jours de température moyenne $\bar{\theta}$. On a $(\Sigma V_h)_X = f(\bar{\theta})\,(X/30)$, à condition que X ne soit pas inférieur à 10 environ. Par contre, si l'on a affaire à une période beaucoup plus longue que le mois, le semestre par exemple, le développement ne peut être donné en fonction de la moyenne correspondante :

Versailles (1[er] janv. au 30 juin 1946)...	$\bar{\theta}_{sem} = 8,4$	$+0,2 < \bar{\theta}_{mens} < 14,5$	$\Sigma V_h = 28434$
Moscou (1[er] juill. au 31 déc. 1902)...	$\bar{\theta}_{sem} = 7,9$	$-4,1 < \bar{\theta}_{mens} < 16,9$	$\Sigma V_h = 46100$

En effet, la dispersion des températures horaires dépend ici de la dispersion des moyennes mensuelles autour de la moyenne semestrielle; elle varie donc avec l'amplitude annuelle de température ou, en définitive, avec la latitude et le degré de continentalité. On devra, en ce cas, diviser la période en sous-périodes de 15, 30 ou 45 jours et évaluer successivement les valeurs des développements correspondants.

La relation $(\Sigma V_h)_{30\,j} \neq f(\bar{\theta})$, que nous avons pu vérifier pour des lois d'action de la température autres que celle représentée (*fig.* 1), doit permettre d'interpréter facilement le rythme de développement des végétaux et animaux sous les divers climats.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le conditionnement dans l'écorce cérébrale chez l'Homme étudié par la méthode électroencéphalographique.* II. *L'extinction et la restitution des réflexes conditionnés électrocorticaux.* Note (*) de M. **Nicolas A. Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

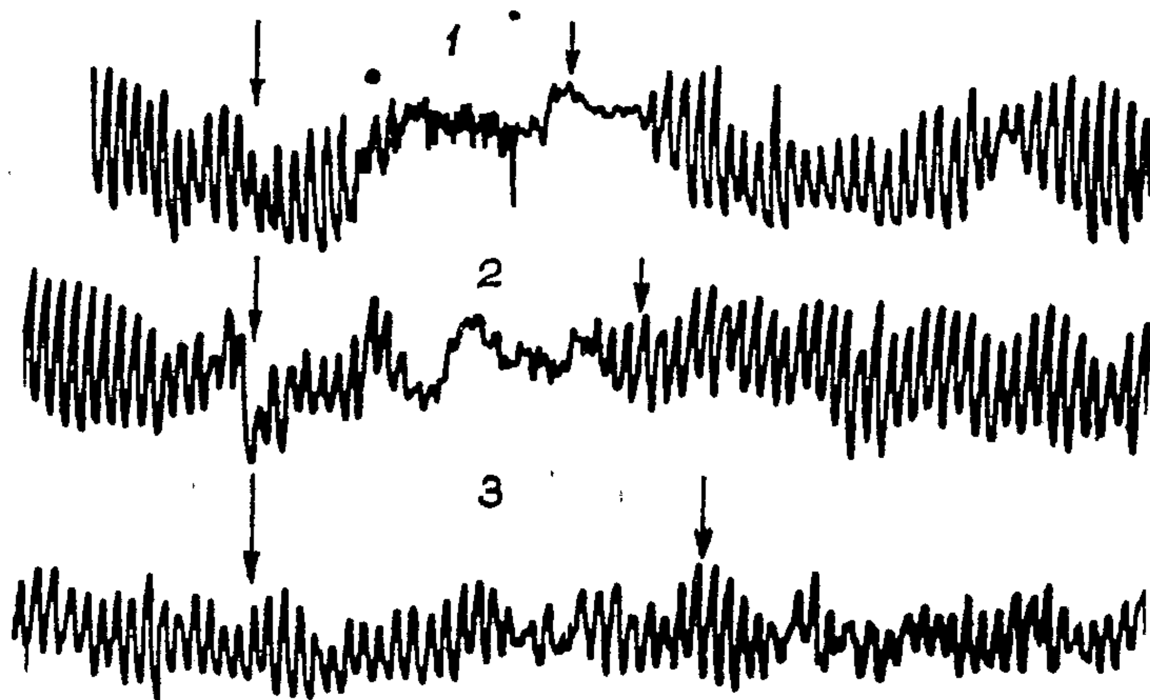
Dans une première communication ([1]), nous avons décrit la formation de réflexes conditionnés électrocorticaux (r. c. e.) chez l'Homme. On enregistrait les ondes α dans la dérivation occipito-temporale. Un son, inactif vis-à-vis des ondes α ou devenu inactif à la suite de répétitions, devient capable de supprimer les ondes α après un certain nombre de combinaisons son-lumière. Mais pour affirmer qu'il s'agit ici d'un vrai conditionnement, il faut examiner les particularités des réflexes étudiés. Avant tout doit

(*) Séance du 5 janvier 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 125.

être mise en évidence l'aptitude à l'extinction et à la restitution. Cette question, qui n'avait pas encore été étudiée spécialement, est le thème de la présente communication. Voici les résultats obtenus chez quatre sujets :

Chez D. N., le son était toujours inactif. Après la 53[e] combinaison son-lumière, le son isolé a provoqué la réaction d'arrêt α au bout de 1 s. A la 2[e], 3[e] et 4[e] répétitions, le son est devenu inactif (extinction). Dans une autre série, le son était d'abord inactif. Après six combinaisons avec la lumière (figure, tracé 1), il a provoqué la réaction d'arrêt au bout de 1 s (tracé 2), mais déjà à la deuxième répétition (tracé 3), le son est devenu inactif (extinction). Après le renforcement par la lumière, l'activité inhibitrice du son était restituée (restitution). Dans la série suivante, mêmes résultats. On a donc constaté ici l'extinction du r. c. après deux ou trois répétitions et la restitution après un renforcement.



Exemple d'extinction d'un réflexe conditionné électrocortical.

Flèches : début et fin du stimulus sonore. — *Point* : moment de l'éclairement.

1. Combinaison son-lumière. Réaction d'arrêt α. Période de retard 0,8 s. — 2. Le son isolé provoque la réaction d'arrêt à partir de 0,9 s (r. c. e. pour la structure temporelle). — 3. Le son devient inactif à la suite des répétitions sans renforcement par la lumière (extinction du r. c.).

Chez d'autres sujets, le son lui-même provoquait initialement la réaction d'arrêt α en tant que stimulus inhabituel, inattendu.

Chez D. I., le son est devenu inactif après 24 répétitions. Après 30 combinaisons avec la lumière, il a commencé de nouveau à arrêter les ondes α comme stimulus conditionnel. Après 67 combinaisons son-lumière, le son fut répété sans lumière. Dès les deux premières répétitions, le son perdit l'aptitude inhibitrice (extinction). Après 22 nouvelles répétitions du son isolé, un éclairement non précédé du son fut donné. Au 23[e] essai, le son provoqua de nouveau l'arrêt α (« désinhibition » de Pavlov). La même

expérience avec « désinhibition » par la lumière fut répétée après le 40e et le 45e essai avec le même résultat positif. Cependant, l'extinction chez D.I. n'était pas absolue. Au cours de 45 répétitions du son, la réaction d'arrêt α apparut spontanément cinq fois. Durant les répétitions 50-55, le son fut inactif. Un renforcement du son par la lumière suffisait pour restituer complètement l'aptitude du son à provoquer la réaction d'arrêt pendant trois essais successifs (restitution, extinction). Nous avons donc observé chez D. I. l'inhibition et restitution du r. c. par renforcement et par « désinhibition ».

Chez M. R., le son est devenu inactif après un certain nombre de répétitions, puis à la suite de 19 combinaisons son-lumière, il provoqua de nouveau l'arrêt α, mais déjà dans le rôle de stimulus conditionnel. Après trois essais, le son perdit son activité (extinction), et durant les neuf répétitions suivantes resta inactif, mais trois renforcements par la lumière le rendirent de nouveau actif (restitution); il suffit alors de deux répétitions pour rendre le son de nouveau inactif (extinction).

Chez M. V., le son est devenu inactif après 16 répétitions, les 10 combinaisons son-lumière qui suivirent le rendirent à nouveau actif (conditionnement). Dans une autre série d'expériences, le son est devenu actif après quatre combinaisons, mais après trois essais sans renforcement, il perdit son activité. Aux 4e et 5e essais, les résultats ne furent pas clairs, et dans les essais qui suivirent, jusqu'au 11e (sauf le 8e) le son resta inactif (extinction). Renforcé par la lumière, il put de nouveau inhiber le rythme α (restitution).

Pavlov a toujours affirmé que les r. c., en général, sont labiles, en comparaison avec les réflexes absolus. Nos expériences démontrent cette labilité beaucoup mieux que dans les cas de r. c. salivaires chez les chiens et dans les cas de r. c. électrocorticaux chez les lapins [2]. Ainsi dans sept expériences, il a suffi de deux à trois essais pour provoquer l'extinction, et quelques combinaisons ont permis la restitution du r. c. e. Cette labilité permet de comparer les r. c. e. que nous étudions avec les r. c. du deuxième ordre. L'interprétation du phénomène n'est pas simple. Tant que le facteur absolu (lumière) lui-même supprime l'α, il est difficile de considérer la cause de l'extinction du r. c. e. comme une inhibition interne. L'interprétation de la « désinhibition » est aussi difficile. Peut-être s'agit-il ici du phénomène plastique de la « restitution *ad integrum* » de la situation primaire.

---

(2) N. Popov, *L'année Psychologique*, 1948, p. 97-127.

ZOOLOGIE. — *Sur les modalités de l'éjaculation et de la ponte chez* Chlamys varia L. (*Moll. lamellibr.*). Note (*) de M. **Pierre Lubet**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai montré antérieurement ([1]) que, chez *Chlamys varia*, la ponte et l'éjaculation pouvaient être déclenchées par des substances émises par les gamètes du sexe opposé. Toutefois l'émission des gamètes se produit aussi chez des individus isolés, mâles ou femelles, bien qu'avec un retard pouvant dépasser souvent un mois, l'émission des spermatozoïdes étant plus précoce que celle des ovules.

Il était intéressant de rechercher les facteurs qui, chez ces individus isolés, provoquaient la ponte ou l'éjaculation. J'ai étudié l'action d'excitants mécaniques, thermiques, électriques.

1° *Excitations mécaniques.* — Dans les conditions éthologiques normales, ces excitations n'interviennent qu'exceptionnellement, l'animal rétractant son manteau et fermant les valves de sa coquille lors d'un brusque changement des incidences externes du milieu. A l'aide de coins de liège, j'ai empêché la fermeture des valves d'individus isolés, mâles ou femelles. L'excitation mécanique du manteau donne des résultats qui varient suivant le sexe. Chez certains mâles, l'excitation déclenche, après quelques secondes, une copieuse éjaculation. Le nombre des *Chlamys* réagissant ainsi est d'autant plus grand que la date normale de la fécondation (déterminée par des élevages mixtes) est plus éloignée. Il peut atteindre environ 90 % des individus. Les femelles réagissent par contre très mal aux excitations mécaniques (4 réponses positives sur 46 individus).

2° *Excitations thermiques.* — Comme Galtsoff (1938-1940) l'a fait chez *Gryphæa virginica*, j'ai soumis des mâles et des femelles isolées de *Chlamys varia* à de brusques changements de température, pouvant atteindre 10 à 15° en quelques minutes. Pour chaque expérience on note le temps de latence. Celui-ci varie beaucoup suivant les individus (de quelques minutes à plusieurs heures). Les mâles semblent réagir plus facilement que les femelles (42 % de réponses positives chez les mâles, contre 21 % chez les femelles).

3° *Excitations électriques.* — Les excitations électriques ont été effectuées à l'aide d'un stimulateur pouvant envoyer des décharges électriques de fréquence et d'intensité réglables. L'exploration de différentes zones (manteau, ganglion viscéral, téguments des gonades), ne m'a donné jusqu'ici aucun résultat positif.

(*) Séance du 5 janvier 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1680.

Ces phénomènes suggèrent la présence, dans le manteau, de cellules sensitives réagissant à des excitations d'ordre mécanique, thermique ou chimique (c'est ainsi qu'agissent les gamones émises par les gamètes du sexe opposé). On peut aisément isoler physiologiquement ces cellules, en cautérisant ou en extirpant le ganglion viscéral auquel aboutit la plupart des nerfs sensitifs du manteau. Aussi bien chez les mâles que chez les femelles, la destruction du ganglion viscéral inhibe indéfiniment l'émission des gamètes quels que soient les stimuli appliqués.

Il était intéressant de voir si le mécanisme normal de la ponte ou de l'éjaculation fait intervenir une hormone passant par le sang. J'ai répété, chez *Chlamys*, les expériences de Galtsoff (1938). En injectant à un animal mûr le sang d'un animal du même sexe en train d'émettre ses gamètes, je n'ai jamais pu déclencher de la sorte la ponte ni l'éjaculation.

Conclusions. — 1° L'analyse expérimentale des facteurs provoquant la ponte ou l'éjaculation chez des animaux isolés permet de penser que, chez *Chlamys varia*, la libération des gamètes, dans les conditions écologiques normales, est sous la dépendance de facteurs thermiques et chimiques (gamones), qui peuvent agir seuls ou se compléter. On est donc en présence, comme l'a montré Galtsoff (1940) chez *Gryphæa virginica*, d'un double « système de sécurité ».

2° L'intégrité du ganglion viscéral semble indispensable à la ponte ou à l'éjaculation.

3° Il existe dans le manteau des cellules excitables. L'examen des temps de latence suggère l'intervention d'un mécanisme d'ordre neuro-musculaire.

BIOLOGIE. — *Sur la teneur en acide désoxyribonucléique des noyaux hépatiques chez le Rat.* Note (*) de MM. **Jean Pasteels** et **Lucien Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une Note antérieure (1) nous avons fait une étude quantitative, par histophotométrie de préparations traitées par la réaction de Feulgen, de la teneur relative en acide désoxyribonucléique des noyaux de divers tissus chez un Rat. La teneur des noyaux de la plupart des organes correspondait à la valeur diploïde, soit le double de la teneur du spermatozoïde, ou des multiples de cette valeur dans le cas de cellules polyploïdes. Cependant, la teneur des noyaux du foie, du pancréas et du tissu adipeux n'atteignait qu'environ 70 % de cette valeur.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) J. Pasteels et L. Lison, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 780.

En ce qui concerne le foie tout au moins, ces constatations n'ont pas été confirmées par d'autres auteurs travaillant au moyen de la même méthode (²) : tous ont trouvé que la teneur des noyaux correspond à la valeur diploïde théorique, ou à l'un de ses multiples. Nous-mêmes et des travailleurs de notre laboratoire, dans d'autres expériences, n'avons pu retrouver des valeurs approchant de nos premiers nombres.

En présence de ces discordances, une vérification s'imposait. Nous avons repris l'étude de l'animal étudié en premier lieu, en même temps que celle d'animaux neufs, en prenant les précautions les plus grandes pour éviter toute erreur technique. Notamment tout le matériel a été renouvelé : les préparations ont été refaites, en utilisant à la fois la méthode des coupes et celle des empreintes, les préparations ont été étudiées au moyen d'un autre microscope, que nous avons vérifié ne pas donner lieu à une erreur de plus de 2 % par suite d'effet Schwarzchild-Villiger (³) et les mesures ont été faites sur un autre histophotomètre. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-joint; pour la commodité du lecteur, les teneurs ont été recalculées, en attribuant la valeur 100 à la moyenne générale des spermatocytes de premier ordre des quatre mâles étudiés. Pour le foie, seuls les noyaux de la classe B, les plus abondants ont été étudiés.

	RE 1.	RE 2.	RE 3.	F III.
Spermatocytes de premier ordre...	$98,9 \pm 1,1$ $n = 40$	$100,8 \pm 1,3$ $n = 40$	$99,3 \pm 1,1$ $n = 40$	$101,2 \pm 1,5$ $n = 30$
Foie, classe B..................	$103,3 \pm 1,5$ $n = 59$	$106,9 \pm 1,3$ $n = 73$	$102,8 \pm 1,0$ $n = 100$	$74,1 \pm 1,1$ $n = 60$

Il en résulte ceci :

1° Les teneurs moyennes des spermatocytes, chez les individus étudiés, ne présentent pas de différence significative.

2° Chez les trois animaux neufs RE 1, RE 2, RE 3, les teneurs moyennes des noyaux du foie, classe B, ne diffèrent pas de façon significative de celle des spermatocytes de premier ordre, c'est-à-dire de deux fois la valeur diploïde théorique, tandis que chez l'animal analysé antérieurement (F III), elle en diffère de façon hautement significative, en présentant un déficit important.

A. Nous confirmons donc, en ce qui concerne l'animal F III nos résultats antérieurs. Nos nouvelles mesures concordent avec les précédentes : le rapport

(²) C. Leuchtenberger, R. Vendrely et C. Vendrely, *Proc. Nat. Acad. Sc.* **37**, 1951, p. 33; C. Vendrely, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 86, 1952, p. 1; H. Ris et A. E. Mirsky, *Jl. Gen. Physiol.*, 33, 1949, p. 125; H. H. Swift, *Physiol. Zool.*, 23, 1950, p. 169.

(³) H. Naora, *Science*, 114, 1951, p. 279; l'un de nous (L.) présentera ailleurs une discussion plus complète de l'influence de l'effet de Schwarzchild-Villiger sur l'exactitude des mesures histophotométriques.

(spermatocytes), (noyaux hépatiques classe B) trouvé dans les deux séries de mesures indépendantes, est respectivement 0,725 et 0,722.

B. Cependant, les résultats obtenus chez cet animal, qui par un hasard extraordinaire, se trouvait le premier étudié par nous, ne se retrouvent pas chez d'autres, pour lesquels nous retrouvons les résultats des autres auteurs. Dans l'espoir d'établir la cause de ce fait, nous avons étudié des animaux soumis à divers régimes, ou souffrant de maladies diverses (infections, tumeurs, etc.). Dans ces études, que nous ne détaillerons pas encore ici, certaines anomalies ont pu être décelées, mais elles ne sont ni du sens, ni de l'ordre de grandeur trouvés chez l'animal F III. La question demande de nouvelles recherches.

C. Malgré leur caractère anormal, les résultats enregistrés chez F III gardent leur intérêt, car ils parlent contre l'opinion, affirmée par certains à l'instar d'un dogme, que la teneur en acide désoxyribonucléique des noyaux au repos est constante et fixe pour une même espèce cellulaire.

BIOLOGIE. — *Diabète alloxanique et phlorizinique acidotique.* Note (*) de MM. **René François** et **Georges Guest**, transmise par M. Georges Mouriquand.

Mackler et Guest ont montré que l'état d'acidose par perfusion de chlorure d'ammonium chez des chiens non diabétiques empêchait l'action de l'insuline.

Nous avons repris la même expérience chez un chien diabétique et acidotique dans des conditions se rapprochant davantage de la clinique humaine et nous avons montré que, dans ces conditions, la glycémie était peu modifiée après injection intraveineuse d'insuline (2/10 d'unités par kilogramme de poids), l'action de l'insuline étant inhibée.

Nous commençâmes par faire, chez ce chien normal, un test de sensibilité à l'insuline : après injection intraveineuse de deux unités (1/10 d'unités par kilogramme de poids), sa glycémie à jeun tomba de 0,60 g/l à 0,35 g au bout de 20 mn, restant à ce chiffre pendant 40 mn, ne remontant à 0,50 g qu'après 80 mn. Ce chien fut ensuite rendu diabétique par injection intraveineuse de 2 g d'alloxane (65 mmg/kilogramme de poids).

Après la violente réaction hypoglycémique classique dont les effets maxima se firent sentir 21 h après l'injection d'alloxane (la glycémie tomba à 0,21 g/l), se développa un diabète très satisfaisant, le chien ayant, trois jours après l'injection d'alloxane, une glycémie à jeun de 3,17 g/l et une glycosurie atteignant une centaine de grammes par jour.

Une fois le diabète bien établi, laissant ce chien sans nourriture, on pratiqua

---

(*) Séance du 5 janvier 1953.

chez cet animal une injection intramusculaire quotidienne de 1 g de phlorizine. La phlorizine empêcha la réabsorption, par les tubules rénaux, du sucre filtré par les glomérules.

Ne recevant plus de nourriture, ce chien utilisa ses propres tissus pour former du sucre par un processus de néo-glycogénèse, et tout le sucre ainsi formé fut excrété dans l'urine.

La glycémie revint naturellement dans des limites normales autour de 0,80 g/l, mais la glycosurie persista autour de 100 g par jour avec une diurèse abondante de 1 500 cm³ par jour. Le onzième et le treizième jour de l'expérience, ce chien fut laissé également sans boire, mais la diurèse persista aussi importante grâce au phénomène de diurèse osmotique.

Les corps cétoniques firent leur apparition dans le plasma 24 h après que l'on eut commencé les injections de phlorizine et l'on put suivre la corrélation très étroite existant entre la baisse du pH et de la R. A., et l'accroissement des corps cétoniques dans le plasma.

Ainsi, le quatorzième jour après le début du diabète, le sixième jour des injections quotidiennes de phlorizine, on eut la situation suivante :

pH à 7,17; R. A. à 10 m.éq/L, i; E environ 20 vol. % ;

perte de poids de 5 kg (de 18 kg à 13 kg);

corps cétoniques dans le plasma exprimés en m.éq d'acide acétylacétique : 7 m.éq/L;

corps cétoniques dans l'urine : 140 m.éq/L.

Nous fîmes alors un nouveau test de sensibilité à l'insuline, injectant chez cet animal en état de jeûne quatre unités d'insuline intraveineuse (soit près de 3/10 d'unités par kilogramme de poids).

La glycémie, qui était au départ de 0,54 g par litre, tomba à 0,47 g au bout d'une heure seulement et remonta en 2 h à 0,59 g.

En somme, *chez ce chien non diabétique*, une injection intraveineuse d'insuline à la *dose de 1/10 d'unités d'insuline par kilogramme de poids*, amène une *chute de la glycémie de 41 % en 20 m.*

Chez ce même chien en état d'acidose diabétique, une quantité d'insuline trois *fois plus forte* (3/10 *d'unités par kilogramme de poids*) amène au bout de 60 *m seulement une chute de la glycémie de* 13 %).

La différence est valable pour démontrer que l'état d'acidose chez ce chien avait empêché l'action de l'insuline, corroborant ainsi les expérienees antérieures de Guest et Mackler (¹).

Une autre constatation faite au cours de cette expérience nous semble intéressante à rapporter.

On nota pendant la période d'acidose une hyperosmolarité importante

---

(¹) B. Mackler, H. Lichtenstein et G.-M. Guest, *Amer. J. Physiol.*, 166, n° 1, 1951, p. 191.

explicable par le fait que le chien perdit relativement plus d'eau que d'électrolytes : cela est dû à la perte d'eau par hypernée et au phénomène de diurèse osmotique, l'importante quantité de sucre qui dut être excrétée dans les urines chez cet animal très déshydraté (et cela d'autant plus que le jour où ces déterminations furent faites, il n'eut rien à boire) ne put cependant l'être qu'avec une certaine quantité d'eau, en raison de l'existence d'une capacité de travail osmotique maximum du rein qui ne peut s'élever au-dessus de 1500 milliosmols/l. Le sucre représenta, chez cet animal, une importante partie de l'osmolarité de l'urine; aussi pour avoir, avec une osmolarité ou concentration maxima, une diurèse et une perte d'eau minima, le rein de cet animal déshydraté diminua-t-il la concentration des électrolytes dans l'urine et, par voie de conséquence, la concentration de ces derniers augmenta-t-elle dans le plasma et accrut-elle la déshydratation cellulaire. Cependant, l'hyperconcentration de Cl et de Na dans le plasma ne fut que relative et l'animal a en fait perdu une quantité importante de sel. On peut grossièrement s'en rendre compte si l'on sait que cet animal ne recevant pas de sel pendant six jours, perdit en moyenne dans les urines 500 à 800 milliosmols d'électrolytes par jour.

RADIOBIOLOGIE. — *Action immédiate d'une irradiation par les rayons X sur le fonctionnement thyroïdien chez le Rat.* Note de M. **Pierre Landau**, Mme **Jeanne Leschi** et M. **Maurice Tubiana**, présentée par M. Léon Binet.

L'administration de radioiode est l'un des moyens qui permette de suivre les variations de l'activité physiologique de la glande thyroïde. Après injection de radioiode, la quantité de cet élément qui se trouve fixée dans la thyroïde à un instant donné, représente la différence entre ce qui a pénétré dans les tissus glandulaires et ce qui en a été éliminé sous diverses formes; une variation du rythme de fixation ou de sécrétion retentit immédiatement sur l'allure de la courbe de la radioactivité thyroïdienne en fonction du temps. On a pu ainsi mettre en évidence l'action immédiate sur les fonctions de la thyroïde de l'hormone hypophysaire thyréotrope, de la thyroxine ou d'antithyroïdiens.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier l'action immédiate des rayons X sur la fonction thyroïdienne.

Technique. — On injecte, par voie intrapéritonéale, 15 microcuries de ^{131}I sans entraîneur, sous forme de INa, à des rats de Commentry, mâles de même âge, d'environ 250 g, nourris depuis plus d'un mois avec un régime standard (régime de Remington sans iode). La région thyroïdienne est irradiée avec des rayons X de 55 keV d'énergie maximum, émis par un appareil de radiothérapie de contact. Le faisceau est filtré avec 1 mm d'aluminium

et le champ limité par un localisateur circulaire de 2,5 cm de diamètre. Les régions situées en dehors du champ et notamment la région hypophysaire ne reçoivent que des quantités de radiations négligeables. La dose administrée est de 25 000 r à la peau de la région cervicale; en évaluant à 5 mm la distance peau-thyroïde, cela représente environ 15 000 r délivrés à la glande thyroïde (Quimby) (1).

1° La mesure *in vivo* de la radioactivité thyroïdienne est effectuée avec un compteur de Geiger sensible uniquement aux rayons γ. Celui-ci est enfermé dans un collimateur de plomb dont les parois de 3 cm d'épaisseur présentent une fenêtre longue de 5 cm et large de 1,8 cm qui est orientée perpendiculairement à l'axe du corps au niveau de la région thyroïdienne et appliquée au contact de la peau préalablement épilée. Au moment de la mesure, l'animal est immobilisé après avoir été anesthésié légèrement à l'éther.

2° Le fractionnement du radioiode thyroïdien est effectué selon la méthode de Taurog Chaïkoff (1946), modifiée par Lachiver et Leloup (2), (3). Les thyroïdes sont prélevées, pesées, broyées et extraites par l'acide trichloracétique à 10 % pour entraîner l'iode minéral soluble. Le broyat est ensuite hydrolysé avec NaOH2N; l'hydrolysat amené à pH 3,5 est extrait par le butanol (iode protéinique total), une fraction de l'extrait butylique est lavée à la soude 4N (iode thyroxinien).

Résultats. — 1° Étude de la fixation par mesure externe. Chez 20 rats témoins ayant reçu seulement l'injection de radioiode, la forme des courbes de radioactivité en fonction du temps est la même : le maximum de fixation est atteint à la 24e heure après l'injection. Si l'on ramène à 100 le nombre d'impulsions/minute comptées à la 24e heure, l'activité n'est plus que de $92,0 \pm 0,9$ imp/mn à la 48e heure et $82,8 \pm 1,6$ à la 72e heure (compte tenu de la décroissance radioactive).

— 2 rats témoins irradiés seulement au niveau de la cuisse 24 h après l'injection ont présenté une courbe semblable à celle des rats témoins non irradiés.

— 10 rats ont été irradiés 24 h après l'injection. La forme de la courbe est différente et la fixation d'iode plus élevée et plus durable. L'activité est de $102,4 \pm 1,3$ imp/mn à la 48e heure après l'injection et de $92,9 + 1,7$ imp/mn à la 72e heure. La différence entre les deux lots de rats est statistiquement significative. Le test de signification de Fisher

(1) E. Quimby et E. Focht, *Amer. J. Roentgen.*, 50, 1943, p. 653.
(2) Fontaine, Leloup, Olivereau, *Arch. Sc. Physiol.*, 6, 1952, p. 83.
(3) Lachiver, *J. Physiol.*, 44, 1952. p. 279.

appliqué aux petites séries donne une probabilité de hasard inférieure à 1/1000 ($t = 6,709$ pour 48 h et $t = 4,105$ pour 72 h). L'allure de la courbe après irradiation rappelle celle obtenue après hypophysectomie ou administration de thyroxine. Elle est différente de celle observée après administration d'antithyroïdien [Wolff (4), Randall (5), Perry (6)].

— 6 rats ont été irradiés entre le 2e et le 4e jour. Ici encore, la fixation a été prolongée et la décroissance de la radioactivité ralentie pendant un ou deux jours après l'irradiation.

— 8 rats ont été irradiés entre 0 et 6 h après l'injection. La quantité d'iode retenue au début ne semble pas avoir été modifiée. Le palier de la courbe est plus large et le maximum atteint plus tardivement, semble plus élevé.

Signalons que tous les rats irradiés ont présenté, dans un délai variant entre 8 et 12 jours après l'irradiation, des accidents asphyxiques aigu mortels.

2° 14 rats témoins et 14 rats irradiés au moment de l'injection ont été sacrifiés 6 h après l'injection.

Le rapport de la différence iode protéinique total moins iode thyroxinien à l'iode thyroxinien (P — T)/T a été calculé pour les deux séries. Il est de 7,5 chez les rats irradiés et de 5,5 chez les rats témoins. La différence entre les rapports chez les rats témoins et les rats irradiés est, en moyenne, 30,7 % ± 2,64. Elle est statistiquement significative selon le test de « Student » appliqué à la moyenne des différences pour les petites séries.

Conclusion. — Ces expériences mettent en évidence une action immédiate des rayons X sur le fonctionnement thyroïdien. La thyroïde des rats irradiés 24 h après l'injection contient les jours suivants plus de radioiode que celle des rats témoins. Ce fait peut correspondre à une accélération de la vitesse de fixation de l'iode par la glande ou à un ralentissement de la vitesse de sécrétion des composés iodés. Les courbes obtenues chez les rats irradiés entre 0 et 6 h après l'injection rendent cette dernière hypothèse plus probable. De plus, on trouve 6 h après l'injection, chez les rats irradiés au moment de l'injection, une diminution relative de la quantité de radioiode thyroxinien par rapport au radioiode protéinique non thyroxinien ce qui semblerait en faveur d'un ralentissement de l'élaboration de la thyroxine.

---

(4) *Endocrinology*, 48, 1951, p. 284.

(5) RANDALL et ALBERT, *Endocrinology*, 48, 1951, p. 339.

(6) *Endocrinology*, 48, 1951, p. 643.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de la cocarboxylase par transphosphorylation à partir du pyrophosphate de sodium.* Note (*) de MM. **Nguyen-van Thoai**, **Jean Roche** et M[lle] **Mariette Spez**, présentée par M. Maurice Javillier.

La synthèse enzymatique de l'ester pyrophosphorique de la thiamine (cocarboxylase) a été réalisée non seulement par la phosphorylation de cette dernière, aux dépens des acides adénosinodi- ou triphosphorique (ADP ou ATP) (1), mais aussi par celle de la phosphothiamine (2). Dans le dernier cas, la thiaminekinase de levures réalise la transphosphorylation à partir des mêmes corps (ADP ou ATP) et la muqueuse intestinale de chien opère l'anhydrisation directe du substrat avec un orthophosphate minéral dans un milieu saturé en celui-ci. La présente Note décrit la formation de cocarboxylase par transphosphorylation de la phosphothiamine aux dépens du pyrophosphate de sodium.

De la muqueuse intestinale de chien, fraîchement prélevée, a été extraite pendant une heure par deux volumes d'eau. Après centrifugation, le liquide surnageant a été saturé de pyrophosphate de sodium à 37° et réparti en trois tubes renfermant respectivement le milieu ainsi préparé (témoin) ou additionné soit de 10 mg de chlorhydrate de thiamine par millilitre, soit de 10 mg de phosphothiamine (3) par millilitre. Au bout de 16 à 18 h de séjour à 37°, on centrifuge le précipité protéique formé et l'on dose l'activité cocarboxylasique sur 1 ml. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Activité cocarboxylasique des produits de la phosphorylation de la thiamine (B_1) *et de la phosphothiamine* (PB_1) *aux dépens du pyrophosphate de sodium* (valeurs exprimées en millimètres cubes de CO_2 dégagées à partir d'acide pyruvique en 5, 10 et 20 m).

Préparation n°....	I.			II.			III.		
Essai.	Témoin.	B_1.	PB_1.	Témoin.	B_1.	PB_1.	Témoin.	B_1.	PB_1.
CO_2 dégagé en 5 m...	2	5–7	198.161	4	–	–	–	–	–
» 10 m...	2	7.12	329.289	7	7	62	15	13	65
» 20 m...	–	–	–	19	13	117	30	29	114

La formation de cocarboxylase n'a lieu qu'en présence de phosphothiamine dans les conditions où la transphosphorylation s'opère aux dépens de pyro-

(*) Séance du 5 janvier 1953.

(1) Nguyen-van Thoai et L. Chevillard, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1444.

(2) Nguyen-van Thoai, J. Roche et M. Spez, *Comptes rendus*, **233**, 1952, p. 891.

(3) La pureté de la phosphothiamine, synthétisée selon L. Velluz, G. Amiard, et J. Bartos (*Bull. Soc. Chim.*, 2, 1948, p. 871) a été contrôlée par chromatographie en milieu pyridino-isobutanolique et révélation des taches par fluorescence en lumière ultraviolette (A. Baldantoni, M. A. Spadoni et G. Tecce, *Quadern. der Nutriz.*, **11**, 1950, p. 4).

phosphate minéral. La quantité de cocarboxylase synthétisée est faible. Calculée à partir d'une courbe de référence établie à l'aide du corps pur, elle a pu être évaluée à 1,5 par millilitre dans le cas le plus favorable. La sensibilité de la méthode manométrique de dosage employée a néanmoins permis de la mettre en évidence avec sécurité. La faible intensité de cette réaction de transport est d'ailleurs analogue à celle des autres processus du même type réalisées *in vitro* au moyen de deux autres hydrolases, à savoir : la phosphatase acide (4) et la phosphatase alcaline (5), processus que seul l'emploi du phosphore radioactif (^{32}P) a permis de déceler. La transphosphorylation décrite dans cette Note présente une grande analogie avec celle observée en présence de phosphatase alcaline. La particularité qu'elle comporte est d'être réalisée à partir d'un pyrophosphate et catalysée par une pyrophosphatase (6) dont il n'est pas actuellement possible de préciser quelle est la spécificité (activité sélective sur l'ion ou sur les esters pyrophosphoriques).

Conclusions. — L'extrait de muqueuse intestinale (chien) opère la synthèse de la cocarboxylase à partir de phosphothiamine et de pyrophosphate minéral dans les conditions expérimentales adoptées. Une pyrophosphatase et son substrat peuvent donc jouer à cet égard le même rôle qu'une phosphoestérase en présence du sien (Axelrod, Meyerhof et Green).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hydrolyse du raffinose par les acides étendus*. Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. Maurice Javillier.

La comparaison des pouvoirs d'inversion sur le raffinose d'acides de force décroissante, HCl, SO_4H_2, HOOC—COOH, donne des rapports très différents pour l'hydrolyse faible (scission du raffinose en fructose et mélibiose) à la température ordinaire, et pour le dédoublement ultérieur du mélibiose en glucose et galactose obtenu en chauffant fortement les liqueurs.

Si l'on soumet une solution de raffinose à l'action des acides forts étendus, HCl, SO_4H_2, HOOC—COOH employés à la dose N/10 ou N/5, on constate que, à la température du laboratoire, seule l'hydrolyse faible se produit; on obtient, en un temps plus ou moins long qui dépend de l'acide, de sa concentration et de la température, une molécule de fructose et une molécule

(4) B. Axelrod, *J. Biol. Chem.*, **172**, 1948, p. 1 et **176**, p. 295.

(5) O. Meyerhof et H. Green, *J. Biol. Chem.*, **183**, 1950, p. 377.

(6) Le processus étudié ne peut être dû à une phosphorylation aux dépens d'orthophosphates ayant pris naissance dans le milieu à partir des pyrophosphates car l'hydrolyse enzymatique de ces derniers y est totalement inhibée par ces sels à concentration saturante.

de mélibiose pour une molécule de raffinose. Il faut ensuite chauffer pendant plusieurs jours, à une température dépassant 90°, pour que le mélibiose se dédouble en glucose et galactose.

Il est donc possible de rechercher comment varient les pouvoirs d'inversion des différents acides selon qu'il s'agit de l'hydrolyse faible ou de l'hydrolyse forte du raffinose ou, plus exactement, de la scission du raffinose en fructose et mélibiose ou du dédoublement du mélibiose en glucose et galactose.

Nous employons le raffinose à la concentration de 5 g %; les acides, chlorhydrique, sulfurique, oxalique, sont utilisés à la dose N/5; l'hydrolyse *faible* est suivie au polarimètre, à la température de 24°. Voici les résultats obtenus. Le temps, exprimé en heures, figure dans la colonne 1; les colonnes 2, 3, 4 indiquent les pourcentages de raffinose hydrolysés par HCl, SO_4H_2 et HOOC—COOH respectivement; enfin, les colonnes 5 et 6 contiennent les quotients des chiffres de la colonne 2 (HCl) par les chiffres correspondants des colonnes 3 (SO_4H_2) et 4 (HOOC—COOH).

1.	2.	3.	4.	5.	6.
2 h...........	0,189	0,105	0,066	1,80	2,86
4	0,287	0,165	0,105	1,73	2,73
6	0,379	0,225	0,152	1,68	2,49
9	0,472	0,294	0,187	1,60	2,39
20	0,694	0,492	0,345	1,41	2,01
32	0,840	0,656	0,477	1,28	1,76
48	0,998	0,904	0,702	1,10	1,42
96	1,000	1,000	0,997	1,00	1,01

L'hydrolyse faible parvenue à son terme, on porte les solutions à une température de 95-98° pour opérer le dédoublement du mélibiose. Le tableau ci-dessous est construit sur le modèle du précédent; mais, l'expérience étant répartie sur plusieurs jours, il existe une légère indétermination sur l'évaluation du temps de chauffe, puisqu'il faut tenir compte de la durée du refroidissement et du réchauffement des solutions.

1.	2.	3.	4.	5.	6.
4 h...........	0,138	0,051	0,020	2,58	6,60
8	0,240	0,096	0,038	2,50	6,31
14	0,363	0,156	0,062	2,32	5,81
21	0,458	0,213	0,088	2,15	5,18
28	0,548	0,272	0,124	2,01	4,42
36	0,649	0,360	0,165	1,79	3,92
41	0,683	0,402	0,191	1,69	3,38

Comme on le voit, on retrouve des résultats analogues à ceux qui avaient

été signalés dans la comparaison du maltose et du saccharose (1); les rapports des pouvoirs d'inversion des acides étudiés sont totalement différents pour les deux tableaux. Dans le cas de l'hydrolyse du mélibiose, la diminution du pouvoir d'inversion lorsqu'on passe de l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, puis à l'acide oxalique est beaucoup plus importante que pour le dédoublement du raffinose en fructose et mélibiose.

Vraisemblablement, les divergences observées entre les deux tableaux doivent être imputables à la différence des liaisons à scinder plutôt qu'à la différence des températures auxquelles sont effectuées les deux réactions; l'élévation de température devrait, en effet, avoir pour résultat de rapprocher les degrés de dissociation et, par conséquent, les pouvoirs d'inversion des acides étudiés, si tant est que le pouvoir d'inversion d'un acide soit seulement fonction de son degré de dissociation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. VI. Influence de la position et de la nature de la liaison multiple sur les activités pharmacologiques de sels d'ammonium quaternaires.* Note (*) de MM. **Israël Marszak**, **Joseph Jacob**, **Roland Epsztein** et **Martin Olomucki**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude des propriétés parasympathomimétiques des sels : $RC{\equiv}C(CH_2)_nN(CH_3)_3I$ ($R = H$, CH_3 ...; $n = 3$ ou 4), composés nouveaux, a montré, par comparaison avec les séries déjà décrites, que les positions de la triple liaison les plus avantageuses sont α et δ. L'examen de composés ω éthyléniques à indiqué que la double liaison n'a pas l'influence favorable de la triple liaison.

Dans des Notes antérieures (1), nous avons étudié les propriétés pharmacologiques de sels d'ammonium quaternaires α et β-acétyléniques; une différence notable de comportement entre ces deux séries a été observée. Par ailleurs, il a été constaté que si la substitution d'une triple liaison à une liaison simple exalte généralement l'activité muscarinique, l'introduction d'une double liaison provoque un effet inverse. Toutefois, pour les composés éthyléniques, il est nécessaire de tenir compte de l'isomérie *cis-trans* chaque fois qu'elle est possible. Il nous a paru intéressant d'étendre notre étude, d'une part aux composés γ et δ-acétyléniques, d'autre part aux composés ω-éthyléniques où l'isomérie est exclue. Parmi les composés étudiés ici, les composés γ et δ-acétyléniques sont, à notre connaissance, nouveaux : iodure de triméthyl-

---

(1) Mme A. de Grandchamp-Chaudun et M. Th. Moreau, *Comptes rendus*, 223, 1951, p. 1222.

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(1) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 80, 186, 1578; 233, 1951, p. 530; 235, 1952, p. 1230.

ammonium-1 pentyne-4 (I), F 224,5-225°,5; hexyne-4 (II), F 141-142°; heptyne-4 (III), F 181-182°; octyne-4 (IV), F 151°; hexyne-5 (V), F 162-163°; heptyne-5 (VI), F 144° et octyne-5 (VII), F 156-157°. Ces composés ont été préparés par iodométhylation des amines tertiaires correspondantes dont la synthèse a été faite récemment par nous ([2]). Les composés ω-éthyléniques (VIII) ([3]), (IX) ([4]) et (X) ([5]) sont déjà connus.

Nous ne considérerons ici que les activités parasympathomimétiques. Pour les composés γ et δ-acétyléniques et ω-éthyléniques, l'activité maximum est chaque fois présentée par le terme dont la chaîne hydrocarbonée se rapproche le plus de la longueur de cinq atomes [*Cf.* Règle de Ing. ([6])] (tableau I, *a.*).

TABLEAU I.

Activités parasympathomimétiques (block cardiaque chez le Chien).

	$R—C\equiv C(CH_2)_nN(CH_3)_3I$.					$H_2C=CH(CH_2)_nN(CH_3)_3I$.			
	R.	*n.*	*a.*	*b.*		*n.*	*a.*	*b.*	*c.*
I.....	H	3	1	3–5	VIII..	2	0,2	0,6	0,7
II....	CH_3	3	≦0,1 (*)	> 1	IX...	3	0,2–0,4	0,6	0,3
V....	H	4	0,5–1	>10	X....	4	<0,1 (*)	≧1 (?)	0,1

Seuls les composés à activité mesurable sont représentés dans ce tableau : *a.* Activité par rapport à l'acétylcholine (=1); *b.* Par rapport au dérivé saturé correspondant (=1); *c.* Par rapport au dérivé acétylénique correspondant (=1).

TABLEAU II.

Comparaison entre les isomères α, β, γ et δ acétyléniques et les termes saturés correspondants (activité parasympathomimétique de l'isomère α-acétylénique = 1).

Longueur de chaîne.	Isomères acétyléniques. α.	β.	γ.	δ.	Composé saturé correspondant.
C_4.................	1	0,1–0,2	–	–	≧0,1 –0,2
C_5.................	1	0,2	0,1–0,2	–	0,05–0,1
C_6.................	1	0,2–0,4 (*)	0,1–0,2 (*)	≦1	→ 0 (*)
C_7.................	1	→ 0	→ 0	→ 0	→ 0
C_8.................	1	→ 0	→ 0	→ 0	→ 0

(*) Effets d'appréciation malaisée.

De même pour les trois dérivés acétyléniques ayant une activité mesurable [(I), (II), (V)], l'influence favorable de la triple liaison est, encore une

([2]) MARSZAK, EPSZTEIN et OLOMUCKI, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1409.
([3]) HOROWITZ et GEISSMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1518.
([4]) KHARASCH et FUCHS, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 359.
([5]) MERLING, *Lieb. Ann.*, 264, 1891, p. 342.
([6]) ING. *Sciences*, 109, 1949, p. 364.

fois, très manifeste (tableau I, *b*); on remarquera que cette influence peut être exercée, qu'il s'agisse d'un acétylénique vrai ou disubstitué. Les comparaisons expérimentales directes entre les isomères α, β, γ et δ-acétyléniques (tableau II) ont montré que la position α est la plus favorable dans tous les cas; elle est la seule qui soit capable d'exercer une influence incontestable dans le cas des termes en C_7 et C_8; vient ensuite la position δ qui confère une activité très intense au terme en C_6, puis les positions β et γ dont les influences, assez voisines, sont nettement moins favorables que celles des positions précédentes. Pour les dérivés ω éthyléniques, l'influence de la double liaison est nettement défavorable pour les termes en C_4 et C_5, légèrement favorable, peut-être, pour le terme en C_6, bien que dans ce dernier cas, l'effet soit d'appréciation malaisée. Dans tous les cas, les dérivés éthyléniques sont beaucoup moins actifs que les dérivés acétyléniques correspondants (tableau I, *c*), et ceci d'autant plus que la liaison multiple est plus éloignée de la fonction $-N(CH_3)_3I$. Parmi ces résultats, les plus importants nous semblent être :

1° Le contraste qui existe entre les dérivés acétyléniques et éthyléniques dans des cas où l'isomérie *cis-trans* n'intervient pas pour ces derniers. Il convient donc de rechercher le ou les principaux facteurs qui expliqueraient l'influence favorable de la triple liaison sur les activités parasympathomimétiques, parmi ceux qui ne lui sont pas communs avec la double liaison.

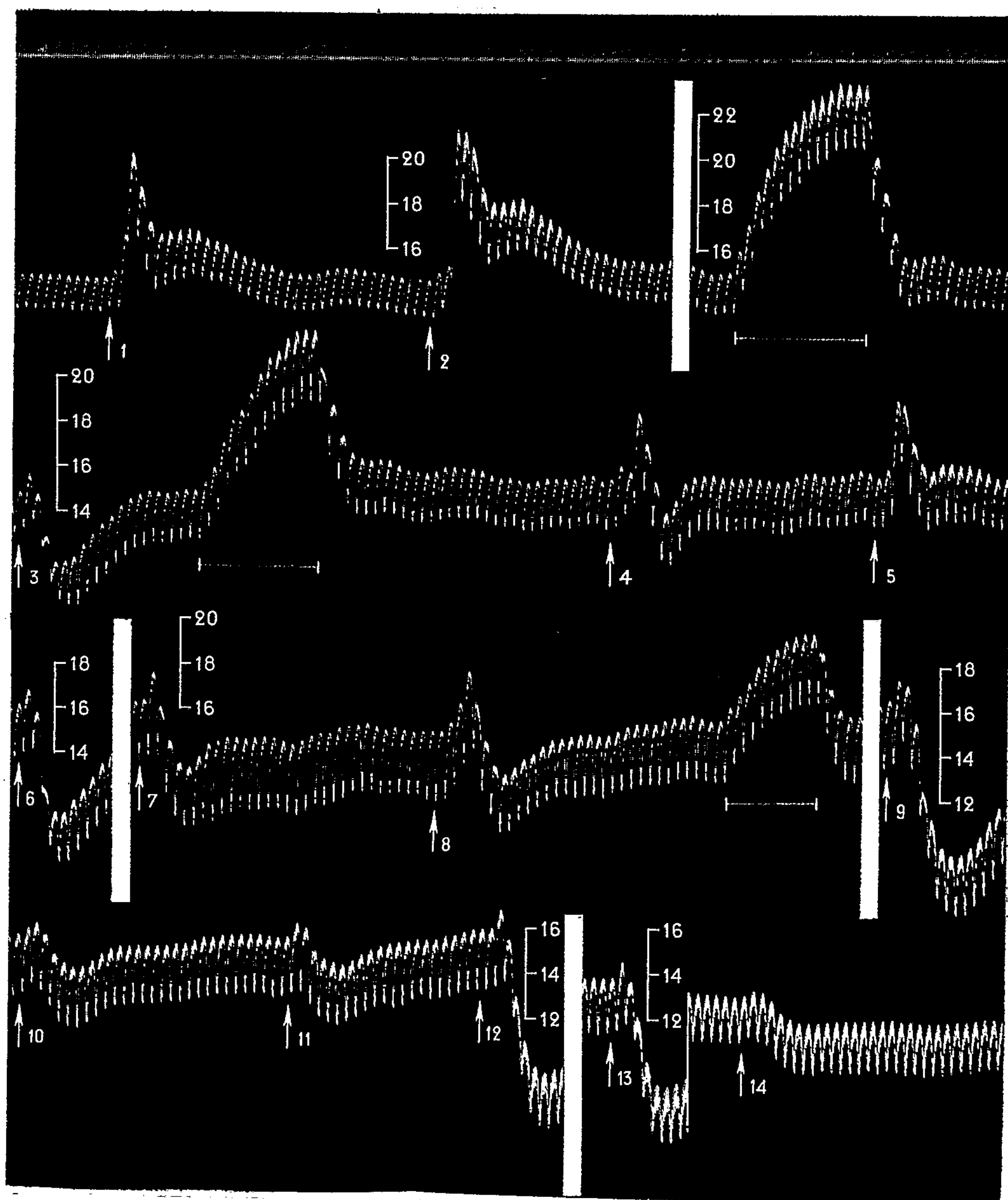
2° La haute activité du composé δ-acétylénique en C_6 (V). On est tenté de se demander si ce fait ne peut pas s'expliquer par la possibilité de rapprochement dans l'espace, d'atomes ou de parties de molécules qui, dans le cas de la série α, se trouvent directement liés.

PHARMACOLOGIE. — *Sur l'inversion par la quinine de l'action hypertensive de l'adrénaline.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Bien que la quinine ait été employée avec succès dans le traitement de cette sympathose qu'est la maladie de Basedow, bien que, sur les organes isolés, son action sympathicolytique soit aujourd'hui incontestée, bien qu'enfin elle supprime l'action vasocontrictive de l'adrénaline sur le rein *in situ*, les pharmacologistes qui l'ont récemment étudiée, en particulier E. P. Hiatt (1950), n'ont pu obtenir, par son administration chez le Chien, une véritable inversion de l'hypertension adrénalinique.

Nos recherches demeurées jusqu'alors inédites nous avaient pourtant révélé que, si l'on adopte des conditions expérimentales appropriées, il n'est pas plus difficile d'obtenir cette inversion avec la quinine, et d'ailleurs avec les autres alcaloïdes de ce groupe, qu'avec l'hydrocinchonidine dont, dès 1938, nous avons fait connaître l'activité sympathicolytique majeure. Le tracé qu'on trouve ici en apporte la preuve.

Au début de l'expérience, la pression carotidienne passa de 146 à 201 (hypertension de 55 mm), 166 et 168 après injection de 0,006 mg d'adrénaline, de 146 à 213 (hypertension : 67 mm), 181 et 183 après injection de 0,010 mg d'adrénaline, de 149 à 234 (hypertension : 67 mm) après



Expérience du 22 janvier 1940. — Chienne de 10 kg anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg) bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en seconde; 2e, 3e, 4e et 5e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 1, 4, 7, 10 et 14, 0,006 mg; en 2, 5, 8 et 11, 0,010 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst; en 3, 25 mg; en 6, 50 mg; en 9, 100 mg; en 12, 100 mg; enfin en 13, 100 mg de bichlorhydrate de quinine purissime préparé pour nous par les Laboratoires Hoffmann La Roche. (Tracés réduits de 40 %.)

occlusion carotidienne. Après administration de 2,5 mg de bichlorhydrate de quinine par kilogramme, cette même pression alla de 155 à 186 et 141 (hypotension : 14 mm) après injection de 0,006 mg d'adrénaline, de 157 à 191 (hypertension : 34 mm) 160 et 164 après injection de 0,010 mg d'adrénaline, de 149 à 211 (hypertension : 62 mm) après occlusion carotidienne. Quand l'animal eut reçu une nouvelle administration de quinine, celle-ci de 5 mg/kg, la tension carotidienne s'achemina de 163 à 176, puis à 133 (hypotension : 30 mm) après injection de 0,006 mg d'adrénaline, de 150 à 177, puis à 131 (hypotension 19 mm) après injection de 0,010 mg d'adrénaline, de 156 à 195 (hypertension : 39 mm) après occlusion carotidienne. A la suite d'une troisième administration de quinine, celle-ci de 10 mg/kg, cette toujours même tension varia de 156 à 160, puis à 142 (hypotension : 14 mm) après injection de 0,006 mg d'adrénaline, de 156 à 161, puis à 144 (hypotension : 12 mm) après injection de 0,010 mg d'adrénaline. Enfin, après une 4[e] et une 5[e] administrations de quinine, l'une et l'autre de 10 mg/kg, le manomètre, à la suite de l'injection de 0,006 mg d'adrénaline, ne s'éleva que de 130 à 132 puis s'abaissa presque aussitôt à 118 (hypotension : 12 mm).

Ainsi donc, après l'administration de 2,5 mg de quinine par kilogramme, on a obtenu un début d'inversion pour la dose de 0,006 mg, mais seulement une réduction de l'hypertension adrénalinique pour celle de 0,010 mg. Quand l'animal eut reçu ensuite 5 mg de quinine par kilogramme, les deux doses d'adrénaline ont été inversées, cependant que l'hypertension provoquée par l'occlusion carotidienne était fortement réduite, mais non totalement supprimée. En augmentant encore la dose de quinine, l'hypotension produite alors par l'adrénaline n'a pas été augmentée, mais l'hypertension initiale qui la précédait s'est réduite de plus en plus jusqu'à disparaître finalement.

MICROBIOLOGIE. — *Recherches sur l'origine des organismes du type de la péripneumonie trouvés dans les organes génitaux de la Femme*. Note (*) de M. **Raymond Minck**, présentée par M. Robert Courrier.

Depuis la mise en évidence par Dienes en 1940 ([1]) d'organismes du type de la péripneumonie (péripneumonia-like organisms ou, par abréviation, P. P. L. O. des Anglo-Saxons, organismes L des auteurs français), de nombreux travaux tant à l'étranger qu'en France ([2]) ont montré la fréquence de ces microorganismes dans le tractus génital de femmes atteintes ou

(*) Séance du 5 janvier 1953.

([1]) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 44, 1940, p. 468.

([2]) *Voir*, en particulier, Harkness, *non gonococcal uretritis*, 1950, Livingstone, Edimbourg; Durel et coll., *Presse Med.*, 51, 1951, p. 789.

non d'affections gynécologiques. Nous avons nous-même confirmé ces faits dans une Note récente ([3]). Tous les auteurs, sauf Tulasne et peut-être Dienes, estiment que les P. P. L. O. constituent une variété autonome de germes. Mais on sait que de nombreuses bactéries peuvent se transformer sous des actions diverses en formes L, qui, par leur aspect morphologique, la forme et la constitution tout à fait spéciales de leurs colonies, par leurs propriétés biologiques, semblent s'apparenter étroitement aux P. P. L. O. Pour Tulasne ([4]), les P. P. L. O. ne seraient, en réalité, que des bactéries « fixées » plus ou moins définitivement sous leur forme L.

L'observation d'un certain nombre de faits nouveaux que nous allons relater ici, semble donner des arguments intéressants en faveur de l'origine bactérienne de certains P. P. L. O. trouvés chez la femme.

Cinq souches de P. P. L. O. que nous avons isolées chez des femmes ont donné naissance, après ensemencement sur milieu semi-liquide additionné d'acide thioglycollique, à des bacilles à Gram positif, présentant les caractères des corynebactéries. Ces cultures sont toujours lentes à se former. En général, elles sont uniquement constituées par des corynebactéries, mais, parfois, on obtient une culture mixte constituée par un mélange de P. P. L. O. et de bacilles sans qu'il soit possible d'isoler et de cultiver séparément les deux formes; il semble alors s'établir un véritable équilibre entre le bacille et le P. P. L. O., le premier cultivant plus abondamment sur milieu liquide alors que le second prédomine après ensemencement sur milieu solide. Ces observations rappellent le phénomène décrit par Klieneberger-Nobel ([5]) chez *Streptobacillus moniliformis*.

Nous avons, bien entendu, cherché à écarter toute cause d'erreur par contamination accidentelle des cultures de P. P. L. O. C'est ainsi que nous n'avons tenu compte que des résultats obtenus avec des souches de P.P.L.O. repiquées plusieurs fois, pour éliminer des bactéries présentes en état de vie latente. Nous avons aussi étudié comparativement les P. P. L. O. et les corynebactéries. Dans une Note précédente ([6]), nous avons, en effet, montré que les propriétés biochimiques et antigéniques des formes L et des bacilles qui leur ont donné naissance sont, à quelques détails près, analogues. Nous avons pu mettre en évidence des propriétés fermentatives identiques chez les corynebactéries et chez les P. P. L. O. L'étude de la structure antigénique, pratiquée pour des raisons de commodité au moyen de réactions d'absorption spécifique, a révélé une similitude de constitution générale des deux organismes. Enfin, l'examen cytologique au

---

([3]) Minck et Gandar, *Société de gynécologie de Strasbourg*, 1952 (sous presse).
([4]) *Rev. d'Imm.*, 15, 1951, p. 223.
([5]) *Bact. Rev.*, 15, 1951, p. 77.
([6]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 764.

microscope à contraste de phase nous a permis de voir la transformation des bacilles en formes L en l'absence de tout antibiotique et dans un cas la transformation inverse de formes L en bacilles. D'autres recherches nous ont montré que cette corynebactérie est un saprophyte fréquent de l'appareil génital de la femme (7).

Il semble donc bien qu'un certain nombre des P. P. L. O. ou organismes L, identifiés dans les organes génitaux de la femme et généralement considérés comme des microorganismes autonomes, soient, en réalité, le résultat de la transformation L de bactéries dans l'organisme. Nous ne pouvons pas, bien entendu, généraliser cette notion en affirmant que tous les P. P. L. O. sont des bactéries sous leur forme L, mais nous pouvons déjà penser, en toute vraisemblance, que certains germes, en particulier ces corynebactéries saprophytes des organes génitaux féminins, peuvent, dans certaines conditions restant à préciser, se transformer *in vivo* en formes L. Ces faits pourraient, en partie, expliquer la fréquence, reconnue par tous les auteurs, des P. P. L. O. chez la femme, en l'absence de toute affection gynécologique.

MÉDECINE. — *Procédé de vectocardiographie azimutale directe.* Note (*) de M. **Renaud Koechlin** (1), présentée par M. Louis Bazy.

Posons les dérivations verticale *a*VF classique et précordiales à l'horizontal de V2, 4e espace intercostal parasternal. Enregistrons un vectogramme horizontal et la série des vectogrammes verticaux d'exploration azimutale directe. L'unicité de la manifestation et la validité pratique de la vectocardiographie sont révélées par les perspectives des tracés qui sont conformes à l'ordre de succession des précordiales.

Quelques cardiologues et biologistes contestent la validité du concept vectoriel utilisé en électrocardiologie, lorsque les potentiels sont enregistrés avec des électrodes cutanées précordiales.

Nous partons de l'hypothèse suivante : si le concept vectoriel est valable à l'échelle des besoins de la médecine, l'unicité d'une force électromotrice cardiaque globale, approximativement centrée, devrait se traduire par des effets progressifs de la perspective sur une série de vectogrammes qui se succèdent angulairement dans l'ordre des précordiales.

Deux vectogrammes horizontaux classiques sont enregistrés avec des unipolaires thoraciques à la hauteur du centre électrique apparent, l'un

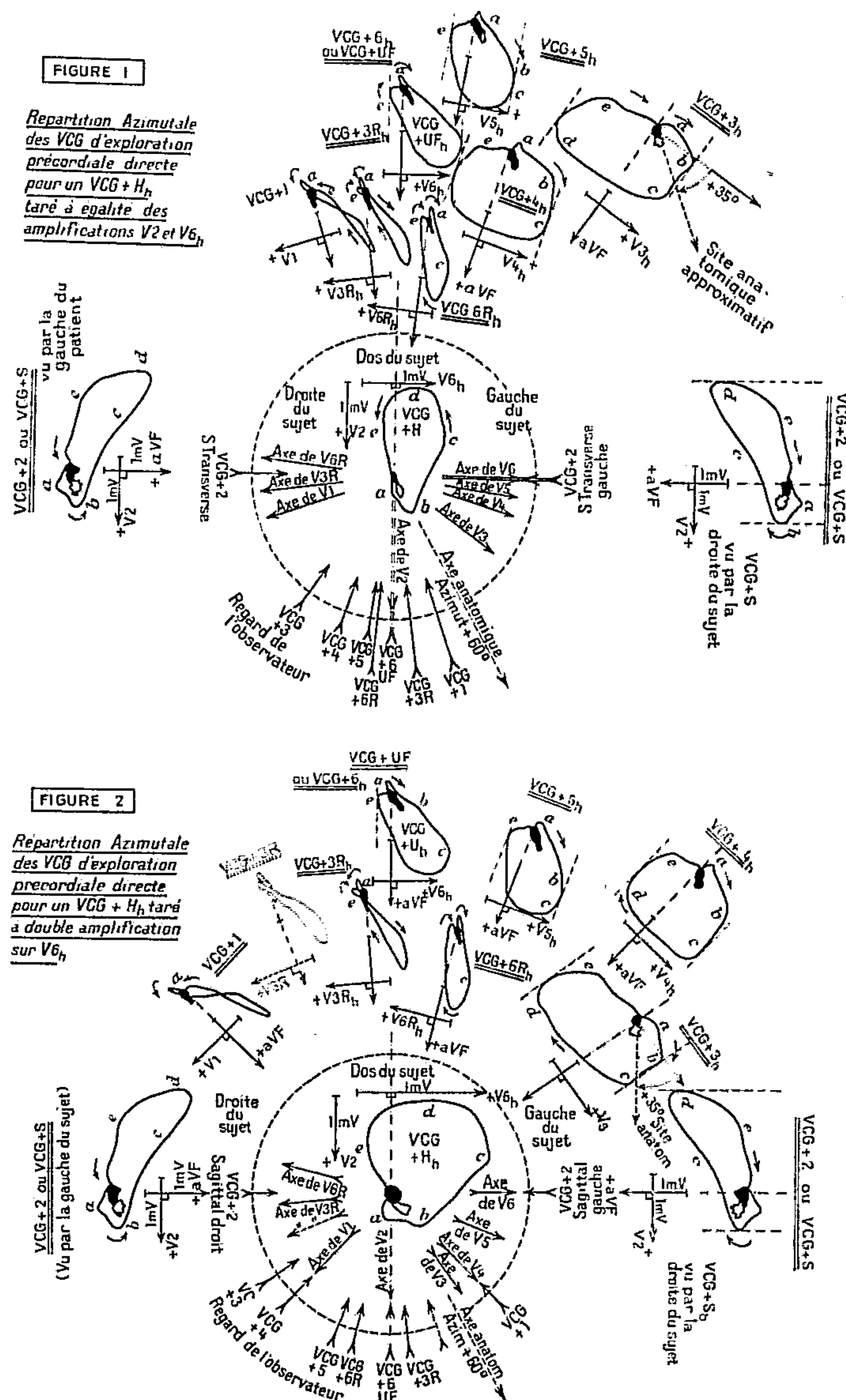
---

(7) *Voir* aussi N. Laughton, *J. of Hyg.*, 48, 1950, p. 346.

(*) Séance du 5 janvier 1953.

(1) Travail expérimental effectué dans le Service du Docteur Pierre Laubry, à la Clinique Médicale de la Société Nationale des Chemins de Fer, Région Sud-Ouest.

avec tarages égaux, l'autre avec amplification doublée sur la composante transversale. Une série de « vectogrammes d'exploration azimutale directe »



est obtenue en composant une dérivation verticale, *a*VF classique, successivement avec chacune des dérivations précordiales tarées à amplifications égales.

---

(2) Pour les emplacements des électrodes, *voir* A. Jouve, P. Buisson, Albouy, Velasque et G. Bergier, *La Vectocardiographie en clinique*, p. 68 et *fig.* 27 (Masson Paris, 1950).

Pour les systèmes classiques d'axes disposés en trièdre, *voir* R. Koechlin, *Archives des Maladies du Cœur*, n° 6, 1952, p. 533 à 558.

L'analyse des détails morphologiques des tracés permet de disposer les vectogrammes d'exploration azimutale en éventails autour des vectogrammes horizontaux. Indiquons trois exemples d'indices morphologiques qui sont indépendants des tarages appliqués aux composantes des vectogrammes d'exploration.

La morphologie de la boucle T spatiale confère souvent à son axe électrique des projections particulièrement cohérentes. Ainsi, dans la direction azimutale définie par la projection horizontale de la boucle T, on placera le vectogramme d'exploration sur lequel la projection de son axe électrique passe par la verticale (ici le VCG + 1). Un deuxième indice est l'orientation du segment efférent de la boucle QRS; dans l'azimut de sa projection horizontale, on placera le vectogramme d'exploration qui présente un segment efférent passant sensiblement par la verticale (ici le VCG + 5). Un troisième indice est le rapport entre les maxima des amplitudes positive et négative, d'une part pour le complexe QRS, d'autre part pour l'onde T et aussi, en principe, pour l'onde P.

L'évolution morphologique des tracés révèle des effets progressifs et concordants de la perspective, dans l'ordre de succession angulaire des axes des dérivations autour du centre électrique apparent. Cette répartition azimutale progressive aide à imaginer la courbe dans l'espace.

Le tarage des composantes du vectogramme horizontal conditionne le déploiement de l'éventail des axes de perspective. Il permet de faire coïncider approximativement ces derniers avec les orientations des dérivations précordiales considérées par rapport au thorax. Des écarts angulaires ont été observés sur l'hémi-thorax droit. La coïncidence paraît suffisante pour justifier l'analyse topologique combinée avec la radiologie.

En conclusion, le caractère progressif et concordant des effets de la perspective, considérés dans leur ensemble, confirmerait l'unicité du phénomène enregistré. Lorsque l'on peut enregistrer des électrocardiogrammes de morphologies symétriques, de part et d'autre du thorax, le centre électrique est apparent et l'emploi de la vectocardiographie serait valable à l'échelle des approximations admissibles en clinique. Des exceptions peuvent correspondre à des cas pathologiques particuliers. L'interprétation vectorielle des tracés présente donc un intérêt certain pour la conduite des enregistrements et la lecture, notamment topologique des tracés.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 22 décembre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Yves Raoul*, M[lle] *Noellie Le Boulch*, MM. *Jean Chopin*, *Paul Meunier* et M[me] *Andrée Guérillot-Vinet*, Présence dans les huiles de foies de poissons d'un nouveau composé antirachitique et de son précurseur :

Page 1705, 17[e] ligne, *au lieu de* alcoolisation, *lire* alcalinisation.

Note présentée le même jour, de M[lles] *Denise Billet* et *Christiane Marnay*, Analogues structuraux de la chloromycétine. VI. Action bactériostatique de bases de Schiff apparentées au chloramphénicol :

Page 1707, tableau I, dernière ligne, *au lieu de* acide *p*-nitrobenzoïque, *lire* aldéhyde *p*-nitrobenzoïque.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1952.

Cours de la Faculté des sciences de Paris. *Cours de mathématiques générales* (*Analyse et géométrie*), par RENÉ GARNIER. T. III. *Intégrales simples, multiples et curvilignes.* Deuxième édition revue et corrigée. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25 cm.

Encyclopédie biogéographique et écologique. VIII. *Faune des nids et des terriers en Basse Côte d'Ivoire*, par C. DELAMARE-DEBOUTTEVILLE et R. PAULAN (Présenté par M. Fage). IX. *Le tapis végétal dans ses rapports avec les phénomènes actuels de surface en Basse-Provence* (*de Cassis à Bandol*), par GEORGES KHUNHOLTZ-LORDAT. (Présenté par M. R. Heim). Paris, Paul Lechevalier, 1952; 2 vol. 25 cm.

Le cent-cinquantième anniversaire de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale et les problèmes actuels de l'économie française, 1801-1951 ; 1 vol. 18 cm.

Société médicale de Vals. *Le diabète et les eaux de Vals.* Plaquette éditée à l'occasion des journées du diabète Vals 14-18 septembre 1952 par les soins de la Société générale des eaux minérales de Vals Saint-Jean. Aubenas, Imprimerie Habauzit, 1952 ; 1 fasc. 25 cm.

Id. — *Journées du diabète Vals-les-Bains* 14-18 *septembre* 1952. *Rapports.* Aubenas, Imprimerie Habauzit, 1952 ; 1 vol. 25 cm.

Development of international cooperation in science. A symposium held in conjunction with the Third Annual Meeting of the executive Board international council of scientific Unions October 18, 1951. Washington, National Academy of Sciences. National research council, 1952 ; 1 fasc. 25,5 cm.

Commissie voor hydrologisch onderzœk T. N. O. *Verslagen technische bijeenkomsten* 1-6, *with summaries in english*, avec des résumés en français. S'Gravenhage, Versl. techn. Bijeenk. 1-6, 1952 ; 1 vol. 24 cm.

L'Université de Paris. Le Palais de la Découverte présente une exposition *Léonard de Vinci, homme de science*, 1452-1519. Paris, 1952-1953 ; 1 fasc. 21 cm.

De Thalès à Davis. Le relief et la sculpture de la Terre (auteurs, textes, doctrines, ambiances). T. IV. *La fin du XVIII*e *siècle.* I. *Soulaire et son secret. Un conflit entre l'actualisme et le créationisme. Le temps géomorphologique*, par L. Aufrère. Ouvrage publié avec le concours du Centre national de la recherche scientifique. Paris, Hermann, 1952 ; 1 vol. 28 cm.

Tablet Making, by Arthur Little and K. A. Mitchell. Liverpool, The Northern publishing, 1951 ; 1 vol. 22 cm.

Encyclopédie mycologique. XX. *Les agaricales.* T. II. *Russulacées, Hygrophoracées, Gomphidiacées, Paxillacées, Bolétacées*, par P. Konrad et A. Maublanc. Paris, Paul Lechevalier, 1952 ; 1 fasc. 25,5 cm (présenté par M. R. Heim).

Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire. N° 18. *Mélanges botaniques*, par Théodore Monod et R. Schnell. Dakar, Institut français d'Afrique noire, 1952 ; 1 vol. 28,5 cm.

Œuvres complètes, par Élie Cartan, publiées avec le concours du Centre national de la recherche scientifique. Partie I. Vol. I et II. Paris, Gauthier-Villars, 1952 ; 2 vol. 25,5 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 JANVIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès, survenu à Zurich, de M. **Paul Niggli**, Correspondant pour la Section de Minéralogie.

Une notice nécrologique sera publiée prochainement.

ANALYSE DIMENSIONNELLE. — *Observations au sujet de la Note de M. Maurice Berger (Dimensions et unités)* (¹), par M. **Georges Darrieus**.

La référence qui fait l'objet du renvoi (²) (G. Darrieus, *Systèmes d'unités*) ne peut être que l'effet d'une méprise, car le document cité ne contient rien qui ressemble à l'assertion du texte.

Il est d'ailleurs à remarquer qu'il existe une infinité de systèmes d'unités conduisant à des exposants entiers pour les équations de dimension en L. M. T., et que cette recherche de réduction aux trois seules grandeurs de la mécanique est depuis longtemps abandonnée. La solution particulière retenue par M. Berger n'a d'autre justification qu'un rapprochement purement formel et sans signification absolue, entre les « déplacements » géométrique et électrique, comme entre la tension électrique et la contrainte (« tension ») mécanique. Deux autres solutions plus intéressantes, d'ailleurs connues depuis longtemps, consistant à faire correspondre la force et la vitesse à la force électromotrice et au courant ou réciproquement, ont au moins l'avantage de souligner des analogies classiques et familières au point de vue énergétique, qui présentent un regain d'intérêt dans la théorie moderne des réseaux et de leurs transformations, ainsi que dans celle des modèles associés. (Dualité entre la charge électrique et le flux d'induction magnétique, comme entre les variables généralisées et leurs moments conjugués en mécanique analytique.)

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 872.

MORPHOGÉNÈSE VÉGÉTALE. — *Études expérimentales sur la spécificité des Hyménomycètes. Les rapports de parenté entre* Armillariella mellea *et* Clitocybe tabescens. Note de M. **Roger Heim** et Mme **Micheline Jacques-Félix**.

Nous avons observé (1) dans de nombreux essais culturaux entrepris sur milieux nutritifs très divers à partir d'une forme européenne (*A*) et d'une forme tropicale-africaine *elegans* Heim (*a*) d'*Armillariella mellea*, et d'autre part du *Clitocybe tabescens* provenant de France (*C*), que les croissances de ces trois Champignons au laboratoire ne permettaient pas de rapprocher l'un de l'autre les deux Armillaires plus que le Clitocybe de la forme tropicale de ceux-ci. L'action de la température et l'observation de la luminescence vont nous autoriser à une conclusion plus solide.

Pour le Clitocybe *C*, le développement mycélien est aussi favorable à 24, 27 et 32° C. Par contre, pour les deux Armillaires, *A* et *a*, boréal et tropical, c'est au voisinage de 24° que la croissance mycélienne et rhizomorphique est la meilleure. Le comportement des formes boréale et tropicale de l'Armillaire reste le même dans une première phase de croissance quelle que soit la température, dont l'optimum se place vers 22-25°, celle de 40° étant mortelle pour l'une comme pour l'autre, tandis qu'à 32° le développement se montre fort mauvais durant les trois premières semaines; il se maintiendra définitivement ainsi pour *A* : rhizomorphes absents, mycélium pauvre; au contraire, après six semaines de culture à 32° l'*Armillaire du Cameroun a commencé à s'adapter à cette température élevée* : le développement mycélien croît, les courts rhizomorphes intramatriciels apparaissent. Ces constatations semblent appuyer la remarque de Steyaert, formulée à la suite d'observations de Rhoads (1945), selon quoi l'Armillaire, dans les plantations tropicales, serait favorisé par un couvert dense, « sous recrû forestier ou sous plantation adulte fermée ». D'autre part, elles expliqueraient pourquoi, en Europe, le Clitocybe ne produit pas autant de rhizomorphes que les formes d'*Armillariella* : c'est que son optimum thermique de végétation est nettement supérieur à celui des autres. Les carpophores du Clitocybe sont surtout répandus dans les régions tempérées qui ne correspondent pas à ses meilleures possibilités de vie végétative, ni d'action parasitaire, mais aux conditions les plus favorables à sa fructification, alors que sous les tropiques, soumis à une température plus élevée il voit se développer son agressivité traduite par le développement de son réseau rhizomorphique (sur jeunes plants de Quinquina en Haute-Guinée, sur *Citrus nobilis*, Bananier, Goyavier, *Casuarina*, Eucalyptus, etc., aux États-Unis d'Amérique). La forme

(1) R. Heim et Micheline Jacques-Félix, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 167.

tropicale *elegans* de l'Armillaire, par contre, de même que d'autres espèces distinguées du type *mellea* dans les régions chaudes (*Arm. fuscipes* Petch) ne produiront guère de rhizomorphes dans des climats où leurs manifestations parasitaires ne semblent se déclencher que lorsque les conditions écologiques locales deviennent favorables, c'est-à-dire sous couvert et en présence de cultures plus ou moins intensives, non pas en forêt primitive ni en terrain découvert.

Si l'on compare les colonies artificielles, sur mêmes milieux, faites à 24° pour les Armillaires et à 27° pour le Clitocybe, les aspects apparus se ressemblent mieux. Ainsi, sur milieu de Sabouraud maltosé, *A* se rapproche de *C* par ses particularités mycéliennes, les trois sortes de cultures s'apparentent nettement par leur exopigment et l'absence de rhizomorphes.

Il n'est pas douteux, enfin, que le milieu nutritif exerce une influence considérable sur l'aspect, la vitesse de croissance, la luxuriance des développements mycélien et rhizomorphique, mais la température d'une part, la vigueur et l'importance de l'ensemençat d'autre part, agissent également. Le comportement en anaérobiose des deux espèces, *mellea* et *tabescens*, est pratiquement le même; d'une façon plus générale, l'amplitude des variations interspécifiques ne dépasse pas celle des mutations intraspécifiques. On peut répondre que le critère tiré de l'aspect et de la couleur des prolongements aériens des rhizomorphes reste l'essentielle distinction : plus courts, à extrémité plus émoussée, plus clairs et non brun rouge chez le Clitocybe. Mais ni l'aptitude des rhizomorphes à former du mycélium en aérobiose, ni surtout le caractère de la bioluminescence ne constituent des arguments favorables à la thèse d'une distinction spécifique rigoureuse : les auteurs prétendent que l'Armillaire n'offre une luminescence que dans les jeunes rhizomorphes aériens, et qu'elle n'y paraît qu'inconstamment, que le Clitocybe ne la montre *jamais*; mais l'on sait encore, quoique ces indications aient été suspectées, que des mycéliums distinctement luminescents sur le bois, transférés en culture artificielle auraient exceptionnellement produit non pas l'Armillaire, mais le Clitocybe, et que les repiquages de telles cultures ne donnaient plus de noctilucence. (On connaît encore les cas du *Panellus stipticus* et du *Mycena rorida* dont les formes respectivement nord-américaine et malaise sont luminescentes alors que celles d'Europe ne le sont pas.) Or, nos propres observations viennent contredire les affirmations des auteurs : *nos cultures de* Clitocybe tabescens *sont vivement luminescentes dans leurs coussinets duveteux mycéliens et superficiels, exactement comme ceux* d'Armillariella *tropical* (elegans), à noctilucence plus brillante encore, également visible comme on sait, mais moins nette, dans le type boréal *mellea*. Nous avons noté que la brillance, dans le cas de *a*, était particulièrement vive sur bouillon de pomme de terre glucosé, maltosé et lévulosé, moins avec lactose ou saccharose,

et que cette intensité, faible pour une concentration de sucre de 10 °/₀₀, nette à 20°/₀₀, très élevée à 40°/₀₀, augmente avec la concentration en glucide. Avec *C*, c'est le lévulose qui se montre le plus favorable et le saccharose le moins.

Pour conclure de cette diversité de résultats, l'étude culturale des trois formes a révélé entre celles-ci plus de ressemblances que de dissemblances et, en tout cas, elle ne nous autorise pas, ainsi que l'a prétendu Rhoads, à séparer spécifiquement et rigoureusement les formes *mellea* de celles de *tabescens*, dont l'ensemble des unes et des autres équivaut à une stirpe, ni surtout à entériner la distinction de ces formes entre deux genres différents, *Armillariella* et *Clitocybe*. Au sein de cet ensemble spécifique, le *Clitocybe mellea* (Vahl) Ricken ne garde qu'une valeur d'ordre embryologique liée à un dispositif anatomique dû à un décalage, un retard dans l'épanouissement ontogénétique, exactement comme l'un de nous (H.) l'a établi dans deux cas précis : celui des Lactario-Russulés tropicaux à anneau double d'origine pseudo-angiocarpique (Russules des groupes *annulata* et *radicans*) parfois à peine séparables d'espèces ou de formes exannulées, celui des *Termitomyces* où il a discuté longuement de la valeur instable, anatomiquement sans importance, taxinomiquement toute secondaire, des voiles général, partiel et marginal [c'est probablement encore ce qui se produit avec les *Boletus* (*Ixocomus*) *granulatus*, exannulé, et *luteus*, annulé].

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action des solutions de chloral sur le chondriome des méristèmes végétaux.* Note de MM. **Pierre Dangeard** et **Henri Parriaud**.

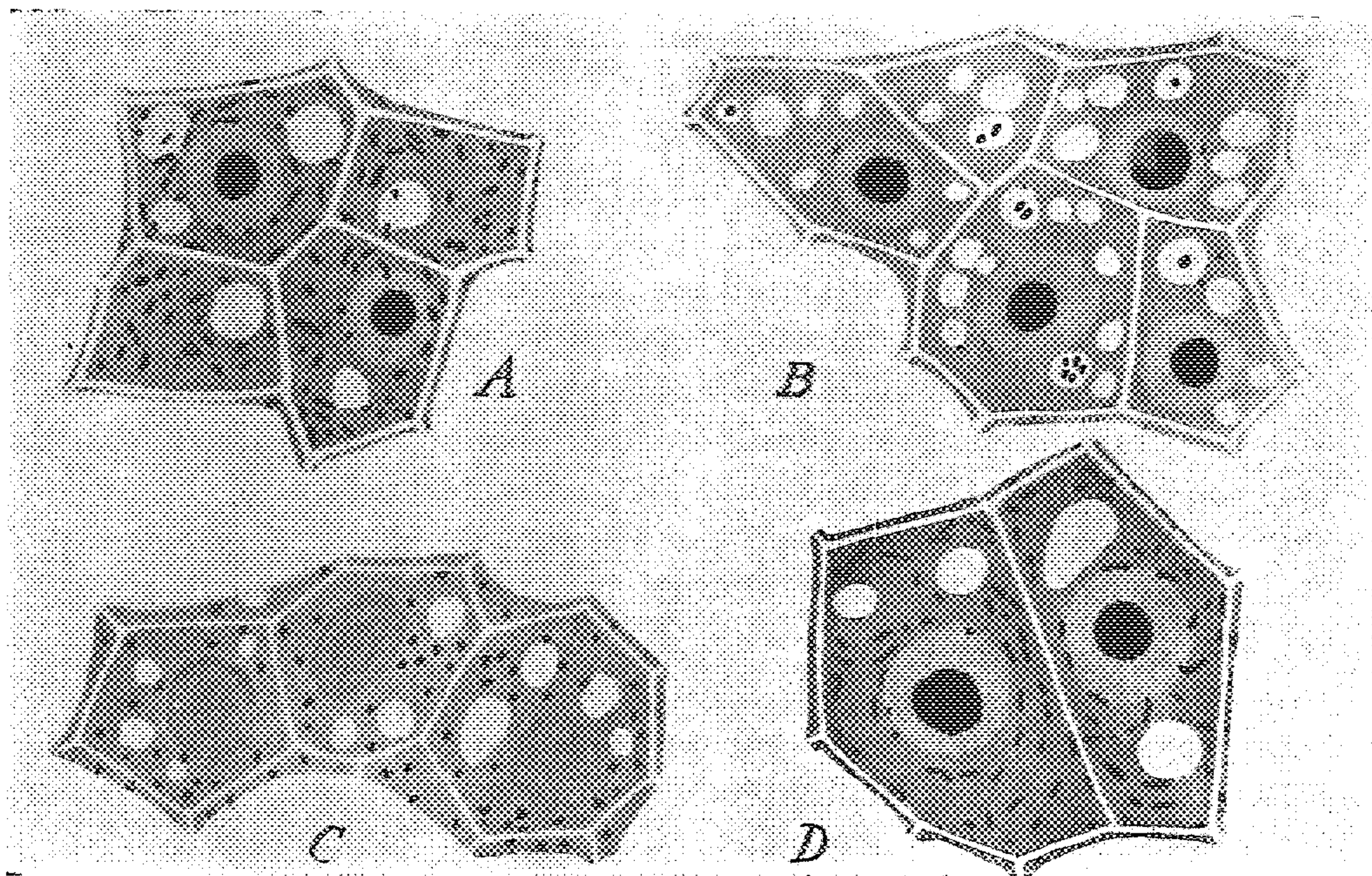
Dans le but d'étudier l'action des solutions de chloral sur les cellules végétales nous avons traité des radicules de *Cucurbita maxima*, ainsi que des racines d'*Allium Cepa* en les immergeant entièrement, sans les séparer du reste de la plante, dans une solution d'hydrate de chloral à 1 % dans l'eau distillée pendant des temps variables. Après ce traitement, le retour dans l'eau ordinaire permet de noter, après quelques jours, soit la nécrose, soit la reprise du développement radiculaire et la formation de radicelles (cas du Potiron). Cette dernière plante, la moins résistante des deux, supporte, sans nécrose, des traitements qui dépassent 3 h; l'Oignon peut supporter 4 h.

Dans chaque lot, des racines sont fixées au mélange de Regaud, sitôt après traitement, d'autres après plusieurs heures.

Les coupes colorées par l'hématoxyline ferrique montrent que le chondriome normalement formé de mitochondries ponctiformes chez l'Oignon, et de courts bâtonnets chez le Potiron, gonfle légèrement puis s'estompe

et finit par disparaître complètement dans la plupart des cellules des méristèmes.

Après un traitement de 2 à 3 h, donc dans des limites permettant la survie des radicules, il ne reste dans le cytoplasme que des précipités vacuolaires préexistants. Dans le cytoplasme des cellules un peu plus âgées se forment de nombreuses petites vacuoles.



Cucurbita maxima : A, racine témoin. Regaud, hématoxyline. — B, traitement 3 h par le chloral à 1 %. Regaud, hématoxyline. — C, traitement 3 h par le chloral à 1 %. Meves. — D, traitement 3 h par le chloral à 1 %. Regaud après 24 h, hématoxyline. (G : 2200 environ.)

D'autres racines, traitées de la même manière et fixées après une attente de 2 à 4 h dans l'eau ordinaire, montrent une récupération graduelle du chondriome. Celui-ci est d'abord flou, imprécis, puis formé de très petits amas de particules non fusionnées, ensuite il devient, au bout de 24 h, aussi net et abondant que dans les racines-témoins non traitées.

Notre étude a été complétée par l'utilisation d'un autre fixateur mitochondrial : le fixateur de Meves, modifié par Buvat (1). Cette fixation, qui comprend une postchromisation, permet non seulement de voir le chondriome, après fixation, mais aussi les gouttelettes de corps osmio-réducteurs, sans coloration. On peut suivre ainsi leur évolution au cours du traitement. Pour le chondriome, les coupes blanchies puis colorées à l'hématoxyline confirment les observations faites après fixation Regaud.

(1) *Ann. des Sc. Nat. Bot.*, 2e série, V et VI, p. 1244-1245.

Les corps osmio-réducteurs, probablement des lipides, sont pratiquement inexistants dans les méristèmes étudiés. Mais après traitement par le chloral et fixation Meves, les méristèmes du Potiron montrent de nombreux granules colorés en brun qui rappellent un peu le chondriome normal; 24 h plus tard, les grains ont disparu tandis que le chondriome s'est reformé. Dans les racines d'Oignon, ces grains sont beaucoup moins nombreux que les mitochondries; il n'y a donc pas, comme on serait tenté de le croire, transformation directe de chaque mitochondrie en une goutte osmio-réductrice, mais l'évolution inverse de ces deux systèmes figurés semble indiquer toutefois qu'une certaine partie de la substance qui constitue l'un, peut passer dans l'autre et inversement. Les mitochondries sont considérées comme formées principalement par des cénapses lipoprotidiques; par action du chloral l'équilibre est rompu, les lipides sont libérés et peuvent réduire l'acide osmique, tandis que les mitochondries perdent leur structure et se fondent dans le cytoplasme. Ce dernier libère lui aussi sans doute des lipides. C'est une lipophanérose ([2]).

En résumé, le chloral manifeste une action destructrice sur le chondriome végétal, fait déjà noté brièvement par Garrigues ([3]).

Nos observations confirment d'autre part celles de l'un de nous ([4]) quant aux possibilités de survie chez des cellules privées d'un chondriome morphologiquement caractérisé. Elles montrent également que de telles cellules peuvent reformer un chondriome normal à partir de ses constituants dissociés. L'utilisation d'un fixateur osmique permet d'établir l'existence d'un certain balancement entre la destruction du chondriome et l'apparition de granules osmio-réducteurs dans le cytoplasme cellulaire.

GÉOGRAPHIE BOTANIQUE. — *Sur la présence du* Cenchrus tribuloides *L. dans la zone littorale de la Corse orientale.* Note (*) de M. **René de Litardière**.

Parmi les plantes que M. T. Marchioni, de Vescovato, a recueillies durant l'année 1951 dans la Corse orientale et nous a adressées pour étude, nous avons reconnu une Graminée très intéressante à des titres divers, le *Cenchrus tribuloides* L. Elle provenait de la plage d'Alistro. Lors de notre dernier voyage en Corse (mai 1952), au cours du séjour que nous avons fait à Alistro, avec M. Marchioni, nous avons étudié tout spécialement la végé-

([2]) G. A. Nadson et M. N. Meisl, *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 82.

([3]) *Rev. de Cytol. et Cytophysiol. végét.*, **4**, 1940, p. 261-301.

([4]) P. Dangeard, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 697; *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 27; *Le Botaniste*, **35**, 1951, p. 35-82; P. Dangeard et P. de Puytorac, *Comptes rendus*, **228**, 1939, p. 1908.

(*) Séance du 12 janvier 1953.

tation de la zone littorale. Un peu au Nord de l'embouchure de la rivière, nous avons pu constater l'abondance de jeunes plantes de *Cenchrus* croissant dans les sables, en arrière de la partie nue de la plage, principalement parmi les *Cynodon Dactylon* (L.) Pers., *Cutandia maritima* (L.) Richter, *Vulpia membranacea* (L.) Link, *Parapholis incurva* (L.) C. E. Hubbard.

Le *Cenchrus tribuloides* est une espèce littorale américaine (Est et Sud des États-Unis, Mexique, Amérique Centrale, archipel des Bermudes et des Bahama, Antilles, Brésil) non encore signalée parmi les éléments adventices de la flore corse et de celle de tout l'archipel tyrrhénien. Il est naturalisé sur la côte de Toscane (Viareggio, marine de Massa) (1) et aux environs de Venise (2). En outre, il a été observé à l'état d'adventice fugace en quelques points d'Allemagne, de Suisse et en France, à Bédarieux.

A Alistro, comme sur les côtes italiennes, le *Cenchrus tribuloides* a trouvé, dans les sables, un milieu très favorable à sa croissance et sans doute à son extension; l'espèce, qui est annuelle, accomplit régulièrement son cycle évolutif complet. Bien que la plante soit abondante, actuellement son aire semble encore très limitée; nous l'avons recherchée en vain sur d'autres plages situées plus au Sud (au voisinage de l'embouchure de la Bravone et du Tavignano) et dont la végétation offre une grande similitude avec celle d'Alistro. L'existence du *Cenchrus tribuloides* dans une région quasi déserte, loin des agglomérations (3) et de tout port est, de prime abord, étonnante. L'origine de son introduction demeure encore incertaine. A ce sujet, il y a lieu d'envisager plusieurs hypothèses; elles nous paraissent presque aussi plausibles les unes que les autres. On peut tout d'abord penser que l'introduction de la plante est une conséquence de la présence à Alistro, durant la dernière guerre, de détachements de troupes des États-Unis qui y ont séjourné assez longtemps; il y avait là un camp d'aviation comportant un très nombreux personnel et beaucoup de matériel (4). Une autre origine n'est également pas invraisemblable. Comme nous

---

(1) *Cf.* Pickler, *Nuov. giorn. bot. ital.*, 2e série, 50, 1943, p. 148; Pellegrini, *Ibid.*, 54, 1947, p. 811. D'après Pellegrini, le *Cenchrus tribuloides* a été constaté pour la première fois en 1939 à Viareggio, aux alentours de la darse, où il a pu être introduit par la voie commerciale; il se serait vraisemblablement étendu à partir de là jusqu'à la plage de Massa, où il est abondant.

(2) *Cf.* d'Errico, *Nuov. giorn. bot. ital.*, 2e série, 56, 1950, p. 725-726. La plante a été observée en 1948 sur le littoral du Cavallino et de Sottomarina di Chioggia; l'auteur note que son extension est vraiment impressionnante.

(3) La plage où croît le *Cenchrus* se trouve à environ 900 m de la route nationale Saint-Florent-Bonifacio, où deux cafés-restaurants constituent tout le « hameau » d'Alistro, avec la gare abandonnée située à 150 m de là, puis le phare à 900 m au Nord-Ouest, sur une colline.

(4) D'après les renseignements que nous ont donnés M. Rotgès, Conservateur honoraire des Eaux et Forêts de la Corse, et M. Marchioni.

l'indiquions plus haut, le *Cenchrus tribuloides* existe sur le littoral toscan, où il a été observé pour la première fois en juillet 1939, par conséquent assez longtemps avant la venue des troupes américaines en Italie ([5]). Ce serait de la région de Viareggio qu'il aurait gagné la côte tyrrhénienne de la Corse, des épillets mûrs, avec leur involucre pourvu d'épines accrochantes, ayant pu être transportés soit par des oiseaux migrateurs ([6]), soit même par le flot. Nous noterons qu'en arrachant une jeune plante, nous avons trouvé une plume de duvet adhérente à la boule involucrale qui persiste à la base des racines; c'est là un fait qui pourrait militer en faveur de l'hypothèse du transport par les oiseaux. Il convient de remarquer également que les épillets de *Cenchrus* paraissent bien adaptés à la dissémination par le flot. L'épillet, entièrement caduc, se trouve protégé contre l'action nocive que peut avoir l'eau de mer par l'épais involucre qui l'enveloppe; de plus, la flottaison est certainement favorisée par l'air emprisonné à l'intérieur de l'involucre et également dans le feutrage assez dense de poils qui couvre une partie de cet involucre.

M. Robert Courrier s'exprime en ces termes :

M. André George m'a prié de déposer sur le bureau de l'Académie, pour la bibliothèque de l'Institut de France, ce livre intitulé : *Louis de Broglie, physicien et penseur.*

A l'occasion du 60e anniversaire de la naissance de l'illustre savant, ses disciples ont eu l'heureuse idée de lui offrir un témoignage d'admiration reconnaissante. Ils ont estimé que la publication d'un volume d'hommages représenterait « la meilleure forme et la plus durable » d'un tel geste.

L'invitation à contribuer au Recueil fut adressée aux Chercheurs, dont les travaux avaient eu quelque rapport avec ceux de M. de Broglie, à certains philosophes et écrivains, à des confrères et collègues, à des anciens élèves.

Les réponses vinrent nombreuses de tous les points du Monde, elles furent réparties en plusieurs sections : interprétation de la Mécanique ondulatoire, Mécanique ondulatoire proprement dite, applications de la Mécanique ondulatoire, théorie de la lumière et des particules élémentaires, Mémoires divers, articles biographiques.

Le livre se termine par une précieuse autobiographie scientifique de M. Louis de Broglie, suivie d'une bibliographie générale et complète dressée par l'auteur lui-même.

([5]) D'Errico pense que l'introduction de l'espèce sur le littoral vénitien est une conséquence du passage des troupes américaines.

([6]) Les oiseaux d'eau sont très abondants sur toute la côte orientale de l'île, riche en marais et en étangs; très vraisemblablement certains d'entre eux ne peuvent manquer de fréquenter le littoral toscan.

Un tel Ouvrage, où l'on trouve, en particulier, les plus grands noms de la Physique contemporaine, honore hautement notre Pays et notre Compagnie; et nous devons exprimer notre gratitude profonde à celui qui a suscité un tel empressement par le rayonnement de son génie.

M. **Roger Heim** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé : *Destruction et protection de la Nature*, dont il est l'auteur. Il remet également le premier fascicule d'une Collection nouvelle, intitulée : *Cryptogamia*, relatif aux *Muscinées*, rédigé par Mme S. Jovet-Ast, et dont il a écrit la *Préface*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Roger Heim** : Encyclopédie mycologique. XXII. *Les Champignons*, par Fernand Moreau, Tome I.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie des sciences, belles-lettres et arts de Lyon** signale qu'elle décernera, en 1953, le *Prix Platet-Mathieu* de 130000 francs, à des travaux concernant la lutte contre le cancer, la syphilis et la tuberculose.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Recherches récentes sur le fonctionnement des grands ouvrages hydrauliques.* Conférence prononcée par M. Léopold Escande.

2° *Anatomie régionale des animaux domestiques.* IV. *Carnivores; Chien et Chat,* par Édouard Bourdelle et Clément Bressou.

3° Ministère de la Reconstruction et de l'Urbanisme. *L'Aménagement du Territoire. Deuxième Rapport.*

4° Royal Observatory, Greenwich. *Observations of colour temperatures of stars.* Volume II. *Relative Gradients.*

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur les ensembles stationnaires de nombres ordinaux et les suites distinguées de fonctions régressives.* Note de M. **Gérard Bloch**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sur l'ensemble des nombres ordinaux des classes I et II, une famille de sous-ensembles, dits stationnaires, est définie et étudiée; les résultats sont ensuite appliqués aux suites distinguées associées aux nombres ordinaux de deuxième espèce.

$\mathcal{O}$ désigne l'ensemble des ordinaux des classes I et II, muni de la topologie de l'ordre; Ω le premier nombre de la classe III. Notons que l'intersection

d'une famille dénombrable d'ensembles fermés non dénombrables est un ensemble fermé non dénombrable.

Une fonction $f(x)$, définie sur un sous-ensemble A de $\mathcal{O}$ et à valeurs dans $\mathcal{O}$, sera dite *régressive* si $f(x) \leqq x$ pour tout $x \in A$, l'égalité étant exclue sauf pour $x = 1$, si $1 \in A$. Un ensemble A de points de $\mathcal{O}$ est *stationnaire* s'il est non dénombrable et si pour toute fonction régressive $f(x)$ définie sur A, on a $\lim_{x \succ \Omega,\, x \in A} f(x) < \Omega$; autrement dit s'il existe au moins un point a tel que $\overset{-1}{f}(a)$ soit non dénombrable. Dans tous les autres cas, A est *non stationnaire*.

THÉORÈME I. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un ensemble soit stationnaire est que tout sous-ensemble fermé de son complément soit au plus dénombrable.*

En particulier, tout ensemble contenant un ensemble fermé non dénombrable (notamment l'espace entier) est stationnaire. De plus, tout ensemble réunion d'une famille dénombrable d'ensembles non stationnaires est non stationnaire; et l'intersection d'un ensemble fermé non dénombrable et d'un ensemble stationnaire est un ensemble stationnaire.

$\mathcal{O}'$ désignant l'ensemble des nombres de deuxième espèce, une *suite distinguée* sur un sous-ensemble A de $\mathcal{O}'$ sera par définition une suite de fonctions régressives $f_n(x)(n \in N)$ définies sur A, telle que, pour tout $x \in A$, $f_1(x) \leqq f_2(x) \leqq \ldots \leqq f_n(x) \leqq \ldots$, et $\lim_n f_n(x) = x$.

THÉORÈME II. — *Une suite distinguée étant donnée sur un sous-ensemble stationnaire* A *de* $\mathcal{O}'$, *il existe un entier* n_0 *tel que, pour* $n > n_0$, *et pour toute partition de* A *en deux ensembles* B_n *et* C_n *tels que* $f_n(x)$ *soit bornée supérieurement sur* B_n, *l'ensemble* C_n *soit stationnaire.*

La démonstration est omise faute de place.

En supprimant alors au besoin un nombre fini de termes dans la suite distinguée, nous pouvons supposer que $n_0 = i$. Considérons alors la fonction $f_1(x)$, et l'ensemble H des points de $\mathcal{O}$ dont l'image réciproque par $f_1(x)$ est non dénombrable. H est lui-même non dénombrable. En effet, si $K = \overset{-1}{f_1}(H)$, et $L = A - K$, l'ensemble L est non stationnaire; si alors H était dénombrable. $f_1(x)$ serait bornée supérieurement sur K et le théorème II serait en défaut. On peut alors numéroter les éléments h_i de H par ordre de grandeur croissante, l'indice i parcourant l'espace $\mathcal{O}$ tout entier.

Soit alors $B_i = \overset{-1}{f_1}(h_i) . K = \bigcup_i B_i$ et *si* E *est un sous-ensemble de* K *tel que pour tout* i, $E_i = E \cap B_i$ *soit non stationnaire*, E *est non stationnaire.*

En effet, on peut définir sur chaque E_i une fonction régressive $\varphi_i(x)$ telle que $\lim_{x \ni \Omega,\, x \in E_i} \varphi_i(x) = \Omega$, et $\varphi_i(x) \geqq h_i$ pour tout $x \in E_i$. La fonction $\varphi(x)$, définie

sur E par $\varphi(x)=\varphi_i(x)$ pour $x\in E_i$ est régressive$_0$ et comme $\lim_{i\to\Omega} h_i=\Omega$, on voit facilement que $\lim_{x\ni\Omega, x\in E} \varphi(x)=\Omega$. En particulier, tout ensemble réunion d'une famille dénombrable ou non d'ensembles B_i non stationnaires est non stationnaire. La réunion des B_i non stationnaires et de L est un ensemble non stationnaire N. *La fonction $f_1(x)$ définit donc une partition de A en un ensemble non stationnaire N et Aleph$_1$ ensembles stationnaires B_i sur chacun desquels $f_1(x)$ prend une valeur constante h_i, avec $h_i\subset h_j$ lorsque $i<j$.*

Corollaire. — Tout ensemble stationnaire est la réunion de deux ensembles stationnaires disjoints; *tout ensemble fermé non dénombrable (et notamment l'espace entier) est la réunion de deux ensembles disjoints dont aucun ne contient d'ensemble fermé non dénombrable.* Ce corollaire est d'ailleurs un cas particulier du théorème suivant, qui peut se démontrer directement. *Si, sur un ensemble E ayant au plus la puissance du continu on donne une famille $\mathcal{F}$ de parties close pour l'opération « intersection dénombrable », il existe une partition de E en deux ensembles disjoints dont aucun ne contient d'ensemble de $\mathcal{F}$.*

On verra de même, après suppression éventuelle d'un nombre fini (variable avec l'ensemble B_i considéré) de termes dans la suite distinguée et modification corrélative du numérotage des termes restants, que $f_2(x)$ définit sur chaque B_i stationnaire une partition jouissant des mêmes propriétés que celle définie sur A par $f_1(x)$, et ainsi de suite, et que l'ensemble non stationnaire intervenant dans chaque partition peut être supposé vide. On peut alors énoncer :

Théorème III. — *Sur tout ensemble fermé non dénombrable F (et notamment sur l'ensemble $\mathcal{O}'$ des nombres de deuxième espèce), il existe une suite distinguée $f_1(x)\ldots f_n(x)\ldots(n\in N)$, jouissant des propriétés suivantes :*

I. *L'ensemble F est la réunion de Aleph$_1$ ensembles stationnaires* sans points communs deux à deux, sur chacun desquels $f_1(x)$ prend une *valeur constante, deux quelconques de ces valeurs étant différentes.*

2° *Chaque ensemble du $p^{\text{ième}}$ ordre ($p\in N$) est la réunion de Aleph$_1$ ensembles stationnaires sans points communs deux à deux, sur chacun desquels $f_{p+1}(x)$ prend une valeur constante différente; ces ensembles seront dits ensembles du $(p+1)^{\text{ième}}$ ordre.*

3° *L'intersection d'une suite d'ensembles $E_1, E_2, \ldots, E_p, \ldots$ telle que E_p soit du $p^{\text{ième}}$ ordre, et que $E_1\supset E_2\supset\ldots\supset E_p\supset\ldots$, est vide, ou réduite à un point x; dans ce dernier cas, x est la limite de la suite croissante $x_1, x_2, \ldots; x_p, \ldots, x_p$ désignant la valeur prise par $f_p(x)$ sur E_p.*

Inversement tout point $x\in F$ est l'intersection d'une telle suite d'ensembles E_p, et l'on peut démontrer que l'ensemble des éléments x qui sont inégaux à leur rang dans au moins l'un des ensembles E_p qui le contiennent est un ensemble non stationnaire.

Note. — M. Neumer Walter a énoncé, dans le cas de l'ensemble des nombres ordinaux strictement inférieurs à un nombre initial de classe régulier donné, une partie des résultats

précédents relatifs aux ensembles stationnaires, à l'exclusion de ce qui concerne les « suites distinguées » (*Cf. Math. Zeitung*, 54, p. 254-261). Cet article ne m'était pas connu quand j'ai rédigé la présente Note.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un exemple de M. B. Segre.* Note de M. **François Châtelet**, présentée par M. René Garnier.

1. M. B. Segre a démontré le résultat suivant ([1]) : « Si une surface cubique S, à coefficients rationnels, non singulière, possède les deux propriétés suivantes : 1° il existe sur S un ensemble rationnel de six droites gauches deux à deux; 2° il existe sur S au moins un point rationnel, la surface S peut être mise en correspondance birationnelle à *coefficients rationnels* avec un plan ».

Il a ensuite cherché un exemple de surface cubique possédant la propriété 1° sans posséder la propriété 2°, afin de démontrer que ces deux conditions sont indépendantes. Mais il a seulement indiqué certaines surfaces singulières qui ne possèdent pas la propriété 2° et possèdent une propriété moins stricte que la propriété 1°.

Je vais indiquer comment on peut construire effectivement de tels exemples, en relation avec les surfaces de M. B. Segre.

M. B. Segre considère la surface S_0 ([2])

$$pt^3 = N(x + \theta y + \theta^2 z),$$

où x, y, z, t sont les coordonnées homogènes de l'espace, où θ est un nombre algébrique de degré 3 et où N désigne la norme d'un nombre du corps $R(\theta)$ engendré par θ. Il montre que l'on peut choisir p de manière que S_0 ne contienne aucun point rationnel.

Considérons seulement les cas où le corps $R(\theta)$ est cyclique ([3]) et étudions les surfaces $S_{a,b,c,d}$ dépendant de quatre paramètres a, b, c, d :

$$pN[at + b(x + \theta y + \theta^2 z) + c(x + \theta' y + \theta'^2 z) + d(x + \theta'' y + \theta''^2 z)] = N(x + \theta y + \theta^2 z)$$

où θ, θ', θ'' sont les trois nombres conjugués (au sens de Galois) de θ et où a, b, c, d sont des nombres arbitraires de $R(\theta)$. Si une surface $S_{a,b,c,d}$, correspondant à un choix quelconque de a, b, c, d, contient un point rationnel, il en est de même de toutes les autres surfaces correspondant aux mêmes valeurs de p et de θ et à tous les choix possibles de a, b, c, d. La surface S_0

---

(1) *Math. Not.*, 11, 1951, th. 4, p. 4.

(2) *Loc. cit.*, note (1), paragraphe 21, p. 32.

(3) On trouvera la démonstration de l'existence de tels corps et un procédé pour les obtenir, par exemple dans : *Arithmétique des corps abéliens du troisième degré*, par Albert Châtelet (*Ann. Sc. Éc. norm. sup.*, 3e série, 63, 1946, p. 113-160).

correspond à $a=1$, $b=c=d=0$; on peut donc choisir p de manière que toutes ces surfaces ne contiennent aucun point rationnel. Il est ensuite possible de choisir a, b, c, d de manière que la surface $S_{a,b,c,d}$ ne soit pas singulière; dans ce cas, elle vérifie la propriété 1. Il est donc possible de choisir p, a, b, c, d de manière que $S_{a,b,c,d}$ vérifie la propriété 1 sans vérifier la propriété 2, donc forme un des exemples cherchés.

2. La surface S_0 de M. B. Segre nous a permis de construire les exemples cherchés seulement dans le cas où le corps $R(\theta)$ est cyclique. Je crois que c'est effectivement le seul cas où elle peut être utilisée et je vais en exposer les raisons.

On peut généraliser le théorème du paragraphe 1 de la façon suivante ([4]) : « Si une surface cubique S à coefficients rationnels (singulière ou non) possède les deux propriétés suivantes : 1° il existe sur S un réseau homaloïdal de cubiques gauches qui forme un ensemble rationnel; 2° il existe sur S au moins un point rationnel; alors la surface S peut être mise en correspondance birationnelle à coefficients rationnels avec un plan ».

Si la surface S n'est pas singulière, la propriété 1 précédente est équivalente à la propriété 1 du théorème du paragraphe 1.

Or la surface S_0 de M. B. Segre (ainsi, d'ailleurs, que toutes les surfaces $S_{a,b,c,d}$ définies ci-dessus) possède cette propriété 1°, si le corps $R(\theta)$ est cyclique. Pour un choix convenable de p, cette surface montre donc que les deux conditions du théorème généralisé sont indépendantes.

Mais si le corps $R(\theta)$ n'est pas cyclique, la surface S_0 ne vérifie pas la propriété 1°; chacun des réseaux homaloïdaux de cubiques gauches tracés sur S_0 admet au moins un conjugué (au sens de Galois) qui ne lui est pas identique. C'est pourquoi S_0 ne permet pas de construire des surfaces non singulières possédant cette propriété 1°.

3. On peut encore compléter le théorème de M. Segre de la façon suivante : « Si une surface cubique S à coefficients rationnels (singulière ou non) vérifie la seule propriété : il existe sur S un réseau homaloïdal de cubiques gauches qui forme un ensemble rationnel, les méthodes développées dans ma thèse ([5]) permettent de reconnaître s'il existe sur S des points rationnels ».

([4]) C'est d'ailleurs une conséquence assez facile d'un résultat énoncé dans le Mémoire cité à la note ([1]), paragraphe 20, p. 31.

([5]) *Ann. Sc. Éc. norm. sup.*, 3e série, 61, 1944, p. 249-300.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les dérivées successives des fonctions analytiques* [1]. Note de M. **Jean Combes**, présentée par M. Paul Montel.

Étude des fonctions analytiques $f(z)$ pour lesquelles une suite partielle de dérivées $f^{(n_i)}$ converge uniformément dans un voisinage de o; influence du choix de la suite partielle sur la limite et sur le domaine où a lieu la convergence. Étude de la convergence de la suite $f^{(n)}$ vers l'infini. Fonctions dont une suite partielle de dérivées converge en un point et la suite restante en un second point.

1. Soit $f(z)=\sum_0^\infty(a_n z^n/n!)$. La convergence vers A de la suite $f^{(n)}(o)$ entraîne la convergence uniforme de $f(z)$ vers Ae^z dans tout domaine borné. Si l'on considère une suite partielle $f^{(n_i)}(z)$ la convergence *en un point* ne peut évidemment suffire. Nous recherchons donc, étant donnée une suite croissante d'entiers n_i, les fonctions $f(z)$ telles que, dans un voisinage de o, la suite $f^{(n_i)}(z)$ soit uniformément convergente. Nous désignons par $F(z)$ la limite, par d_i la différence $n_{i+1}-n_i$, par Δ un domaine borné.

a. Supposons $l=\underline{\lim}\, d_i<\infty$. — Les fonctions F admissibles comme limites sont les solutions de l'équation $F^{(p)}=F$, p désignant le p. g. c. d. de toutes les valeurs limites finies de la suite d_i. F étant choisie, il lui correspond une infinité de f.

Si $L=\overline{\lim}\, d_i<\infty$, les f sont entières, d'ordre $\leqq 1$; ce sont les fonctions dont la suite des dérivées, prises de p en p à partir d'un rang convenable, tend uniformément vers F. La convergence uniforme a lieu dans tout Δ.

Lorsque $L=\infty$, si, à partir d'un certain rang, $d_i/n_i\leqq\alpha$, les $f(z)$ sont entières d'ordre $\leqq 1+\alpha$; par contre si, pour une infinité de valeurs de i, $d_i/n_i\geqq\alpha$, on peut associer à F des fonctions entières $f(z)$, d'ordre quelconque $\leqq 1+\alpha$, pour lesquelles $f^{(n_i)}(z)$ tend uniformément vers F dans tout Δ.

Pour qu'il corresponde à F des f à rayon de convergence fini, il faut et il suffit $=\lambda=\underline{\lim}\,(n_i\log n_{i+1}/n_{i+1})<\infty$. Si $\lambda>0$, la convergence a lieu seulement dans une portion du cercle de convergence de f, et, si $\lambda=0$, dans tout domaine complètement intérieur.

b. Si $d_i\to\infty$, F peut être n'importe quelle fonction analytique. A toute F, holomorphe pour $|z|<R$ (R fini ou non), correspondent une infinité de f, dont la croissance admet les limitations précédemment trouvées.

2. Pour que, dans un voisinage de O, $f^{(n)}(z)\to\infty$ uniformément, il faut que $|a_n|\to\infty$ avec n.

Si les $|a_{n+1}/a_n|$ *sont bornés,* la condition est suffisante; si $|a_{n+1}/a_n|\leqq D$ pour tout n, la convergence uniforme a lieu dans tout cercle $|z|\leqq r<\log 2/D$.

---

[1] Les démonstrations des résultats énoncés dans cette Note paraîtront prochainement dans les *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse*, 4e série, t. 16.

Si $\overline{\lim}\,|a_{n+1}/a_n| = \infty$, on ne peut trouver de condition nécessaire et suffisante où n'interviendraient que les *modules* des a_n. On sait en effet dans ce cas, d'après un théorème de Y. Martin ([2]), qu'on peut obtenir à partir de f, en multipliant certains coefficients par un nombre donné $\alpha \neq 1$ (par exemple $\alpha = e^{i\theta}$), une fonction g pour laquelle l'origine est point d'accumulation des zéros des dérivées successives $g^{(n)}$.

Ce théorème peut être établi en appliquant à la famille $f^{(n)}(z)/a_n$ la remarque suivante : étant donnée la famille de fonctions $\varphi(z) = \Sigma A_n z^n/n!$, si les A_0 sont bornés sans que les A_1 le soient, la famille n'est pas normale à l'origine.

3. Dans le cas de la suite $f^{(n)}$, la convergence en un point entraîne la convergence uniforme dans tout Δ. Qu'advient-il si l'on scinde la suite $f^{(n)}$ en deux suites partielles, dont la première converge en un point, la deuxième en un second point ?

Considérons par exemple les fonctions dont la suite des dérivées paires converge à l'origine, celle des dérivées impaires en z_0. Ces propriétés entraînent la convergence uniforme dans tout Δ de la suite des dérivées prises de deux en deux si et seulement si on se limite aux fonctions f pour lesquelles

$$\overline{\lim}\sqrt[n]{|a_n|} < \frac{\pi\left(m+\frac{1}{2}\right)}{|z_0|},$$

m désignant le premier entier $\geqq 0$ pour lequel le second membre est $\geqq 1$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *L'influence de la pesanteur sur la forme du jet liquide*. Note de M. **Constantin Woronetz**, transmise par M. Dimitri Riabouchinsky.

Il résulte de l'équation de Bernouilli que la constance de la vitesse le long des lignes de glissement d'un liquide parfait est équivalente à la condition que l'influence des forces extérieures est négligeable. Il existe, d'autre part, un grand nombre de problèmes où cette influence est faible, mais non négligeable. Considérons un tel problème et admettons que la vitesse sur les lignes de glissement peut être mise à la forme : $q = q_0(1+\varepsilon\lambda)$, où λ est une fonction connue de x et de y, ε une constante de valeur très petite et q_0 la vitesse constante du mouvement principal.

Il est évident qu'en se contentant d'une approximation de premier ordre par rapport à ε, on peut écrire $\Omega = -\log q + i\theta = \Omega_0 + \varepsilon\Omega_1$ et $z = z_0 + \varepsilon z_1$, où Ω_0 et z_0 correspondent au mouvement principal supposé connu et Ω_1 et z_1 sont

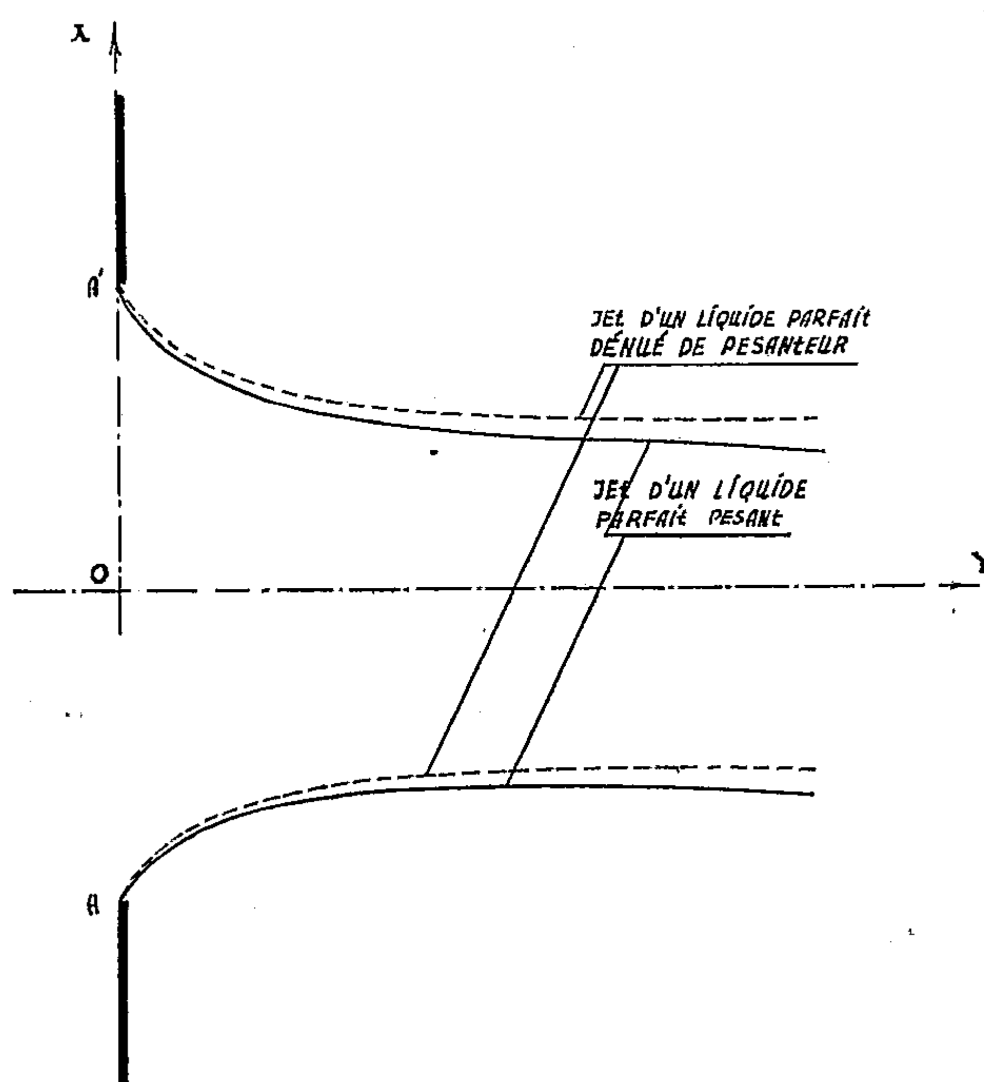
([2]) *Bull. des Sc. Math.*, 2e série, 75, 1951, p. 166-170.

données par les formules

$$(1)\qquad \Omega_1(t) = \frac{i}{\pi}\,\frac{1}{\mathrm{T}(t)}\int_\beta^\alpha \frac{\lambda(x, y)\mathrm{T}(t')\,dt'}{t-t'}, \qquad z_1 = \int \Omega_1\, l^{\Omega_0}\, df,$$

généralisant l'emploi de celles qu'on a appliquées au problème des lignes de glissement en l'absence de forces extérieures (¹).

On a donc, sur les lignes de glissement $x = x_0 + \varepsilon x_1$, $y = y_0 + \varepsilon y_1$ et l'on constate facilement que dans le développement de λ suivant les puissances de ε, il suffit de ne garder que le premier membre $\lambda(x_0, y_0)$, car dans l'expression de Ω, la fonction λ est multipliée elle-même par ε.



Il en résulte que, dès que l'on connaît les lignes de glissement du mouvement principal, la fonction $\lambda(x, y)$ devient une fonction connue de t'. D'après les formules (1) on calcule les fonctions Ω_1 et z_1 et l'on obtient les équations des lignes de glissement déformées sous la forme : $x = x_0 + \varepsilon x_1$, $y = y_0 + \varepsilon y_1$. La méthode peut être facilement généralisée en ce qui concerne l'ordre de l'approximation par rapport à ε.

Appliquons cette méthode au calcul de la déformation du jet sous l'influence de la pesanteur dans le problème classique concernant l'écoulement du fluide par l'orifice de largeur $2\,d$ percé dans la paroi verticale d'un vase infini (*fig.* 1).

(¹) Demtchenko, *Problèmes mixtes harmoniques en hydrodynamique des fluides par faits*, Paris, 1933.

Les équations de Kirchhoff relatives à la ligne passant par le point A sont bien connues. Elles présentent les termes indépendants de ε dans les équations (3). Le coefficient de contraction est égal à $\pi/(\pi+2)=0{,}611$. L'influence de la pesanteur étant faible au voisinage de l'orifice on obtient approximativement $v=v_0(1+\varepsilon x/2d)$, avec $\varepsilon=2dg/v_0^2$. On peut se rendre compte des valeurs numériques de ε en comparant le problème traité avec celui de Torricelli où l'eau se trouve au niveau constant H au-dessus de l'orifice. Dans ce cas $v_0^2=2g\mathrm{H}$ et ε correspond à la relation d/H supposée petite.

On obtient facilement que $(\pi+2)\lambda=-1-t'/a$ et, puisque la fonction auxiliaire $\mathrm{T}(t)$ est égale à $(a^2-t^2)^{-1/2}$, l'équation (1) donne

$$\Omega_1=\frac{1}{\pi+2}\left(1+\frac{t}{a}-i\sqrt{1-\frac{t^2}{a^2}}\right). \tag{2}$$

Connaissant la fonction Ω_0 on obtient après l'intégration

$$\left\{\begin{aligned} x&=\frac{2d}{\pi+2}\left(1+\frac{t}{a}\right)+\varepsilon\frac{2d}{(\pi+2)^2}\left[1+\frac{t}{a}+\ln\left(-\frac{t}{a}\right)\right],\\ y&=\frac{2d}{\pi+2}\left(1+\frac{\varepsilon}{\pi+2}\right)\left(\sqrt{1-\frac{t^2}{a^2}}-\frac{1}{2}\ln\frac{1+\sqrt{1-\frac{t^2}{a^2}}}{1-\sqrt{1-\frac{t^2}{a^2}}}\right).\end{aligned}\right. \tag{3}$$

Le problème n'est plus symétrique, mais il est facile de trouver par le même procédé la ligne limite passant par le point A'.

La courbe (3) possède un maximum qui correspond à la valeur de t/a donnée par l'expression $(1+t/a)\varepsilon=-(\pi+2)t/a$. Le calcul numérique des coordonnées x_m et y_m de ce point montre que pour les valeurs de ε entre 0 et 1, les valeurs de $x_m/2d$ varient entre 0,195 et 0,126 et les valeurs de $y_m/2d$ entre ∞ et 0,353. Ces dernières décroissent très rapidement : $y_m/2d$ devient égale à 0,716 pour $\varepsilon=0{,}1$. On mesure ordinairement la contraction du jet au point où la ligne de courant inférieure a son maximum. Le coefficient de contraction dans ce point varie entre 0,611 et 0,674. Tous ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales.

Il est évident que la méthode exposée est applicable à l'étude du problème de la formation des sillages. Elle permet aussi d'analyser l'influence des divers phénomènes physiques sur la forme du jet liquide, par exemple la variation modérée de la pression au voisinage du jet. La fonction Ω étant harmonique, on peut considérer aussi les variations modérées de l'angle θ ce qui correspond aux déformations des parois rectilignes.

HYDRAULIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Modes de génération en laboratoire de houles irrégulières dont les critères statistiques principaux répondent à ceux des houles réelles.* Note (*) de MM. **Jean Laurent** et **Robert Miche**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note, les auteurs montrent qu'il est essentiel, dans certains essais sur modèle réduit comportant la reproduction de la houle, d'engendrer des houles à caractéristiques fluctuantes dont les critères statistiques principaux répondent à ceux des houles réelles.

Les houles irrégulières jouissent de propriétés importantes; leur pouvoir de transport des sédiments est accru, et certaines seiches doivent leur être attribuées ([1]); il est nécessaire de disposer en laboratoire de telles houles.

Pour cela, deux natures de problèmes sont à résoudre : 1° Définir les houles dites naturelles; 2° Reproduire ces houles en laboratoire.

Des analyses harmoniques ont montré, récemment, l'extrême complexité des houles réelles ([2]). Celles-ci comportent, en effet, un nombre m, relativement grand, d'ondes composantes (10 à 25), dont les amplitudes s'inscrivent, en gros, sur une courbe en cloche. Cette multiplicité de composantes paraît due à l'action du vent par rafales. Ces houles dépendent, en fait, de $3m$ paramètres (50 environ en pratique) fixant les amplitudes, fréquences et phases des composantes, paramètres, au surplus, lentement variables dans le temps.

Il semble exclu de pouvoir étudier ces mouvements par des méthodes analytiques courantes ou d'en tenter la reproduction absolument fidèle par des dispositifs mécaniques.

L'un de nous a pensé à traiter le problème par des méthodes statistiques, et a calculé, pour les principales caractéristiques du mouvement, considérées comme variables aléatoires, les courbes de probabilité correspondantes. Le contrôle de cette théorie, qui suppose le nombre m suffisamment grand, a été fait à partir de divers enregistrements de houles et s'est révélé satisfaisant ou, au moins, suffisant.

On peut ainsi caractériser les houles à composantes multiples, par trois paramètres statistiques : deux de nature élémentaire, l'amplitude et la période (ou fréquence) moyennes, le troisième β représentant l'écart-type des fréquences composantes rapportées à la fréquence moyenne, ces fréquences étant affectées des poids proportionnels aux amplitudes correspondantes.

Ce dernier paramètre mesure l'*irrégularité* de la houle. Plus β sera petit,

(*) Séance du 12 janvier 1953.

([1]) J. Laurent, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 180.

([2]) *Cf.*, N. F. Barber, etc., *Nature*, 158, 1946, p. 329; G. E. R. Deacon, *Ocean Waves and Swell*, F. J. Milner, London, S. W., 7, 1946.

plus les fluctuations seront faibles et lentes. $\beta = 0$ correspond à la houle théorique non fluctuante. En pratique, β paraît compris entre 1/2,5 pour les houles « jeunes » et 1/12 pour les houles les plus évoluées et les plus régulières.

Le coefficient β est lié à l'indice de corrélation r existant entre la dénivellation η de la surface de l'eau et sa seconde dérivée prise par rapport au temps, par la formule

$$(1) \qquad r = \frac{-\left(1 + \frac{\beta^2}{2}\right)}{\sqrt{1 + 3\beta^2 + \frac{3\beta^4}{4}}}$$

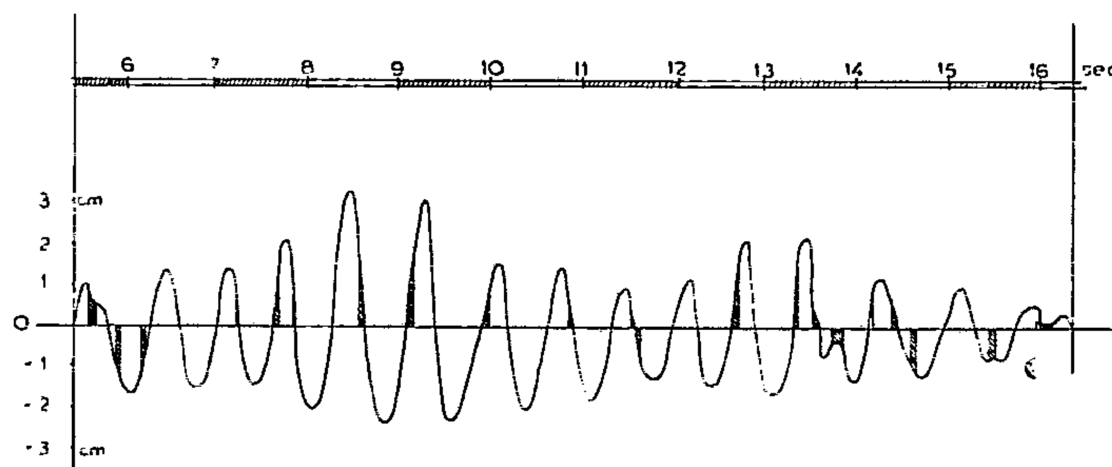
L'indice de corrélation r, toujours assez voisin de -1, vaut, d'autre part,

$$(2) \qquad r = \sin\pi\left(\rho - \frac{1}{2}\right).$$

Le paramètre ρ, que l'on peut déterminer expérimentalement, dès que l'on dispose d'un relevé de houle au point fixe, représente le rapport, au temps total d'observation, des intervalles de temps, délimités par les points d'inflexion et les points nuls du diagramme de houle, pour lesquels la *convexité* de la courbe est tournée vers l'axe $\eta = 0$.

Pour une houle théoriquement pure, on aurait : $\beta = \rho = 0$ et $r = -1$.

On a porté, sur la figure ci-contre, une partie du diagramme d'une houle engendrée par le vent au Laboratoire central d'Hydraulique de France, diagramme sur lequel les intervalles de temps en question, toujours relativement courts, sont hachurés. La houle reproduite correspond à $\beta = 1/5{,}07$.



Houle engendrée par le vent, au Laboratoire central d'Hydraulique de France.

D'après ce qui précède, les mécanismes simples proposés jusqu'ici pour schématiser la houle réelle, et superposant deux ou trois ondes, sont insuffisants pour le but cherché. Mais les deux procédés suivants sont efficaces :

a. Dispositif mécanique. — Une came, ou tout autre dispositif « suiveur de programme » (électromagnétique, électronique, etc.) imprime au batteur un mouvement défini par une vingtaine, ou mieux, une cinquantaine d'ondulations différentes, se répétant ensuite indéfiniment, et dont le diagramme sera, par exemple, identique, toutes proportions gardées, à celui de la houle réelle.

Le nombre des ondulations sera, en général, suffisant pour que le train d'ondes choisi réagisse comme la houle réelle, en ce qui concerne notamment : les transports solides, l'agitation et les réflexions multiples dans un port, l'amorce des seiches, — phénomènes qui, souvent n'ont pu être fidèlement reproduits en modèle, qu'en engendrant des houles fluctuantes.

b. Dispositif aérodynamique. — La houle réelle étant produite par le vent, il est naturel de songer à ce mode de génération en laboratoire; en disposant, au-dessus de la surface, des souffleries, on a obtenu un mouvement sensiblement établi, mais fluctuant, dont les critères statistiques répondent à ceux des houles naturelles (*voir* figure). En modifiant la puissance, la vitesse de rotation, le nombre, la disposition des soufleries, on agit, dans certaines limites, sur les caractéristiques de l'agitation produite, en sorte que ses trois paramètres statistiques soient conformes à ceux de la houle réelle à étudier.

ASTROPHYSIQUE. — *Photométrie de la région ultraviolette de la lumière du ciel nocturne.* Note de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Cabannes.

La partie ultraviolette de la lumière du ciel nocturne, constituée essentiellement par les bandes de Herzberg de O_2, a été étudiée photométriquement à l'Observatoire de Haute-Provence. L'altitude probable d'émission a été déterminée. Les variations diurne et annuelle, de l'intensité de ces bandes sont tout à fait analogues à celles de la raie verte. On a enregistré trois aurores polaires trop faibles pour être vues à l'œil nu.

Un photomètre photoélectrique enregistreur et automatique pour l'étude de la lumière du ciel nocturne a été construit à l'Institut d'Astrophysique du C. N. R. S. Le multiplicateur d'électrons a été fourni par M. Lallemand qui a, en outre, étudié avec M. Bosson les circuits électriques; ceux-ci ont été établis par M. Maguery. M. Baillet a étudié et fait réaliser la partie mécanique de l'appareil.

La lumière du ciel nocturne dans l'ultraviolet est essentiellement constituée comme J. Dufay l'a montré [1] par les bandes de Herzberg de O_2. Une première étude spectrophotométrique [2] en avait été faite, mais avec des durées de pose si grandes que les caractéristiques des variations d'intensité de ces bandes étaient restées complètement inconnues.

Les observations qui vont être décrites ont été obtenues à travers un verre filtre dont le maximum de transmission est centré à 3 600 Å. Les mesures ont porté sur 46 nuits de septembre 1951 à août 1952.

Les effets de la diffusion moléculaire sont considérables dans l'ultraviolet, ce qui rend assez délicate la détermination du coefficient d'altitude;

(1) *Ann. Géoph.*, 3, 1947, p. 1.
(2) D. Barbier, *Ann. Astroph.*, 10, 1947, p. 47 et 141.

celle-ci n'a été possible que parce que l'extinction a pu être mesurée chaque nuit sur les étoiles qui apparaissent sur les enregistrements.

L'altitude d'émission des bandes de Herzberg est de 200 ± 50 km. L'erreur probable reflète uniquement l'accord interne des mesures. L'albedo du sol n'a pas été mesuré, on a adopté pour sa valeur 0,15. Compte tenu de son incertitude, on ne peut exclure définitivement aucune altitude d'émission.

Les variations d'intensité au zénith au cours d'une nuit sont très irrégulières, mais présentent souvent un maximum vers le milieu de la nuit. Elles rappellent celles de la raie verte.

La variation annuelle présente quatre maxima pour les mois de février, juin, août et octobre. Seule, la raie verte possède la même courbe annuelle ([3]). Des variations importantes d'intensité sont observées d'un jour à l'autre. Par exemple, pendant la série d'observations du 21 au 26 février, l'intensité a augmenté de nuit en nuit pour atteindre une intensité considérable.

L'intensité totale de la région observable du système de Herzberg correspond à $1{,}5.10^8$ transitions par seconde et par colonne verticale de 1 cm^2 de section.

Une intensité anormale et très localisée vers le Nord a été observée à trois reprises dans les nuits commençant le 23 février, le 23 mars et le 26 mai. L'activité magnétique, d'après les indices K_p de Bartels, était appréciable surtout pour la dernière nuit où il atteignait la valeur 8_0, et c'est d'ailleurs cette nuit que le phénomène lumineux a été le plus intense. Ces trois observations correspondent à des aurores polaires trop faibles pour être vues à l'œil et qui ont été enregistrées grâce à la lumière émise dans la séquence $v' - v'' = +1$ des bandes de N_2^+.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le problème quantique et classique, de l'irréversibilité.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Symétrie complète entre la prédiction et la rétrodiction quantiques. Objectivité de l'irréversibilité macroscopique.

La symétrie complète entre la prédiction et la rétrodiction quantiques utilisant respectivement l'onde retardée et l'onde avancée associées à la fonetion propre fournie par une mesure, est visible sur les formules données par Fock ([1]), tout en restant quelque peu implicite dans le texte qui les accom-

---

([3]) J. Dufay et Tcheng Mao-Lin, *Ann. Géoph.*, 3, 1947, p. 153; D. Barbier, J. Dufay et D. Williams, *Ann. Astroph.*, 14, 1951, p. 399.

([1]) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* (*Doklady*), 60, 1948, p. 1157-1159.

pagne; récemment, elle a été niée par Watanabé [2]. Nous voulons montrer ici qu'elle est en fait totale; pour élargir notre audience, nous allons raisonner en termes de la théorie quantique prérelativiste.

L'évolution naturelle d'un système décrit par une fonction d'onde $\psi(q, t)$ est régie par l'une ou l'autre des équations équivalentes

$$(1) \quad \begin{cases} \psi(q, t_2) = U(t_2, t_1)\psi(q, t_1), \\ \psi(q, t_1) = U^{-1}(t_2, t_1)\psi(q, t_2) \equiv U(t_1, t_2)\psi(q, t_2); \end{cases}$$

U est un produit d'opérateurs unitaires différentiels qui, si l'hamiltonien dépend du temps t, ne commutent pas entre eux; t_1 étant fixée et t_2 variant, $\psi(t_2)$ est une onde retardée pour $t_2 > t_1$ et une onde avancée pour $t_2 < t_1$.

Supposons qu'à l'instant $t = 0$ l'on mesure une grandeur R, et qu'on trouve la valeur propre r_j (supposée, pour abréger, simple et discrète) et la fonction propre normée η_j. Supposons aussi qu'à un instant antérieur $t < 0$ l'on ait mesuré une grandeur S, mais que le résultat de la mesure ait été perdu : que peut-on savoir, du fait de la mesure actuelle, sur les poids statistiques des diverses valeurs possibles s_i de S, supposées simples et discrètes?

Transportons-nous en pensée à l'instant passé $t < 0$, et imaginons que la mesure S ait fourni le résultat s_i et la fonction propre normée ζ_i. Si, alors, on décide de mesurer ultérieurement, au temps 0, la grandeur R, la probabilité de prédiction de la valeur r_j sera, en vertu des règles classiques,

$$(2) \qquad \varpi(r_j, s_i) = |(\eta_j, U(0, t)\zeta_i)|^2;$$

j restant fixée, et i prenant alternativement ses différentes valeurs, nous avons ainsi les poids de prédiction de la valeur r_j respectivement associés à chaque résultat possible de la mesure S. Or, en vertu des propriétés des systèmes orthonormés, l'on a

$$(3) \qquad \sum_i \varpi(r_j, s_i) = 1.$$

Revenons alors à notre problème de probabilité des causes. En vertu α, du principe de l'égale probabilité *a priori* des cas possibles, β de la normalisation correcte assurée par la formule (3), $\varpi(r_j, s_i)$ représente aussi la probabilité de rétrodiction de la valeur s_i de S en fonction de la valeur actuelle r_j de R. Or, (2) s'écrit équivalemment

$$(4) \qquad \varpi(r_j, s_i) = |(U(t, 0)\eta_j, \zeta_i)|^2,$$

ce qui est la forme trouvée par application à l'onde avancée des règles valables pour l'onde retardée. C. Q. F. D.

---

(2) *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1008-1025; *Rev. de métaph. et de mor.*, n° 2, 1951, p. 128-142; L. de Broglie, *Physicien et penseur*, Paris, 1952, p. 385-400.

Il résulte de ce qui précède que la source de l'*irréversibilité de la mesure quantique* analysée par von Neumann ([3]) réside entièrement dans l'utilisation des ondes retardées et l'exclusion des ondes avancées : si, après la dernière d'une suite de mesures ordonnées dans le temps, exécutées sur un collectif de von Neumann, on prend connaissance des résultats dans l'ordre rétrograde, on démontre l'existence d'une irréversibilité à rebours ([4]) dans le temps objectif, qui a pourtant le sens habituel pour les instants où s'accroît la connaissance de l'observateur. Sur ce point, nous nous retrouvons d'accord avec M. Watanabé.

Nous le sommes encore pour déclarer que les calculs de la théorie ergodique, à base classique ou quantique, fournissent une irréversibilité à rebours lorsqu'on les applique à la rétrodiction, évolution qui a pourtant subjectivement le sens habituel. Pourtant, nous ne pouvons suivre M. Watanabé lorsqu'il pense que l'irréversibilité *macroscopique* a une source purement subjective, car s'il est un domaine où la validité de la notion d'*objectivité* soit incontestable, c'est bien la physique macroscopique. Nous pensons personnellement ([4]) qu'il existe un lien organique entre les deux lois de l'*entropie croissante* et des *actions retardées*, et que l'une et l'autre traduisent une même propriété accidentelle de l'univers global, celle d'être, aux temps qu'atteint la science expérimentale, au voisinage d'une fluctation de l'entropie. Pour nous, la flèche psychologique du temps serait le reflet subjectif de cette dissymétrie objective; et si, comme le dit M. Watanabé, c'est bien la flèche psychologique du temps qui entraîne l'irréversibilité quantique de Von Neumann, nous préciserons que c'est parce que l'observateur et l'appareillage sont engagés dans le devenir macroscopique.

SPECTROSCOPIE. — *Étude théorique et expérimentale du spectre d'absorption de quelques colorants*. Note de MM. **Serge Nikitine** et **Sabry G. El Komoss**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les spectres de la pyronine et de la rosamine ont été calculés au moyen du modèle métallique (M. M.) tenant compte des ramifications, étudiés expérimentalement et comparés à celui de la rhodamine B. L'accord entre l'expérience et la théorie est bon. On montre que la première bande ultraviolette de la rosamine et de la rhodamine est due au groupement extérieur à la chaîne polyméthine.

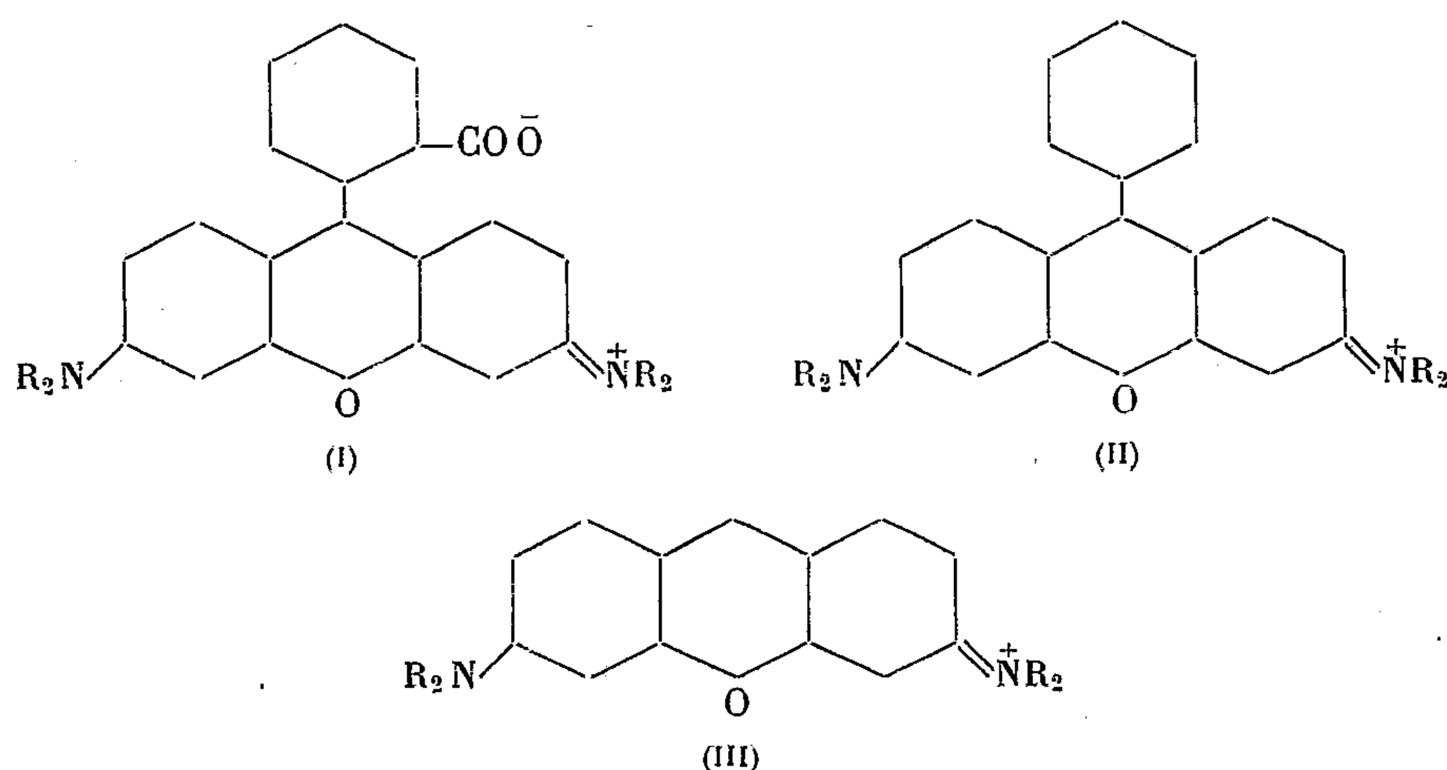
Dans une Note précédente ([1]), nous avons appliqué, à quelques cyanines

([3]) *Fondements mathématiques de la mécanique quantique*, Paris, 1946, chap. III, IV, V.

([4]) *Rev. Quest. Sc.*, avril 1952, p. 171-199; L. de Broglie, *Physicien et penseur*, p. 401-412.

([1]) S. Nikitine et S. G. El Komoss, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 62.

remarquables, la méthode du modèle métallique (théorie à M — 1 électrons) en tenant compte des ramifications de la chaîne métallique. Pour ces cyanines, les calculs du spectre d'absorption ne comportaient exceptionnellement en première approximation, aucun paramètre inconnu. La comparaison avec l'expérience, qui, de ce fait, portait un caractère crucial, a montré que la théorie à M — 1 électrons ([2]) décrivait les faits d'une façon remarquable. Nous avons étudié, dans la même approximation, le spectre d'absorption de quelques amines : la rhodamine B (I), la rosamine (II) et la pyronine (III) :



Ces trois molécules sont planes. Nous avons considéré des chaînes métalliques s'étendant de l'un des azotes à l'autre en contournant de part et d'autre les deux noyaux benzéniques, passant par le carbone central et évitant l'oxygène dont nous avons négligé la faculté de former une double liaison. Les valeurs des niveaux d'énergie dépendent alors d'un paramètre inconnu : la longueur sur laquelle s'étendent les F. O. à partir des noyaux benzéniques en direction des atomes d'azote ou au delà. Dans la théorie à M — 1 électrons, 14 électrons π participent au gaz électronique. La figure 1 reproduit les niveaux d'énergie dans l'approximation tenant compte des ramifications, ainsi que les niveaux obtenus dans l'approximation d'une chaîne linéaire. Les niveaux sont marqués par des lettres suivant la classification de Platt ([3]). Nous avons indiqué également la symétrie des F. O. correspondant à chaque niveau ([4]). Les niveaux *d* et *h* sont dégénérés.

Le spectre visible et ultraviolet de la rhodamine B (I) est bien connu.

([2]) S. Nikitine et S. G. El Komoss, *J. Chim. Phys.*, **47**, 1950, p. 798.

([3]) S. Nikitine (sous presse).

La comparaison avec le calcul montre que l'accord est très bon pour toutes les bandes, sauf la première bande dans l'ultraviolet pour laquelle la théorie ne donne pas d'interprétation. Nous avons émis l'hypothèse que cette bande était due au groupement extérieur à la chaîne. Pour la vérifier, nous avons comparé les spectres de la pyronine (III) et de la rosamine (II). (III) ne comporte pas de groupement extérieur à la chaîne. Par contre, dans la rosamine (II), un noyau benzénique est lié au carbone central.

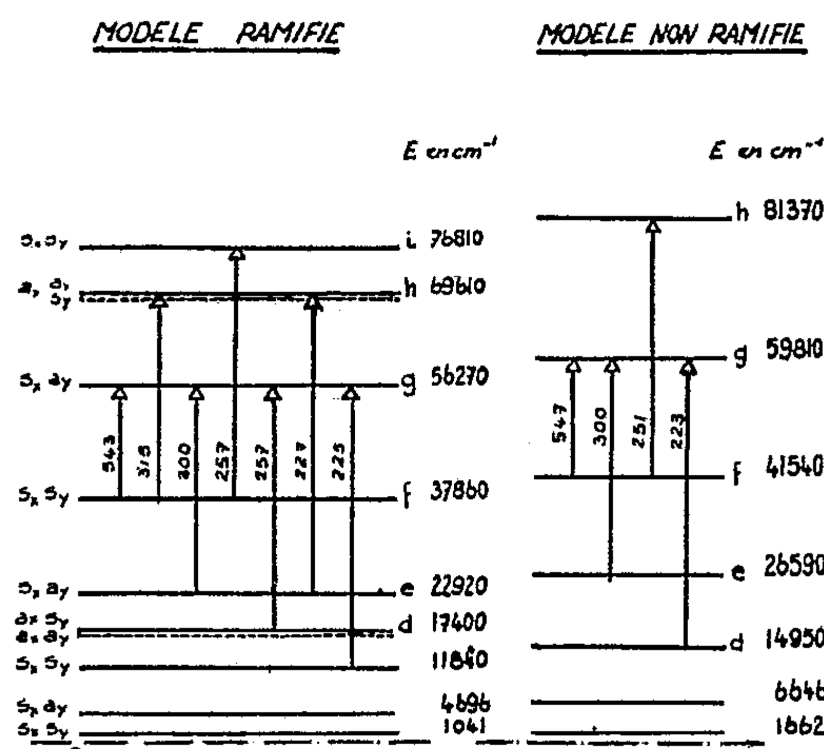


Fig. 1.

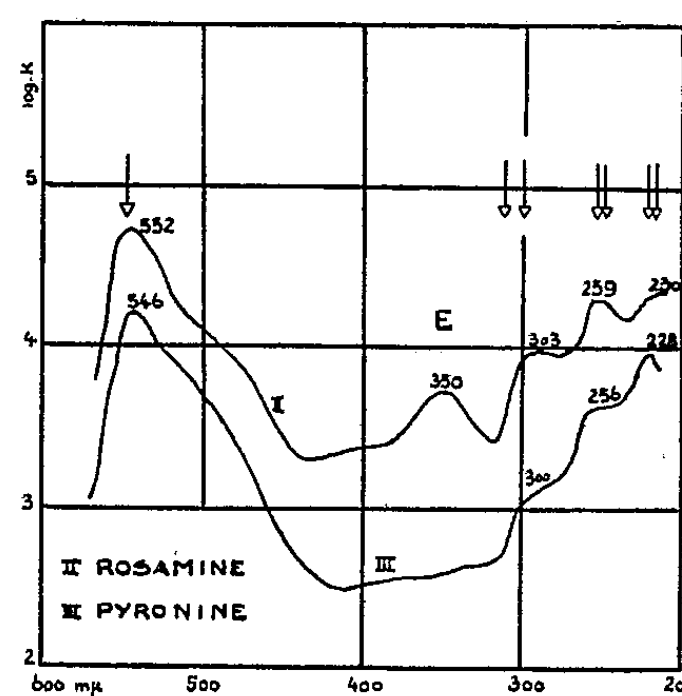


Fig. 2.

Les spectres de (II) et (III) ont été étudiés en milieu acide. Ils sont reproduits dans la figure 2. La pyronine est moins stable que la rosamine, mais la position des bandes de (III) reste bien définie. Nous n'attribuons qu'une valeur relative à l'intensité des bandes de la pyronine. Les flèches indiquent les positions calculées des bandes. On voit que la bande E de la rosamine, non expliquée par la théorie, n'existe pratiquement pas dans le spectre de la pyronine. Pour les autres bandes, l'accord avec la théorie est excellent pour les deux colorants ainsi que pour la rhodamine B. Cette étude suggère les conclusions suivantes :

a. La première bande dans l'ultraviolet (E) de la rhodamine (de 350 à 400 mμ) et de la rosamine (à 350 mμ) est due au groupement extérieur à la chaîne (ou à la coopération de ce groupement avec tout ou partie de la chaîne); *b*. La théorie du M. M. (à M — 1 électrons) tenant compte des ramifications permet d'interpréter, d'une façon très satisfaisante, le spectre des colorants (I), (II) et (III) (la bande E exceptée); *c*. La théorie du M. M. tenant compte des ramifications dépend d'un paramètre quand la chaîne comporte des segments linéaires à ses extrémités; *d*. Dans ce cas, l'approximation d'une chaîne linéaire (non ramifiée) est également en assez bon accord avec l'expérience.

RAYONS X. — *Réalisation de miroirs concaves pseudo-sphériques permettant d'obtenir des images agrandies en lumière* X. Note (*) de M. **Jacques Despujols**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Mlle Y. Cauchois ([1]) avait déjà obtenu, à l'aide de cristaux convenablement courbés, des « miroirs » et des « lentilles » cylindriques, qui donnaient des images réelles, agrandies, d'objets réels. J'ai continué cette étude en employant des monocristaux d'aluminium, préparés par recristallisation après écrouissage critique ([2]), ([3]). J'ai tout d'abord commencé par les utiliser comme « miroirs » concaves; pour cela, ils ont été appliqués sur des moules sphériques; mais les déformations du réseau étaient telles qu'il était très difficile d'obtenir des images nettes. J'ai donc eu recours au procédé de double courbure déjà décrit ([4]), en utilisant des rayons de coubure égaux. La figure 1 donne, en plan et en élévation, le schéma du dispositif employé pour obtenir une image A'B' d'un objet AB.

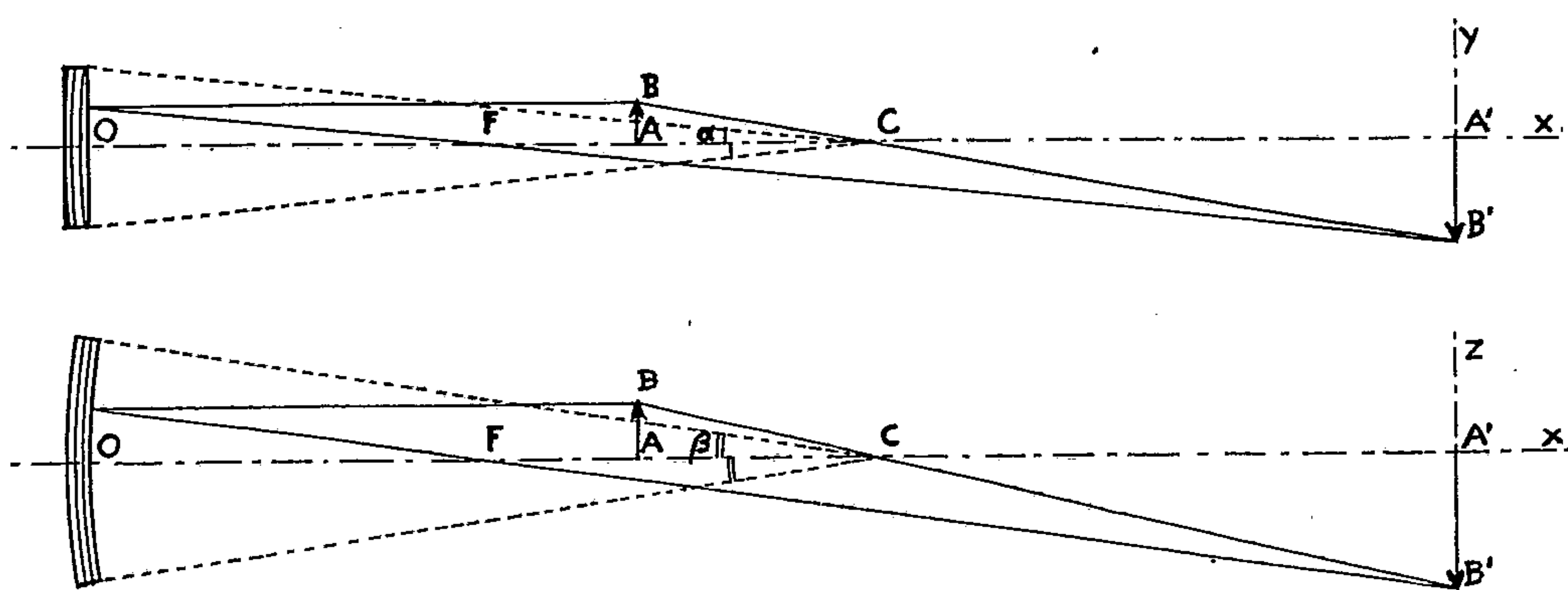


Fig. 1.

Les plans réticulaires réfléchissent les rayons X comme si ces plans étaient tangents à une sphère de rayon $OC = R$; mais la forme extérieure du cristal est cylindrique. J'ai calculé l'aberration géométrique transversale ε du troisième ordre pour un point objet A situé sur l'axe Ox; ses composantes ε_y et ε_z

(*) Séance du 12 janvier 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 82 et *Revue d'Optique*, 29, 1950, p. 151.

([2]) T. J. Tiedema, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 261.

([3]) Ces cristaux ont été obtenus, avec l'orientation désirée, à l'aide de montages réalisés au Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris.

([4]) J. Despujols, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 716.

sur les axes $A'y$ et $A'z$ sont égales à

$$\varepsilon_y = \frac{\alpha R}{k(2k-1)}\left[(k-1)^2(2\alpha^2+\beta^2)+\frac{2}{3}\alpha^2 k^2\right],$$

$$\varepsilon_z = \frac{\beta R}{k(2k-1)}(k-1)^2(2\alpha^2+\beta^2),$$

avec les notations de la figure 1 et en posant $k = (\overline{OA}/\overline{OC})$.

L'aberration correspondante pour un miroir sphérique serait de

$$\varepsilon_0 = \omega^3 R \frac{(k-1)^2}{k(2k-1)}, \qquad \text{avec} \quad \omega = \sqrt{\alpha^2+\beta^2}.$$

On voit que le miroir pseudo-sphérique n'est pas rigoureusement stigmatique pour le centre.

Avec les données suivantes : $R = 100$ mm, $\alpha = \beta = 0{,}04$ rad, l'aberration au centre est de $4{,}3\,\mu$; pour un grandissement égal à 3, l'aberration ε est de $20{,}5\,\mu$ et le pouvoir séparateur de $(2 \times 20{,}5/3) = 13{,}7\,\mu$.

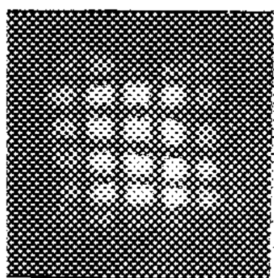


Fig. 2.

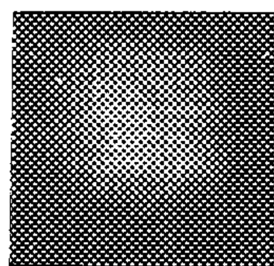


Fig. 3.

Les figures 2 et 3 donnent les images, obtenues avec le grandissement 3, de grilles métalliques à mailles de 1 et 0,3 mm. L'éclairage est réalisé par un faisceau polychromatique issu d'un tube à rayons X Machlett AEG 50T; l'anticathode de ce tube, à foyer large, est en tungstène. Le temps de pose était de 10 mn pour une tension de 30 kV et une intensité de 15 mA. Pour éviter la superposition de l'image et de l'objet, les rayons moyens étaient inclinés de plusieurs degrés sur l'axe, ce qui augmentait l'aberration géométrique. Les plans réticulaires utilisés sont ici les plans (100); le rayonnement X est réfléchi en 2ᵉ, 4ᵉ et 8ᵉ ordres, ce qui correspond à des longueurs d'onde voisines de 4, 2 et 1 Å.

Le contraste, par cette méthode, est obtenu par la différence d'absorption pour les rayons X des différentes parties de l'objet. Il est possible aussi de disposer la source de rayons X du même côté que le miroir par rapport à l'objet; celui-ci peut alors être d'épaisseur quelconque et le contraste est obtenu par la différence des coefficients de diffusion des parties superficielles de l'objet; malheureusement les temps de pose sont beaucoup plus longs.

Il est possible de combiner plusieurs miroirs de manière à obtenir un microscope; le temps de pose nécessaire est, en gros, proportionnel au carré

du grandissement, multiplié par le facteur de réflexion de chaque cristal employé; il deviendrait prohibitif pour un grossissement important; de plus, dans le cas d'examen en lumière transmise, pour avoir un bon pouvoir séparateur, il serait nécessaire d'utiliser des échantillons très minces; il en résulterait un très faible contraste ([5]).

Il semble donc plus indiqué de se contenter de faibles grossissements, quitte à agrandir les images obtenues par un autre procédé (photographique ou électronique).

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Spectre Raman du chlorure d'aluminium hydraté.* Note de M. André Galy, présentée par M. Jean Cabannes.

1. *Résultats expérimentaux.* — L'étude d'un monocristal de $AlCl_3, 6H_2O$ a été faite en lumière incidente polarisée.

Les résultats relatifs aux fréquences attribuables aux molécules d'eau, lorsqu'on rapporte le cristal aux axes OX, OY (binaire), OZ (ternaire), sont les suivants :

Direction					Fréquences					
d'éclairement.	du vecteur lumineux incident.	d'observation.	du vecteur lumineux diffusé.	Intensité observée.	1633 fine.	1642 fine.	3038 large.	3071 large.	3127 fine.	3290 large.
OY	OZ	OX	OY	i	1	–	13	–	–	–
OY	OZ	OX	OZ	I	–	–	10	–	–	1
OY	OX	OX	OY	i	–	3	–	11	–	0,5
OY	OX	OX	OZ	I	1	–	13	–	–	–
OZ	OX	OY	OZ	i	m	–	F	–	–	–
OZ	OX	OY	OX	I	?	–	F	-	f	m
OZ	OY	OY	OZ	i	m	–	F	–	–	–
OZ	OY	OY	OX	I	–	m	–	F	–	m
OX	OY	OZ	OX	i	3	–	11	–	–	0,5
OX	OY	OZ	OY	I	3	–	10	–	f	1
OX	OZ	OZ	OX	i	1	–	13	–	–	–
OX	OZ	OZ	OY	I	1	–	13	–	–	–

Les vibrations de déformation ont été excitées par la raie 4 358 Å du mercure, tandis que les vibrations de valence ont été excitées par la raie 4 047 Å. Leurs intensités ne sont donc pas comparables.

Le repérage de la raie 3 290 cm^{-1} est difficile, car elle est très voisine de la raie 3 038 cm^{-1} excitée par la raie 4 078 Å du mercure.

2. *Spectre théorique.* — Le chlorure d'aluminium hydraté appartient au

([5]) J. L. Farrant, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 63.

groupe infini D_{3d}^6, soit $R_{32/C}^-$. Sa structure est connue ([1]). Les liaisons OH sont dirigées vers les atomes de chlore les plus voisins situés à 3 Å de l'atome d'oxygène.

Toutes les molécules d'eau d'une maille se déduisent par symétrie d'une molécule dont les axes Ou (bissectrice intérieure de l'angle HOH), Ov (bissectrice extérieure), Ow (perpendiculaire à Ou et Ov) possèdent par rapport aux axes OX, OY, OZ les cosinus directeurs indiqués dans le tableau ci-dessous :

	X.	Y.	Z.
u........	0,4865	— 0,759	0,433
v........	— 0,859	— 0,313	0,405
w........	0,171	0,569	0,805

Si l'on admet que la molécule d'eau conserve les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur, trois oscillations d'une molécule isolée sont possibles : une oscillation symétrique par rapport à Ou, Ov, Ow vers 1600 cm^{-1}, une oscillation symétrique et une oscillation antisymétrique au-dessus de 3 000 cm^{-1}. Par couplage, chacune de ces oscillations donne naissance à deux fréquences voisines de types Ag et Eg dans la notation de Placzek.

Le tableau d'intensités correspondant à la vibration antisymétrique de la molécule d'eau doit être, lorsqu'on néglige le couplage, de la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} 70 & 25 & 3 \\ 25 & 22 & 20 \\ 3 & 20 & 12 \end{vmatrix}.$$

3. *Comparaison des résultats théoriques aux résultats expérimentaux.* — Deux hypothèses sont possibles pour les couples de fréquences 1633-1642 cm^{-1} et 3 038-3 071 cm^{-1}.

a. Ces fréquences proviennent d'un phénomène de couplage à l'intérieur du cristal; leurs tableaux d'intensité ne correspondant pas à un tenseur dérivé des polarisabilités.

b. Les deux groupes de fréquences 1633-1642 cm^{-1} et 3 038-3 071 cm^{-1} correspondent à deux fréquences mécaniques de la molécule d'eau. Les variations de fréquence observées proviendraient du caractère fini des ondes optiques responsables de la diffusion.

Cette hypothèse se justifie par le fait que les variations de fréquence observées se manifestent dans les mêmes cas d'observation.

Lorsqu'on fait abstraction de ces variations de fréquence, on trouve pour l'ensemble 1633-1642 cm^{-1} un tenseur de type Eg, alors qu'on devrait observer une superposition de deux tenseurs Ag + Eg.

([1]) K. R. ANDRESS et C. CARPENTER, *Z. Krist.*, 87, 1934, p. 446.

([2]) J. CHAPELLE et A. GALY, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 111-112.

Si l'on attribue la raie 3 290 cm^{-1} à la fréquence antisymétrique de l'eau par rapport à O*u*, O*v*, O*w*, on constate que le tableau théorique des intensités ne peut pas rendre compte du tableau expérimental :

1	0,5	0
0,5	1	0
0	0	1

La raie 3 127 cm^{-1} échappe alors à toute classification.

On voit que les anomalies présentées par ce spectre rendent illusoire tout essai d'orientation des molécules d'eau dans le cristal.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Cinétique des réactions d'échanges isotopiques entre l'ion I^- et différents iodures aliphatiques, alicycliques et aromatiques.* Note (*) de MM. **Serge May, Antonino Fava** et **Bernard Giraudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On compare les différents résultats obtenus jusqu'à présent concernant la cinétique des échanges isotopiques de l'ion I^- (renfermant un isotope radioactif) et de différents iodures aliphatiques, alicycliques et aromatiques. Dans la série aromatique, on rencontre de nombreuses difficultés.

I. *Série aliphatique.* — De nombreuses cinétiques ont été étudiées; signalons notamment les échanges entre l'ion I^- et l'iodure de méthyle, l'iodure d'éthyle (1), (2), (3), (4), l'iodure de propyle (1), (2), l'iodure d'isopropyle (1), (2), l'iodure d'allyle (5), l'iodure de butyle (2), l'iodure d'isobutyle (2), l'iodure de butyle secondaire (2), l'iodure de butyle tertiaire (2), l'iodure d'amyle (2), l'iodure d'isoamyle (2), l'iodure de 2-heptyle (6). La majorité de ces échanges a été réalisée dans l'éthanol. Toutes ces cinétiques sont bonnes et faciles à étudier en raison des basses températures d'études (entre 20° et 70°). Tous ces échanges dérivent d'un processus bimoléculaire et la chaleur d'activation est facile à déterminer (Tableau I).

TABLEAU I. — *Chaleur d'activation de l'échange dans l'éthanol.*

		U.	
I^*Na	IC_2H_5	21 kcal/mol (1)	19 kcal/mol (2) (3)
I^*Na	IC_3H_7	20,77 » (1)	19 » (2)
I^*Na	$I-CH_2-CH=CH_2$	17,4 » (5)	

(*) Séance du 5 janvier 1953.

(1) H. Seelig et D. E. Hull, *J. A. C. S.*, 64, 1942, p. 940-948.

(2) Mc Kay, *J. A. C. S.*, 65, 1943, p. 702-706.

(3) M. B. Neuman et R. B. Protsenko, *Doklady*, 71, 2, 1950, p. 327.

(4) S. May et B. Giraudel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 953.

(5) S. May, P. Daudel, J. Schottey, M. Sarraf et A. Vobauré, *J. Chim. Phys.*, 49, 2, 1952, p. 64.

II. *Série alicyclique*. — Les échanges isotopiques entre I^{-*} et les iodures de cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclooctyle, cyclopentadécyle, sont tous bimoléculaires dans l'éthanol comme solvant ([6]). Les chaleurs d'activation sont données dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	Chaleur d'activation en kcal/mol calculée dans le domaine de température de 20 à 30° C.
Iodure de cyclopentyle	21
» cyclohexyle	25,6
» cycloheptyle	21,3
» cyclooctyle	22
» cyclopentadécyle	20,1

III. *Série aromatique*. — On connaît les travaux de Kristjanson et Winkler ([7]). Ces auteurs ont étudié les échanges entre I^{-*} et les *p*.nitroiodobenzène, *o*.nitroiodobenzène, *m*.nitroiodobenzène, iodobenzène. Le domaine de température d'étude est 185-238° C et le solvant l'acétonitrile. Les expériences sont réalisées en ampoules de verre Pyrex scellées. Les résultats sont résumés dans le tableau III.

Notons que les valeurs des constantes de vitesse *k* diffèrent davantage les unes des autres qu'en série aliphatique pour une même température. Nous avons élargi ce domaine de recherches dans différents solvants avec les échanges du tableau IV.

TABLEAU III

f) I^{-*} – p. iodonitrobenzène	ordre 2	U 33,5 kcal/mol	
g) I^{-*} – o. iodonitrobenzène	ordre 2	U = 29 kcal/mol.	
h) I^{-*} – m. iodonitrobenzène	ordre 1	U = 25 kcal/mol.	
i) I^{-*} – iodobenzène	ordre 1	U = 25 kcal/mol.	

TABLEAU IV

a) I^{-*}-p. iodophénol (8)	entre 130° et 210° c
b) I^{-*}-p. iodotoluène	240° c
c) I^{-*}-p. iodoaniline	entre 230° et 240° c
d) I^{-*}-acide p. iodobenzoïque	230° c
e) I^{-*}-iodure de β naphtyle (9)	entre 230° et 275° c

Nous avons pu montrer que l'ordre d'une réaction d'échange pouvait varier avec le solvant ([10]). Il peut également varier avec la température. C'est ainsi que l'échange I^{-*}-paraiodophénol est bimoléculaire à 150° et plutôt monomoléculaire à 200° dans l'acétonitrile. D'autre part il semble que certains échanges (*b*, *d*) ne démarrent qu'après une certaine période d'induction

([6]) SYLVIA F. VAN STRATTIN, R. W. NICHOLLS, C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.*, 29, 5, 1951, p. 372.
([7]) *Canad. J. Chem.* 29, 2, 1951, p. 154-161.
([8]) S. MAY et B. GIRAUDEL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 325.
([9]) I. ESTELLES et S. MAY, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 433.
([10]) S. MAY et B. GIRAUDEL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2280.

variable. On doit noter également l'effet de la nature et de la surface de la paroi. Les échanges *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g* ont été étudiés dans notre laboratoire en employant des autoclaves en acier inoxydable. Il ne semble pas que la vitesse de réaction dans l'acier inoxydable poli soit différente de celle en ampoule de pyrex scellée. Cependant le fait d'introduire de la tournure d'acier inoxydable (présentant de nombreuses aspérités) semble catalyser l'échange tout en décomposant partiellement l'iodure organique, notamment dans le cas de *b* avec CH_3-CN comme solvant. Le fait d'introduire de la laine de verre dans le milieu réactionnel (*a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*, *i*) perturbe la vitesse de l'échange, soit en l'augmentant, soit en la diminuant. L'échange peut être stoppé complètement (*i*, *b*) dans l'acétonitrile ou le 2-octanol comme solvant. Il peut être ralenti à une température et accéléré à une autre température pour le même échange dans le même solvant (cas de *g*). D'une manière générale ce sont les échanges faisant intervenir un processus bimoléculaire qui sont le moins sensibles à l'augmentation de la surface de paroi par introduction de laine de verre.

IV. *Conclusion.* — Les études en série aromatique sont beaucoup plus délicates qu'en série aliphatique ou alicyclique. On est toujours gêné par les hautes températures nécessaires pour obtenir un échange appréciable dans un temps ne dépassant pas 24 heures ce qui nécessite de travailler sous pression dans des appareils étanches. La nature de la paroi, sa surface, influent sur la vitesse d'échange. Les résultats sont peu reproductibles dans une même série d'expériences. Enfin, on n'est pas à l'abri de l'influence de l'oxygène dans les réactions ou de traces d'eau pouvant perturber la vitesse d'échange. Les résultats sont difficiles à interpréter et la comparaison des différentes chaleurs d'activation obtenues directement n'a pas grande signification, car l'importance des effets de parois suggère un mécanisme complexe différent de celui que l'on rencontre en chimie aliphatique et qui reste à préciser.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Les doubles décompositions entre halogénure organique et sel d'argent considérées comme des substitutions électrophiles.* Note de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Paul Pascal.

Je rappellerai quelques résultats expérimentaux.

1° Les chlorures tertiaires à chaînes très courtes réagissent avec les sels d'argent selon un processus d'ordre élevé. Cet ordre atteint 3,4 dans l'acétone en présence du minimum d'eau nécessaire à l'homogénéité, et tombe à 2, la vitesse diminuant et atteignant rapidement sa limite, lorsque la concentration en eau augmente [1].

---

(1) Ch. Prévost et R. Boyer, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 16, 1949, p. 782.

2° En présence d'assez d'eau, ou en solution alcoolique, les chlorures tertiaires voient, tandis que l'une au moins des chaînes s'allonge, l'ordre de la réaction tomber de 2 à 1, la vitesse limite ne s'établissant qu'assez lentement (2).

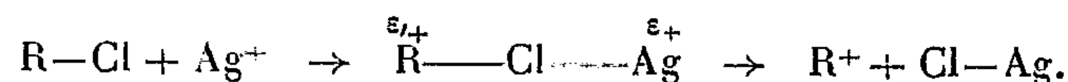
3° Les ordres et les constantes de vitesses sont indépendants de l'ion qui apporte l'argent et de sa concentration; la vitesse des réactions du second ordre, en quantités non stœchiométriques, est également affectée par la concentration en ions Ag^+ et par la concentration en molécules R—Cl (3); celle des réactions du troisième ordre est du second ordre en $[Ag^+]$ et du premier en [RCl] (1).

4° L'action de l'acétate d'argent sur les deux métamères $R-CH=CH-CH_2Cl$ et $R-CHCl-CH=CH_2$ est bimoléculaire et très sensiblement *synionique*, c'est-à-dire qu'elle conduit, avec chacun des métamères, à la même proportion d'acétines correspondantes (4).

Ces résultats sont rigoureusement incompatibles avec l'un des mécanismes SN_1, SN_2, SN'_2 (5) impliquant exclusivement une *substitution nucléophile*.

Ils s'accordent au contraire parfaitement avec l'hypothèse d'une *substitution électrophyle* pour toutes les réactions d'ordre supérieur à 1.

Mais si l'on envisage un *complexe intermédiaire* semblable à celui qui préside au mécanisme SN_2 (5) il faut admettre l'existence tout au moins transitoire de la *monomolécule* ClAg :



$$R-Cl + Ag^+ \rightarrow \overset{\varepsilon/+}{R}\text{——}Cl\text{----}\overset{\varepsilon+}{Ag} \rightarrow R^+ + Cl-Ag.$$

Cette conséquence, de prime abord étrange, a retardé mes conclusions, et j'ai adopté provisoirement la solution paresseuse qui consiste à admettre qu'ordre et molarité ne sauraient coïncider que fortuitement. Cela est vrai si l'on envisage la *molarité globale* mais retirerait tout intérêt aux études cinétiques, qui ne se défendent que dans l'hypothèse de l'identité de l'ordre avec la molarité de celle des *phases réelles* de la réaction qui est la plus lente.

L'existence réelle de la monomolécule ClAg dans les solutions aqueuses de chlorure d'argent vient d'être démontrée sans conteste; de plus, son caractère très homéopolaire

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[ClAg]} = 4{,}9.10^{-4}$$

a été reconnu (6); rien ne s'oppose donc plus à l'hypothèse d'un processus électrophile dans les attaques par l'ion Ag^+. En conséquence dans le mémoire (2) il convient de remplacer SN_2 par SE_2.

(2) CH. PRÉVOST et E. SINGER, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 1068.
(3) C. GEORGOULIS (Communication personnelle).
(4) ROBERTS, YOUNG, WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2157.
(5) E. D. HUGHES, *Quarterly Reviews*, (5), 3, 1951, p. 245.
(6) J. H. JONTE, D. S. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 8.

Il est trop tôt pour passer en revue ici les innombrables conséquences de cette hypothèse.

Elle s'accorde avec la cinétique de toutes les réactions bimoléculaires rappelées, soit en proportions stœchiométriques, soit en proportions différentes, comme avec l'indifférence à l'anion et à sa concentration.

Elle fait apparaître dans le cas des chlorures allyliques, l'ion R^+ sous sa forme la plus stable : *l'ion mésomère*, tout comme le mécanisme SN_1, ce qui entraîne la synionie.

Elle explique, par le caractère partiellement homéopolaire des sels d'argent, AgX, les réactions d'ordre supérieur à 2; en effet deux formes hémipolaires peuvent collaborer à l'édification d'un complexe



$$\overset{\varepsilon_1^+}{Ag}\cdots\cdots\overset{\varepsilon_2^-}{X}\cdots\overset{\varepsilon_3^+}{R}\cdots\cdots\overset{\varepsilon_4^-}{Cl}-\overset{\varepsilon_5^+}{Ag}\cdots\overset{\varepsilon_6^-}{X},$$

ce qui implique le troisième ordre, et fait concourir les mécanismes SN_2 et SE_2, légèrement généralisés, pour une réaction *globalement* bimoléculaire. On peut, dans le même esprit, envisager des complexes polymoléculaires et des ordres plus élevés.

Il serait cependant imprudent d'éliminer la concurrence plus ou moins importante d'un mécanisme SN_1, qui, échappant à l'empêchement stérique, se manifesterait pratiquement seul dans le cas des chlorures encombrés.

On peut aussi prévoir l'explication du fait bien connu que les sels d'argent et les sels de sodium, pour lesquels le mécanisme SN_2 est le plus fréquent, ne conduisent pas toujours, dans leurs doubles décompositions, au même résultat. Mais il serait prématuré de conclure avant une étude cinétique de ces réactions.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomère bornylique de l'acide camphane-carbonique*. Note de MM. **Gustave Vavon** et **Marcel de Botton**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a jusqu'ici considéré qu'il existait trois isomères de l'acide camphane-carbonique : un acide isocamphane carbonique et deux acides camphane-carboniques : prismes et aiguilles. Ce point de vue paraît devoir être abandonné. En effet, à partir de la forme isobornyle pure et de la forme bornyle prismes mélangées en proportion convenable, on peut obtenir des aiguilles identiques à la seconde forme bornyle isolée et étudiée précédemment.

Nous avons montré ([1]) que la méthode à la menthylamine permet d'isoler l'acide isocamphane carbonique pur (F 79°,5, $[\alpha]+58°$) ([2]) à partir de

([1]) G. Vavon et M. de Botton, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2077.

([2]) Tous les $[\alpha]$ ont été pris à c 0,05 et pour λ 578, dans le benzène pour les acides et les esters *p*-phénylphénacylés, et dans l'alcool pour les esters *p*-nitrobenzyliques et les sels de menthylammonium.

mélanges des formes bornyle et isobornyle. Par cette même méthode, nous avons tenté de séparer les deux formes prismes et aiguilles attribuées jusqu'ici à l'isomère bornylique.

On part d'acide camphane carbonique de forme bornyle brute [α] — 12° considérée à l'origine comme constituée par un mélange à 50 % de deux isomères : prismes [α] — 16° et aiguilles [α] — 8°. Par action de la menthylamine, on a séparé quatre fractions égales *a*, *b*, *c*, *d* de sel de menthylammonium A. Les [α] de chaque fraction et ceux des acides correspondants B qu'on en retire sont respectivement de :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
[α]A.........	— 27°,6	— 26°,6	— 26°,2	–
[α]B.........	— 17°,1	— 16°,2	— 15°,8	— 0°,3 (acide restant)

Si la réaction était sélective, on devait aboutir approximativement à deux premières fractions [α] — 16° (prismes purs) et à deux dernières fractions [α] — 8° (aiguilles pures). Or les fractions obtenues *a*, *b*, *c* (75 %) sont pratiquement constituées par des prismes purs [α] — 16°; par contre, la fraction *d* (25 %) présente un pouvoir rotatoire bien inférieur à celui des aiguilles.

Le fractionnement répété sur *d* a conduit aux résultats suivants :

[α] sel.......	— 25°,2	— 23°,3	— 21°,6	–
[α] acide.....	— 14°,4	— 11°,4 (3)	— 8°,3	+ 18°,4 (acide restant)

On voit qu'au lieu d'isoler les aiguilles, on se rapproche au contraire de la forme isobornyle pure, ce qui semble donc infirmer l'existence de l'isomère aiguilles [α] — 8°.

Afin de nous en assurer, ces expériences de séparation par la menthylamine ont alors été reprises sur un échantillon d'aiguilles plusieurs fois recristallisées ([α] — 7°,6, F 74-75°). On obtient les quatre fractions suivantes :

[α] sel.......	— 25°,2	— 24°,7	— 23°,2	–
[α] acide.....	— 14°,5	— 13°,3	— 11°,4	+ 7°,8 (acide restant)

A partir d'aiguilles on obtient ainsi des fractions dont les [α] diffèrent de plus de 20°, et dont la première est constituée presque exclusivement par la forme bornyle pure prismes. Par contre, cette méthode appliquée à un échantillon de prismes [α] — 16°,3, F 81°, ne donne pas de séparation appréciable entre les fractions de tête : [α] — 16°,6 et de queue : [α] — 15°,6. Les prismes constitueraient donc l'acide camphane carbonique de forme bornylique pur.

Inversement, par cristallisation d'un mélange convenable : 89 % bornyle prismes — 11 % isobornyle, les cristaux recueillis dans le méthanol aqueux se présentent *complètement* sous forme d'aiguilles [α] — 8°

(3) D'autre part, la forme bornyle brute [α] — 12° donne un sel de menthylammonium [α] — 23°,8, ce qui cadre bien avec ces résultats.

La comparaison des aiguilles [α] — 8° obtenues à partir de la forme bornyle brute (aiguilles I) et à partir du mélange en proportions calculées bornyle + isobornyle (aiguilles II) montre que leurs propriétés sont semblables.

Points de fusion : identiques (74-75°). Mélange des aiguilles I et II : on n'observe aucun abaissement de F pour des mélanges dans des proportions variables : 1-1, 1-4 et 4-1.

Stabilité : par chauffage à 130° pendant 3 h, les aiguilles II ne subissent aucune variation de [α] ni de F, comme il a déjà été constaté pour les aiguilles I ([4]).

Dérivés : la préparation des esters *p*-nitrobenzyliques et *p*-phénylphénacylés nous donne les résultats suivants :

	Esters *p*-nitro-benzyliques		Esters *p*-phényl-phénacylés	
	[α].	F.	[α].	F.
Aiguilles I...............	+8°,2	50°	−25°,0	109°
Aiguilles II..............	+8°,1	50°	−24°,8	109°

Après deux cristallisations les [α] ne varient plus. Par saponification de ces esters, on retourne dans chaque cas au même acide initial [α] — 8°,1.

Les propriétés des aiguilles II sont donc identiques à celles des aiguilles I.

En conclusion, malgré la difficulté qu'il y a de trancher entre formes cristallines et isomères, ces expériences semblent montrer que si la forme prismes [α] — 16° de l'isomère bornylique de l'acide camphane carbonique peut être considérée comme un corps pur, la forme aiguilles [α] — 8°, elle, ne serait en réalité qu'une association des deux isomères bornyle [α] — 16° et isobornyle [α] + 58° ([5]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des acétals α-bromés*. Note de MM. **Georges Darzens** et **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

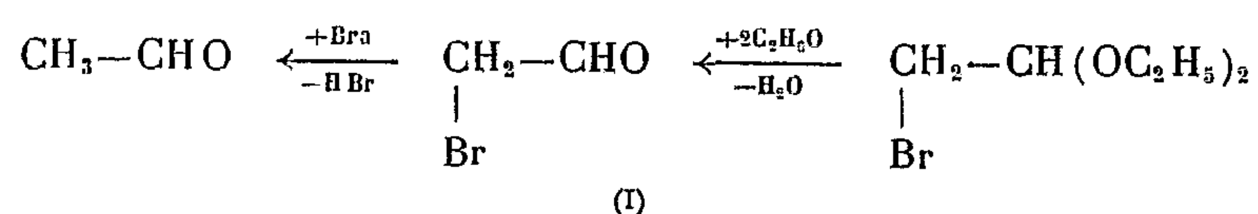
Le bromacétal de formule I a été préparé pour la première fois par Pinner, par bromuration de l'acétal, puis par E. Foscher et von Braun ([1]).

([4]) G. Vavon et M. de Botton, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1288.

([5]) Par ailleurs, lorsqu'on réalise une carbonatation *complète* du magnésien du chlorhydrate de pinène brut, constitué comme on le sait par un mélange en parties égales de formes *trans* et *cis*, on obtient un acide [α] + 20°,5, ce qui correspond bien au mélange à 50% des deux isomères bornyle prismes [α] — 16° et isobornyle [α] + 58°.

([1]) Pinner, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 5, 1872, p. 149; Foscher et Landsleiner, *Ber. deutsch. Chem., Ges.* 25, 1892, p. 2551; von Braun, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 3388; Freundler et Ledru, *Comptes rendus*, **140**, 1905, p. 794; *Bull. Soc. Chim.*, (4), **1**, 1907, p. 75.

Les rendements de ces auteurs étaient très médiocres. Freundler et Ledru le préparèrent par la suite en bromant du paraldéhyde à —10° et en traitant le dérivé obtenu par un excès d'alcool; le rendement était environ deux fois le poids du paraldéhyde, soit 45 %



Ayant eu besoin de bromacétal pour un autre travail, nous avons été amenés à rechercher un procédé donnant ce corps avec un meilleur rendement.

Comme il paraissait évident que ce mauvais rendement était surtout dû à l'entraînement de l'aldéhyde par l'acide HBr qui se dégage, nous avons été amenés à réaliser cette bromuration dans un solvant comme l'éther, susceptible de retenir ces corps.

Si on ajoute du brome dans une solution de paraldéhyde dans de l'éther soigneusement préparé et privé de toute trace de peroxyde, par un lavage préalable avec une solution de sulfite, on n'observe aucune réaction, même à la lumière solaire. Par contre, si l'éther contient du peroxyde, comme c'est souvent le cas, ou s'il a été conservé dans un flacon seulement à moitié rempli et placé à la lumière, ou soit encore en ajoutant un peu de peroxyde de benzoyle, la réaction est des plus faciles.

Mode opératoire : dans une fiole d'environ 1500 cm³, on prépare un mélange de 44 g (1 mol) de paraldéhyde technique et 500 g d'éther peroxydé. On ajoute ensuite peu à peu 160 g de brome en agitant à la lumière. La bromuration s'effectue d'abord lentement, puis s'accélère et peut être terminée en 1 h environ, même à —10°. On ajoute alors 200 cm³ d'alcool absolu; il n'y a qu'une légère élévation de température et le mélange se sépare en deux couches. Au cours de cette opération, on n'observe aucun dégagement de HBr, qui reste en solution dans l'éther. Après un repos de 12 h, on ajoute de la glace additionnée d'un petit excès de carbonate de sodium, de manière à neutraliser l'acide bromydrique et étendre d'eau le mélange sans hydrolyser l'acétal formé. La solution éthérée est ensuite traitée suivant la technique habituelle. Le bromacétal obtenu distille à 66-67° sous 18 mm et à 170° à la pression normale avec une légère décomposition. Le rendement est de l'ordre de 85 % environ.

La même méthode permet de préparer le dibromacétal et les dérivés α monobromés d'autres aldéhydes, comme l'aldéhyde valérique normale et l'œnanthol.

Conclusion. — Les aldéhydes aliphatiques, comme l'acétaldéhyde, peuvent être facilement bromées en solution dans l'éther en présence de

peroxydes comme catalyseurs. C'est pour la première fois que ce rôle des peroxydes a été signalé dans les réactions de bromuration.

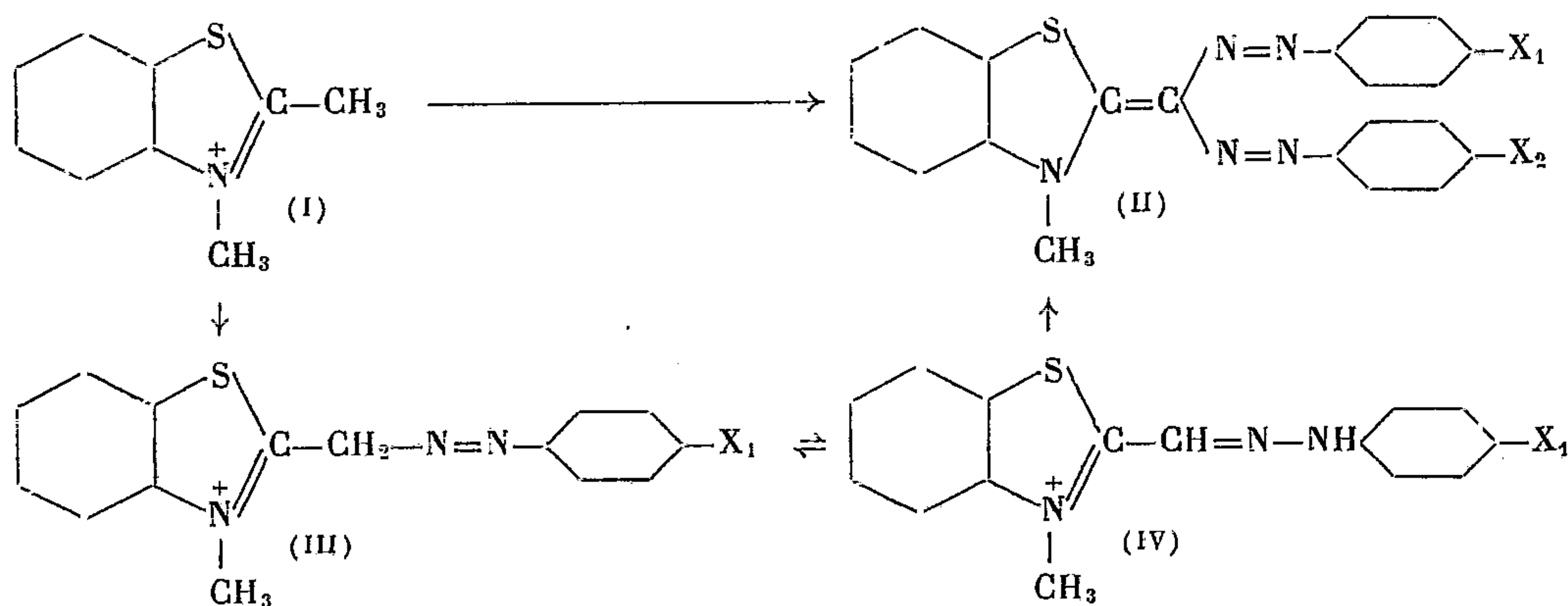
CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution des colorants disazoïques dérivés des sels de diméthyl-*1.2 *benzothiazolium.* Note de M. **Henri Wahl** et Mlle **Marie-Thérèse Lebris**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse par deux voies différentes d'un disazoïque dissymétrique unique apporte la preuve de la constitution des colorants décrits précédemment.

Nous avons montré [1] que deux molécules d'un sel de diazonium réagissent sur une seule molécule d'un sel de diméthyl-1.2 benzothiazolium (I) pour former un colorant disazoïque dans lequel nous avons admis que les deux groupes azoïques étaient fixés sur le même carbone, le carbone 2, dont on connait par ailleurs les propriétés particulières (II) ($X_1 = X_2$).

La position d'un au moins des groupes azoïques a été ensuite démontrée [2] par une synthèse graduelle à partir du monoazoïque (III) tautomère de l'hydrazone (IV) dans lequel la position du groupe azoïque est connue avec certitude.

Il restait à démontrer que le second groupe azoïque occupait la même position que le premier. Les synthèses décrites ci-dessous apportent cette preuve.



Dans une première expérience, nous avons fait réagir la phénylhydrazone (IV) ($X_1 = H$) décrite précédemment sur le chlorure de *p*-nitro phényldiazonium en présence de pyridine. Il se forme abondamment un colorant (A) soluble en rouge violet dans la pyridine, soluble en bleu pur dans l'acide sulfurique concentré, cristallisant en paillettes à reflets verts (pyridine

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 631.
(2) H. Wahl et M. Th. Lebris, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1405.

aqueuse) F 232° et de composition correspondant à la formule $C_{21}H_{16}O_2N_6S$. (Analyses %, calculé N 20,1; S 7,7; C 60,58; H 3,84; trouvé respect., 20,02; 7,8; 60,25; 4,2.)

D'après notre hypothèse, ce colorant répond à la structure (II) ($X_1 = H$, $X_2 = NO_2$) et si celle-ci est exacte, on doit obtenir le même colorant en inversant l'ordre d'introduction des groupes azoïques.

Effectivement partant maintenant de la *p*-nitrophénylhydrazone (IV) ($X_1 = NO_2$), nous l'avons fait réagir en présence de pyridine sur le chlorure de phényldiazonium et isolé, avec un rendement plus faible que dans le premier cas, un composé soluble en rouge violacé dans la pyridine, en bleu pur dans l'acide sulfurique concentré, et de F 231-231°,5 (pyridine aqueuse). Ce composé présente la même composition que le colorant A précédent. Le point de fusion du mélange est de 231-232° et les spectres d'absorption dans le visible sont identiques (pyridine, sol. à M/25 000 $\lambda m = 500$ mμ).

L'identité des deux produits prouve ainsi l'exactitude de la constitution que nous leur avons attribuée (II).

La littérature ne mentionne jusqu'ici que de très rares cas de copulation double sur un même carbone et ceux qui ont été observés ne semblent pas avoir fait l'objet d'études particulières. Ainsi, Liebe ([3]), étudiant la copulation des diazoïques sur les sels de quinaldine a noté dans un cas une double copulation mais il a seulement décrit sommairement le produit obtenu (dont il ne donne pas le point de fusion) et n'a pas démontré sa constitution.

Plus récemment, au cours de nos recherches et après notre première publication, Wizinger et Ataku ([4]), nous ont signalé un cas semblable observé avec le chloro-3 phényl antidiazotate et les sels de diméthyl-1.2 benzimidazolium.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction et des composés auxquels elle donne naissance.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques amines de la série furanique.* Note de MM. **Zafiri Zafiriadis** et **Pierre Mastagli**, présentée par M. Marcel Delépine.

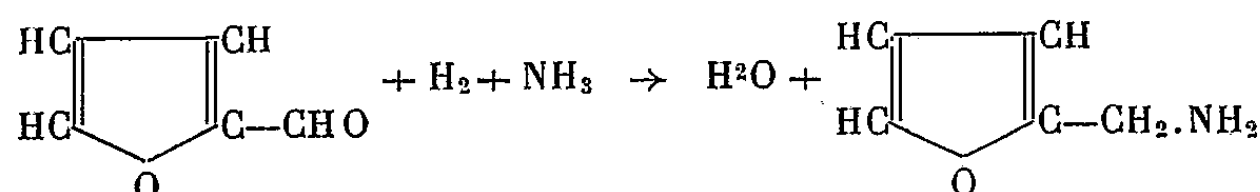
Préparation de quelques amines de la série furanique par hydrogénation des aldéhydes et cétones correspondants à 150° avec du méthanol saturé d'ammoniac et de l'hydrogène à 120 atm en présence de nickel de Raney.

On connaît les difficultés de la préparation des amines de la série furanique par nitration et réduction.

([3]) *Dissertation*, Dresden, 1925 (*Farbstoffe aus Methylen basen der Chinolinreihe*).
([4]) Communication privée, Juillet 1952.

Robinson et Snyder (¹) ont préparé la furyl méthylamine en chauffant à 150° du furfural de l'ammoniac liquide et de l'hydrogène sous 350 atm en présence de nickel de Raney.

La réaction est la suivante :

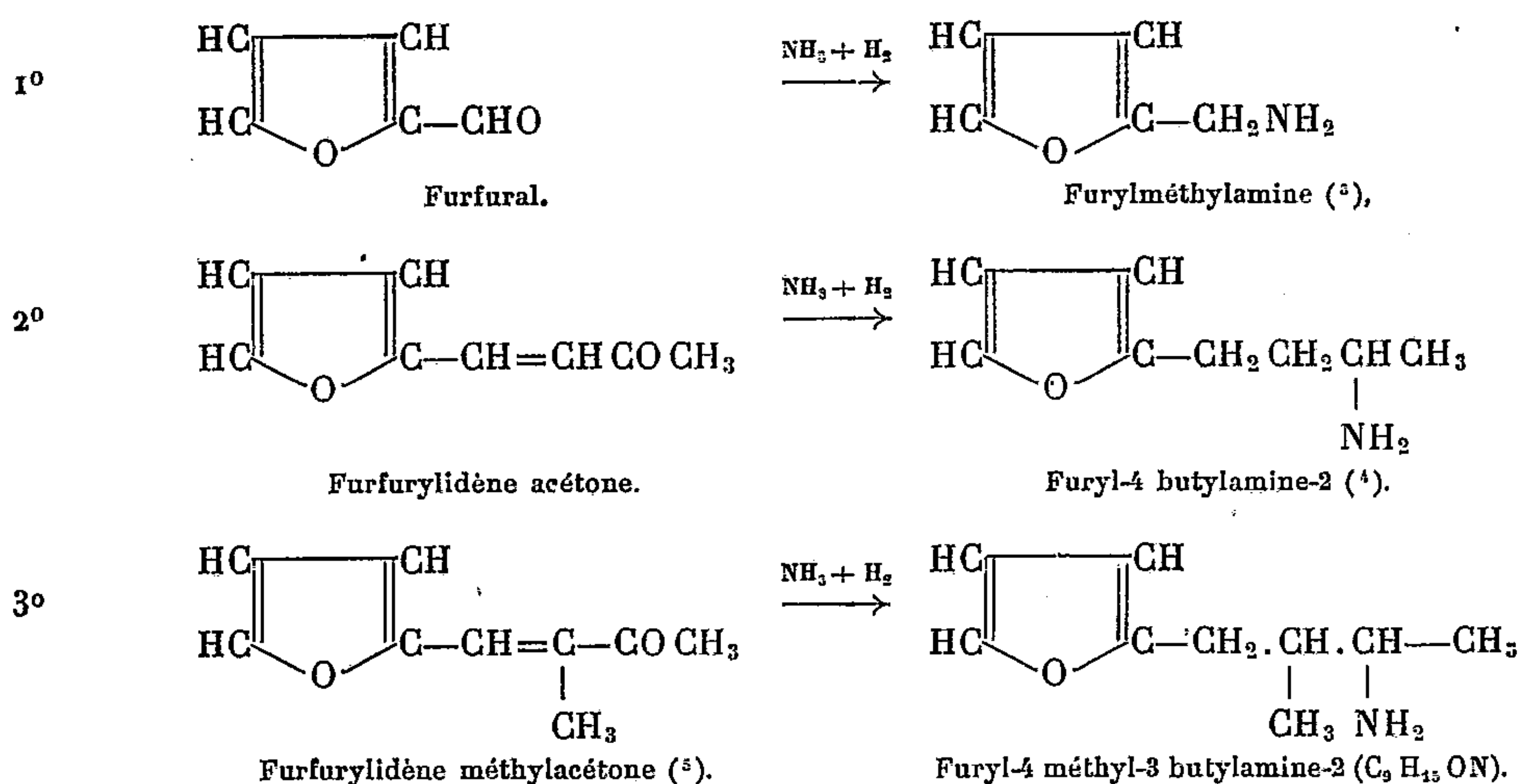


Nous avons essayé de travailler à des pressions plus basses suivant la méthode décrite par l'un de nous pour la préparation de certaines amines aliphatiques et aromatiques (²).

Mode opératoire. — On met dans un autoclave de 100 cm^3, 20 g d'aldéhyde ou de cétone, 40 g d'alcool méthylique saturé d'ammoniac à 0° et 10 g de nickel de Raney. On introduit de l'hydrogène à 120 atm et l'on chauffe à 150°, en agitant, pendant 4 h et en ajoutant de l'hydrogène chaque fois qu'il y a absorption.

Après refroidissement complet, on filtre, on chasse l'alcool méthylique et l'on distille sous vide. Les rendements sont de 50 % pour la furyl méthylamine et de 70 % environ pour les autre amines décrites.

Corps traités et amines obtenues :



$É_{12}$ 91-92°; n_D^{18} 1,4825; d_4^{18} 0,987; benzoate F 112°.

(¹) *Organic Synteses*, 23, p. 70.

(²) MASTAGLI, METAYER et BRICARD, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1045.

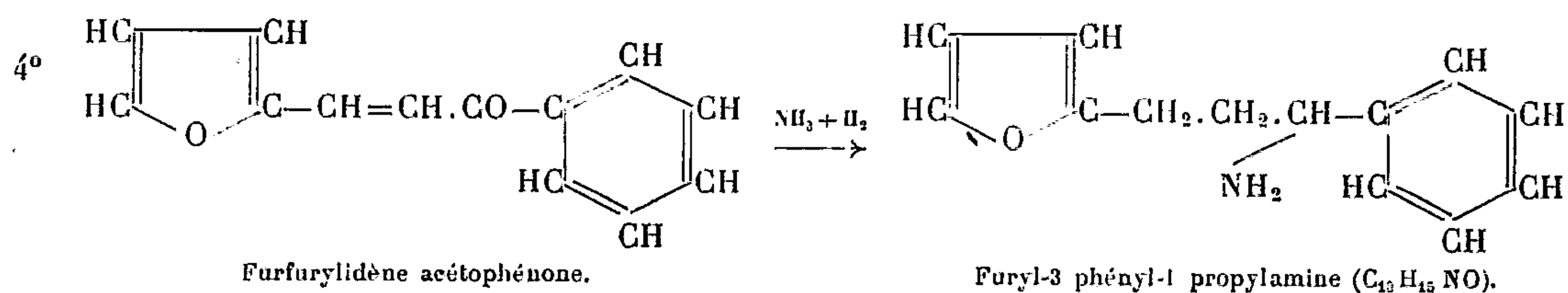
(³) TAFEL, *Ber.*, 20, 1887, p. 399.

(⁴) FUJITA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 519, 1925, p. 5.

(⁵) KASIWAGI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 2, 1927, p. 310.

Analyse de l'amine. — Calculé % : N 9,15; C 70,58; H 9,80; trouvé % : N 8,72; C 69,70; H 9,50.

4°

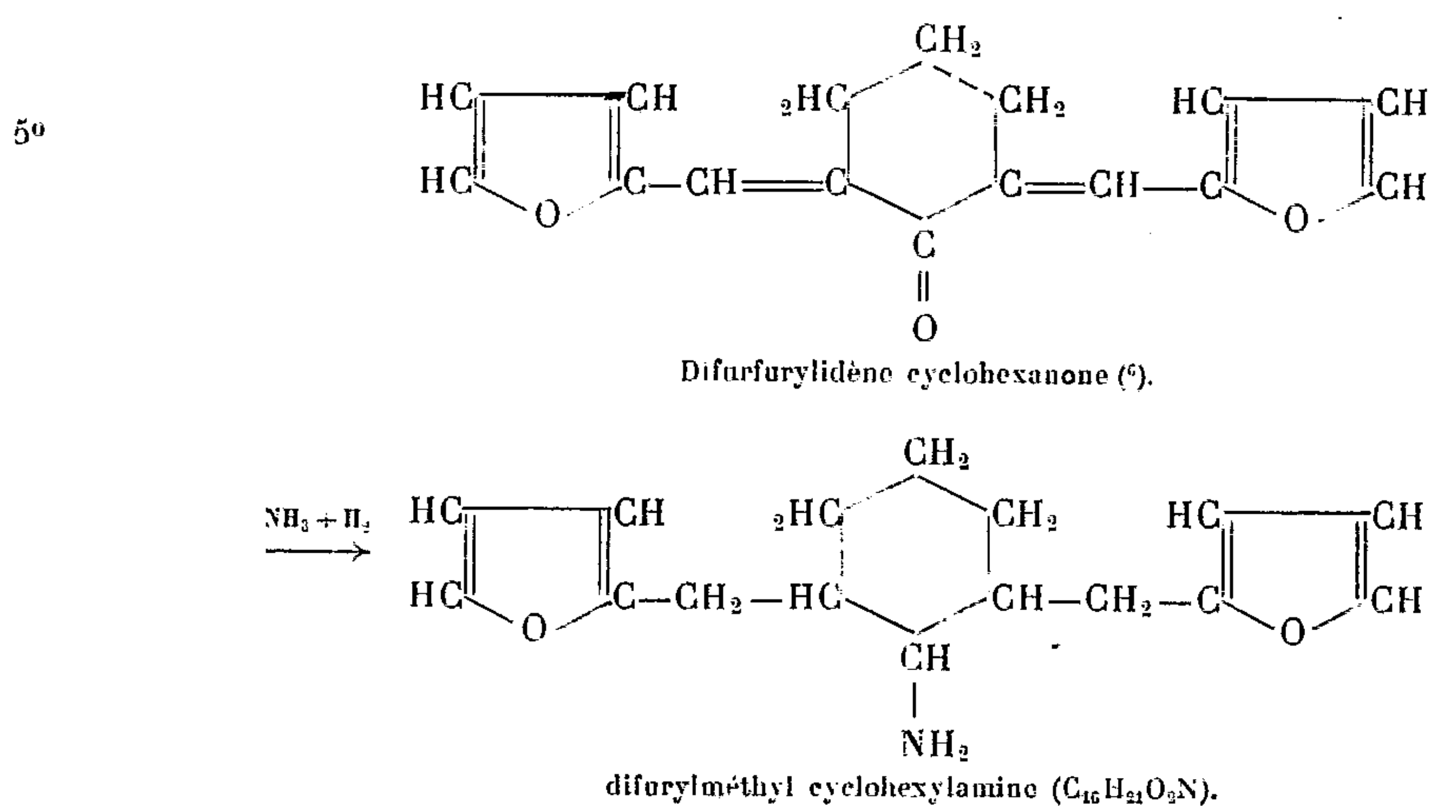


Furfurylidène acétophénone. Furyl-3 phényl-1 propylamine ($C_{13}H_{15}NO$).

$É_{12}$ 160-161°; n_D^{18} 1,5475; d_4^{18} 1,0831; benzoate F 105°.

Analyse de l'amine. — Calculé % : N 6,96; C 77,61; H 7,46; trouvé % : N 6,49; C 77,47; H 7,52.

5°



Difurfurylidène cyclohexanone (6).

difurylméthyl cyclohexylamine ($C_{16}H_{21}O_2N$).

$É_{12}$ 192-193°; n_D^{18} 1,5210; d_4^{18} 1,112; benzoate F 121°.

Analyse de l'amine. — Calculé % : N 5,40; C 74,13; H 8,10; trouvé % : N 5,87; C 73,88; H 7,80.

Conclusions. — 1° La présence de l'ammoniac ne semble pas influencer l'hydrogénation des doubles liaisons aliphatiques et de la fonction cétonique.

Ainsi, la chaîne aliphatique des amines obtenues, est saturée; les 30 % des cétones non transformées en amines sont constitués par l'alcool correspondant.

2° En arrêtant la réaction avant 4 h on constate une plus grande quantité d'alcool aux dépens de l'amine. On peut donc penser que la cétone s'hydrogène d'abord en alcool et c'est sur cet alcool qu'agit l'ammoniac.

3° La présence de l'ammoniac semble empêcher l'hydrogénation du noyau furanique. Ainsi, en l'absence d'ammoniac, les doubles liaisons de ce noyau sont hydrogénées dans les mêmes conditions (7).

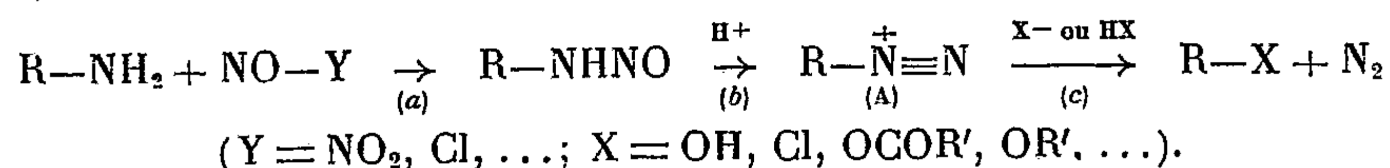
(6) PALLAUD et DELAVEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, M p. 742.

(7) ZAFIRIADIS et MASTAGLI, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 519.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des conditions expérimentales sur le mécanisme et les conséquences stériques de la désamination nitreuse des amines aliphatiques.* Note de M. **Hugh Felkin**, présentée par M. Pierre Jolibois.

L'action du chlorure de nitrosyle sur la D-α-phényléthylamine en milieu dioxanique conduit au chlorure correspondant avec conservation partielle de la configuration spatiale, ce qui confirme l'hypothèse émise antérieurement de l'existence d'un mécanisme de substitution intramoléculaire lors de la désamination nitreuse des amines aliphatiques.

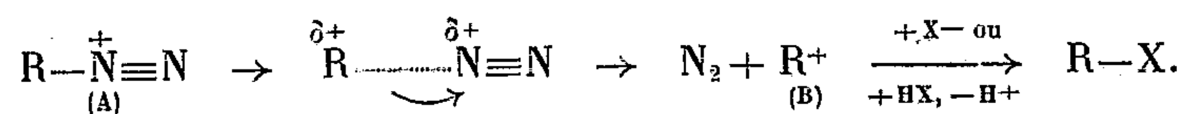
On sait actuellement qu'une même réaction de substitution peut souvent se dérouler suivant deux et parfois trois mécanismes distincts, selon la structure du composé étudié et la nature des conditions expérimentales. On sait également qu'il existe une corrélation étroite entre le mécanisme d'une réaction de substitution et les changements de configuration stérique subis au cours de la réaction par l'atome de carbone qui est le siège de la substitution (¹), (²). Cette corrélation entre le mécanisme d'une réaction de substitution et ses conséquences stériques acquiert une importance primordiale dans l'étude de certaines réactions comportant plusieurs stades successifs et non-dissociables. Cela est vrai en particulier pour les réactions de substitution auxquelles donne lieu la désamination nitreuse des amines aliphatiques; en effet, dans ce cas, les données cinétiques ne peuvent renseigner que sur le mécanisme du stade le plus lent (*a*) (³) qui n'est pas celui de la substitution proprement dite (stade *c*) :



$$R{-}NH_2 + NO{-}Y \xrightarrow[(a)]{} R{-}NHNO \xrightarrow[(b)]{H^+} \underset{(A)}{R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N} \xrightarrow[(c)]{X^- \text{ ou } HX} R{-}X + N_2$$

$$(Y = NO_2,\ Cl,\ \ldots;\ X = OH,\ Cl,\ OCOR',\ OR',\ \ldots).$$

Différentes considérations ont amené les auteurs à admettre, depuis un certain temps déjà, que le dernier stade (*c*) de la désamination nitreuse se fait uniquement par un mécanisme du type monomoléculaire, l'ion diazonium instable (A) se transformant d'abord, par perte d'une molécule d'azote, en ion carbonium (B) qui réagit ensuite avec un des constituants du milieu réactionnel :



$$\underset{(A)}{R{-}\overset{+}{N}{\equiv}N} \rightarrow \overset{\delta+}{R}\cdots\cdots\overset{\delta+}{N}{\equiv}N \rightarrow N_2 + \underset{(B)}{R^+} \xrightarrow[+HX,\ -H^+]{+X^- \text{ ou}} R{-}X.$$

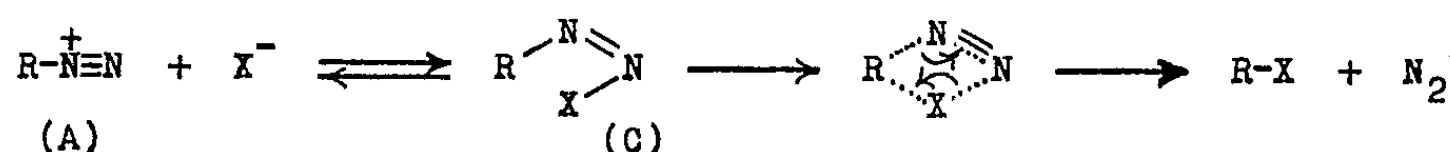
(¹) E. D. Hughes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. C17.

(²) W. A. Cowdrey, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman et A. D. Scott, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1252.

(³) A. T. Austin, *Thèse*, Londres, 1950.

Cette façon de voir a été étayée récemment ([1]), ([4]) : la désamination nitreuse d'amines optiquement actives en milieu aqueux ou alcoolique entraîne toujours les conséquences stériques (généralement inversion + racémisation) qui caractérisent dans d'autres réactions le mécanisme monomoléculaire.

Cependant, certains résultats que nous avons obtenus lors de la désamination nitreuse d'α-amino-alcools ([5]), ainsi que certaines observations antérieures ([6]) relatives à la désamination d'amines simples, paraissent incompatibles avec ce seul mécanisme monomoléculaire et nous ont amené à conclure ([5]) que le dernier stade (*c*) de la réaction pouvait également se dérouler, dans certaines conditions et en particulier en milieu dioxanique anhydre, suivant un mécanisme intramoléculaire, à partir d'une forme diazo (C) en équilibre avec l'ion diazonium (A) :



Dans la présente Note nous apportons une preuve expérimentale de l'existence, dans des conditions appropriées, d'un tel mécanisme de substitution; en effet, nous avons constaté que l'action du chlorure de nitrosyle sur la D-α-phényléthylamine $C_6H_5—CHNH_2—CH_3$ (I), en milieu dioxanique, conduit au chlorure correspondant $C_6H_5—CHCl—CH_3$ (II) avec conservation partielle de la configuration spatiale de l'atome de carbone qui est le siège de la substitution. Or, il a été montré dans d'autres réactions ([2]) qu'une telle conséquence stérique caractérise précisément une contribution partielle du mécanisme intramoléculaire.

L'existence, dans des conditions appropriées, d'un mécanisme intramoléculaire de substitution lors de la désamination nitreuse des amines aliphatiques montre que, contrairement à ce que l'on aurait pu être tenté de conclure d'après la plupart des travaux antérieurs, cette réaction, comme de nombreuses réactions de substitution ([1]), peut s'effectuer suivant au moins deux mécanismes distincts.

([4]) P. Brewster, F. Hiron, E. D. Hughes, C. K. Ingold et P. A. D. S. Rao, *Nature*, 166, 1950, p. 179.

([5]) H. Felkin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2203.

([6]) E. Ott, E. Zinnius, R. Wegler, D. Beischer et K. Packendorff, *Liebigs Ann.*, 488, 1931, p. 186, ont montré qu'en présence d'acide acétique glacial, l'action de l'acide nitreux sur l'α-phényléthylamine optiquement active conduit à l'α-phényléthanol et son acétate de même signe de rotation. Ce résultat correspond ([2]), ([4]) à une conservation partielle de la configuration spatiale. P. D. Bartlett et L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3184, ont constaté que l'apocamphylamine peut être transformée sans difficulté, par désamination nitreuse, en alcool ou en chlorure correspondant; or, la structure de cette amine est incompatible avec les mécanismes de substitution mono- et bimoléculaires.

L'amine (I) a été choisie, d'une part, parce que les configurations relatives des composés (I) et (II) sont connues [2], [4], et, d'autre part, parce que sa structure carbonée favorise tout particulièrement le mécanisme intramoléculaire [2]. L'action, à la température ambiante, d'un excès d'une solution dioxanique (2,5 M) de NOCl sur une solution dioxanique (1,0 M) de l'amine (I) [α_D^{20} + 14°,8(l=1)], contenant un équivalent d'HCl, conduit au chlorure (II) [α_D^{20} + 14°,7 (l=1)]. A l'état optiquement pur, ces composés possèdent respectivement les rotations α_D^{20} + 38°,7 [7] et α_D^{16} + 99°,6 [8]. La conservation de la configuration spatiale est donc d'environ $14,7/99,6 \times 38,7/14,8 \times 100 = 39\,\%$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Combinaisons moléculaires colorées entre les phénazines méthylées respectivement en* 1 *et* 2 *et leurs* N-*dihydrures*. Note (*) de M. **Edmond Toromanoff**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Suite de l'étude des associations moléculaires dans la série de la phénazine. Cas des méthylphénazines.

Nous avons étendu aux deux homologues immédiats de la phénazine, I, les phénazines méthylées, III, et IV, respectivement en 1 et 2, nos recherches antérieures [1] sur les associations moléculaires colorées entre la phénazine, I, et son dihydrure, II, ces associations étant l'une, bleue, équimoléculaire, l'autre, violette, tétramoléculaire avec trois molécules de phénazine pour une de dihydrure.

a. Ces méthylphénazines, III et IV, ont été obtenues par chauffage avec la poudre de fer des nitro-2 diphénylamines méthylées, respectivement, en 2' et 4' suivant la méthode de Waterman et Vivian [2]. Signalons cependant que la méthyl-1 phénazine, III, n'avait pas encore été préparée par cette voie.

Les dérivés dihydrogénés, incolores, de ces phénazines méthylées respectivement en 1 et 2, n'étaient pas décrits, sans doute en raison de leur grande autoxydabilité (spécialement le dérivé méthylé en 2); ils ont été obtenus par réduction des méthylphénazines au moyen de l'hydrosulfite de sodium, en milieu hydroalcoolique et purifiés par sublimation sous un vide de quelques millimètres de mercure. Ils ont été caractérisés par leurs dérivés acétylés, incolores également, préparés dans les mêmes conditions que ceux de la dihydrophénazine, II; méthyl-1 dihydro-9.10 phénazine, F_{inst} 176-178°; dérivé monoacétylé, $C_{15}H_{14}N_2O$, F_{inst} 203-204° (alcool); dérivé diacétylé, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 184-185° (alcool); méthyl-2 dihydro-9.10 phénazine, F_{inst} 295-297°; dérivé monoacétylé, $C_{15}H_{14}N_2O$, F_{inst} 214-215° (alcool); dérivé diacétylé, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, F_{inst} 136-137° (alcool).

---

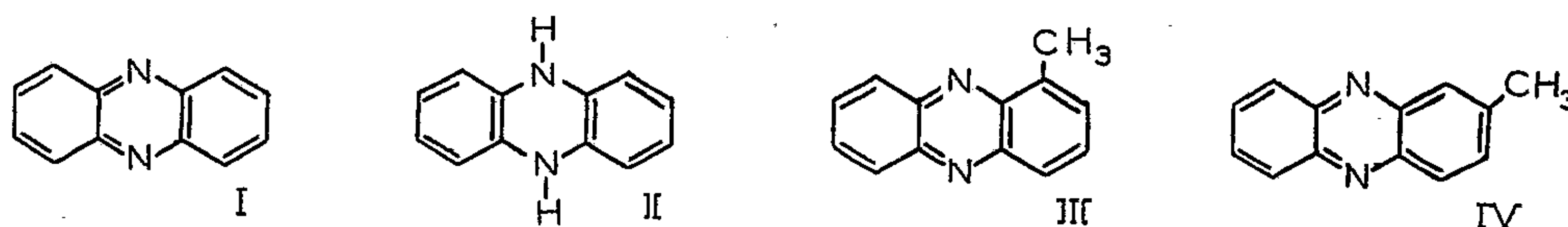
(7) B. Holmberg, *Ber. dtsch Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 997.
(8) W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 741.

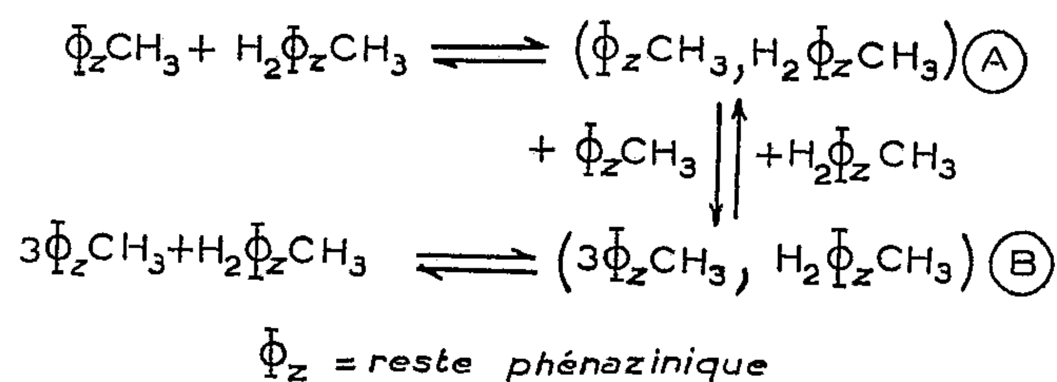
(*) Séance du 12 janvier 1953.
(1) Ch. Dufraisse, A. Étienne et E. Toromanoff, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2379.
(2) U. S. P., 2292808, 1942; *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 289.

Pour la préparation des associations moléculaires nous avons procédé comme dans le cas de la phénazine, c'est-à-dire, par mélange de la phénazine et de son dihydrure, en proportions convenables, non dissous en présence d'alcool, et en prenant les précautions, déjà mentionnées, contre l'action oxydante de l'air (1).

Nous envisagerons d'abord le cas de la méthyl-2 phénazine qui présente le plus d'analogies avec celui de la phénazine.

b, En effet, la méthyl-2 phénazine, comme la phénazine, contracte avec son dihydrure, deux catégories distinctes d'associations : l'une équimoléculaire, de type A, plaquettes bleues, F_{inst} 217-220°, et l'autre tétramoléculaire, de type B, (3 mol de méthyl-2 phénazine, 1 mol de dihydrure), prismes violet-noir, F_{inst} 163-165°. Toutefois, ces deux associations exigent, l'une et l'autre, pour être obtenues pures, un excédent de méthyl-2 phénazine sur leurs compositions propres, ce qui était nécessaire également pour le corps violet mais non pas pour le corps bleu de la phénazine simple. Ces différences entre les deux séries viennent de ce que les corps colorés de la méthyl-2 phénazine sont moins stables, en présence de solvant, que les analogues de la phénazine, sans doute à cause de la très faible solubilité de la méthyl-2 dihydrophénazine. En effet, traités par un solvant (alcool) les cristaux bleus et violet-noir, dans le cas de la méthyl-2 phénazine, se décomposent avec précipitation du dihydrure très peu soluble alors que, dans le cas de la phénazine, les cristaux bleus, dans les mêmes conditions, se dissocient partiellement sans changer de nature. Quant aux cristaux violet-noir, à condition d'opérer avec le minimum de solvant, on peut observer, comme dans le cas de la phénazine, leur dissociation partielle avec transformation en cristaux bleus qui sont décomposés, ensuite, par addition ultérieure de solvant.





c. La méthyl-1 phénazine présente la particularité de ne donner avec son dihydrure que l'association tétramoléculaire, de type B (3 mol de méthyl-1 phénazine, 1 mol de dihydrure), cristaux violet rouge, F_{inst} 170-172°; la combinaison équimoléculaire, de type A, ne paraît pas se former. Ce corps

violet peut être obtenu, pur, par mélange des constituants, en proportions théoriques correspondant à la composition propre des cristaux contrairement aux corps violets analogues de la phénazine et de la méthyl-2 phénazine, et, de plus, traités par un solvant, les cristaux violets se dissocient partiellement sans changer de nature.

L'absence de combinaison équimoléculaire, de type A, dans ce dernier cas, est surprenante étant donnée l'obtention aisée d'une telle combinaison équimoléculaire dans le cas d'un autre dérivé de la phénazine substitué en α par un groupe carbonamide [*voir* en particulier ([3])]. Il est vrai que le groupement amide est stériquement moins encombrant que le méthyle, ce qui pourrait, peut-être, fournir l'explication de cette anomalie.

d. Un caractère particulier met nettement à part le groupe des méthylphénazines. Il avait été souligné dans les Notes antérieures ([1]), ([3]) que les associations colorées obtenues, n'avaient aucune solubilité propre dans les solvants : en effet, on n'observait jamais, en solutions, des colorations comparables à celles des cristaux bleus, violets ou verts. Il en est tout autrement ici : au cours du chauffage, puis du refroidissement de solutions concentrées de mélanges de méthyl-1 ou 2 phénazine et du dihydrure, on voit apparaître des colorations foncées, allant du brun au bleu, susceptibles, même, de subsister au contact des cristaux violets, toutefois avec une intensité moindre, dans certaines conditions, à la température ordinaire.

Il semblerait donc que les corps colorés correspondant aux méthylphénazines puissent avoir une certaine solubilité propre dans les solvants.

GÉOLOGIE. — *Les formations sédimentaires entourant le massif éruptif de Cavallo (Nord-Constantinois, Algérie).* Note de MM. **Michel Durand Delga, Louis Glangeaud, Jean Magné** et **Georges Tayeb**, présentée par M. Paul Fallot.

Le massif éruptif de Cavallo, d'environ 30 km² de superficie, montre au centre des coulées, tufs, etc. du Burdigalien terminal, au moins en partie, à la périphérie des intrusions, très probablement plus récentes. Il est entouré de formations sédimentaires du Miocène inférieur, datées par la microfaune; elles surmontent une série nummulitique complexe.

Le massif de Cavallo forme un promontoire limitant à l'Est le golfe de Bougie. Il constitue les reliefs les plus occidentaux de la Petite Kabylie, devant les Babors. Ce massif comporte ([1]) : au centre, un complexe de

([3]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et E. Toromanoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 920.

([1]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1934, p. 515-522; *Publ. XIXe Congrès géol. int.*, Alger, 1952, 1re série, n° 25 (voir *fig.* 39, stades 3 et 4).

coulées, tufs, brèches; à la périphérie, des intrusions, parfois verticales, parfois laccolitiques, souvent obliques, de microgranodiorites, dacites, etc. Exceptionnellement, des formations sédimentaires sont observables dans l'Éruptif.

Depuis longtemps objet de recherches pétrographiques (L. G.), ce massif est prospecté (G. T.) par le Bureau de Recherches Minières de l'Algérie. D'autre part, sa bordure sédimentaire a donné lieu à de récentes investigations (M. D. D.) à l'occasion des levers de la feuille au 50 000e « Djidjelli » : une importante microfaune (J. M.) a été ainsi recueillie.

Le massif de Cavallo est entièrement situé au milieu de formations tertiaires. *A l'Est du massif*, il s'agit surtout d'argiles et de grès, considérés depuis Tissot (1881) jusqu'à maintenant comme du Nummulitique supérieur; ces couches se relient sans discontinuité, vers l'Est et le Sud-Est, aux grands affleurements tertiaires du Sahel de Djidjelli. A Cavallo, leur substratum est inconnu; il peut toutefois être constitué par du Mésozoïque, car, à travers le Nummulitique, giclent de nombreux diapirs de Trias gypsifère (bassin du Haut Oued Bourchaïd). *Au Sud du massif*, entre Les Aftis et El Aouana, les formations tertiaires se réduisent à un mince liseré contre l'Éruptif. Dans cette région, le substratum secondaire (Sénonien, Lias, Trias) apparaît largement.

Nos recherches permettent de différencier dans ces assises tertiaires : le Nummulitique, argilo-marneux à la base, gréseux au sommet (plus de 1000 m au total) et le Burdigalien, surtout marneux (200 m au maximum).

Le Nummulitique débute par une puissante *série argilo-marneuse* grisâtre, dans laquelle s'intercalent des niveaux plus ou moins lenticulaires de : grès quartzeux, grès psammitique; argiles bariolées rouges et vertes; roches siliceuses blanches et noires; calcaires à grain fin; etc. Les variations latérales de faciès sont brusques et fréquentes. Dans certains cas, on a un vrai Flysch. Ces formations ont livré quelques rares fragments de Nummulites. Il doit s'agir d'Oligocène, par analogie de faciès avec les couches qui, vers Taher, 30 km plus à l'Est, ont fourni dès leur extrême base, des faunes de cet âge. Le Nummulitique se termine par une épaisse *série de grès quartzeux* blancs, « numidiens ». Entre les barres gréseuses se placent des niveaux argileux, souvent puissants, de couleur variée. Comme plus à l'Est, ce « Numidien » doit être d'un âge oligocène élevé.

Le Burdigalien montre une série surtout marneuse. Il repose en apparente continuité, mais en nette discordance cartographique, sur des niveaux très variés du Nummulitique. Ce Miocène est localisé en une étroite bande, ceinturant le massif éruptif, vers le centre duquel il plonge constamment. Ses faciès varient latéralement avec une grande rapidité. Il montre des assises aux caractères typiques (2), identiques à celles du bassin de Djidjelli (3) : marnes gris-bleues, jaunâtres par oxydation, avec

(2) Reconnus au Sud-Ouest du massif par A. Lambert (Communication orale, en 1949).
(3) M. Durand Delga et J. Magné, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1952, p. 225-227.

parfois des lits ou des miches de calcaire jaune; marnes grises avec de grossières microbrèches calcaires; grès sableux, calcareux, à très rares débris de Lamellibranches. On relève aussi des couches riches en muscovite détritique. Dans les marnes se voient des lits conglomératiques, à débris non classés, peu ou pas roulés, empruntés aux formations plus anciennes, essentiellement au Nummulitique. Enfin, au Sud du massif, on distingue des niveaux lenticulaires « à faciès oligocène » (grès numidiens, etc.) intercalés dans les assises burdigaliennes. *L'hypothèse* la plus plausible semble être que ces niveaux proviennent de la « sédimentation », dans la mer burdigalienne, de pans rocheux, parfois énormes, ayant glissé à partir de proches reliefs émergés : les agents de transport ont pu être, à l'air libre, des coulées boueuses; plus loin, les vases fines tapissant le talus sous-marin, qui pouvait être très incliné par suite, peut-être, de phénomènes sismiques.

Les microfaunes ([4]) recueillies dans les marnes caractérisent le Burdigalien. Leur richesse en Foraminifères planctoniques est considérable. On doit citer : *Globigerinoides trilocularis* (d'Orb.) (TF, dominant sur les autres espèces par le nombre d'individus), *G. sacculifera* (Brady) (AR à F), *Globigerina bulloides* d'Orb. (AR), *G. altispira* Cush. et Jarv. (AR), *Globorotalia mayeri* Cush. et Ell. (AR à F). Le benthos est riche en espèces, mais généralement assez pauvre en individus. Notons : *Spiroplectammina carinata* (d'Orb.) (R), *Rotalia beccarii* (Linné) (AR à El Aouna, F parfois à Bou-Yalou), *Siphonina bradyana* var. *burdigalensis* Col. (AR), *Eponides umbonatus* Reuss (R), *Cibicides floridanus* var. *miocenica* Col. (R), *C. pseudoungerianus* (Cush.) (AR), *C. boueanus* (d'Orb.) (AR), *Elphidium crispum* (Linné) (R), *Nonion pompilioides* (Ficht. et Moll) (AR), *Uvigerina pygmea* d'Orb. (R), *Bolivina algeriana* Gl., Mag. et Mur. (R), *Virgulina* (*Virgulinella*) *miocenica* Cush. et Pont. (AR), *Amphistegina lessonii* d'Orb. (AR), *Allomorphina macrostoma* Kar. (R), *Pseudoglandulina comatula* (Cush.) (AR), etc.

Conclusions. — *Au point de vue paléogéographique*, la mer burdigalienne a envahi la région de Cavallo, que bordaient, juste au Sud, des reliefs émergés. Une liaison marine directe entre le Sud du « golfe » de Cavallo et les lambeaux miocènes des Babors (dont les plus proches sont à quelques 15 km au Sud-Ouest) paraît ainsi exclue. Vers l'Est, par contre, on peut admettre que la zone entre Cavallo et le bassin burdigalien de Djidjelli ([3]) a été, elle aussi, immergée au début du Miocène.

Au point de vue volcanologique, il est maintenant possible de préciser l'époque des venues éruptives de Cavallo. *Les formations de surface* (coulées, tufs, etc.) par leur position, sont nécessairement immédiatement postérieures aux couches marines burdigaliennes. Celles-ci, il est vrai, remanient localement de petits débris éruptifs : le volcanisme a ainsi débuté timi-

---

([4]) Les notations TF, F, AR, R indiquent les espèces très fréquentes, fréquentes, assez rares et rares.

dement au cours du dépôt des marnes miocènes. *Les intrusions* sont, pour la plupart, au contact du Burdigalien, qu'elles recoupent et métamorphisent : leur âge exact (probablement miocène) est encore inconnu. Ainsi, l'âge des formations éruptives de Cavallo est conforme à l'évolution détrogénétique de la « Province pétrographique kabylienne », ainsi que l'un de nous ([1]) l'a déjà envisagé.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Carbonifère antéstéphanien dans la série cristallophyllienne du massif de Belledonne (Alpes françaises).* Note de MM. **Pierre Bordet** et **Claude Bordet**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une coupe tracée du Nord-Ouest au Sud-Est à travers la partie septentrionale du massif cristallin de Belledonne, d'Albertville au Grand Mont et au delà, rencontre successivement les éléments suivants :

1° Une série que nous appellerons des « schistes satinés ». Elle constitue la totalité du « rameau externe » de Belledonne. C'est une énorme formation de plus de 5 000 m d'épaisseur, d'une extrême monotonie; pourtant, sa base est un peu plus schisteuse, son sommet un peu plus gréseux. La roche est une sorte de « flysch » épimétamorphique, une microbrèche formée de fragments de roches cristallines et de calcite, le tout recristallisé et séricitisé, parfois micacé et amphibolitisé. Elle ressemble par plusieurs côtés aux schistes lustrés de la zone interne des Alpes. On y rencontre localement des niveaux conglomératiques, quelques passées de schistes graphiteux, plus rarement des bancs de cipolin et des filons ou coulées de roches volcaniques.

Elle dessine un grand synclinal dont le flanc occidental, peu incliné, pend d'une trentaine de degrés vers le Sud-Ouest, tandis que le flanc oriental est redressé à la verticale et même localement rebroussé. L'axe de ce synclinal passe entre la Pointe de la Grande Journée et la Pointe de Lavouet, à 1500 m à l'Ouest du col de la Bathie (carte au 1/50 000; feuille de Bourg-Saint-Maurice).

2° Un synclinal « médian », formé de trias (quartzites, gypse et cargneules) et de lias à faciès dauphinois (largeur : environ 800 m) constitue la zone déprimée du col de la Bathie.

3° Une série dite « verte » à cause de sa couleur dominante, affleure dans le « rameau interne »; assez variée, elle comprend successivement :

des schistes noirs (0 à 100 m);

des schistes chloriteux verts (300 m);

à nouveau, par répétition tectonique, des schistes noirs avec lits de charbon (500 m au maximum) dans lesquels sont exploitées les ardoisières de Cevin;

des schistes chloriteux verts (50 m);

des migmatites dues à la transformation des schistes verts (1000 m); enfin, des schistes noirs (50 m) avec, localement, des lentilles de conglomérat stéphanien, prolongement vers le Sud du Stéphanien d'Arèches.

4° Toujours dans le rameau interne, on trouve une récurrence de la série des schistes satinés (800 m).

5° Enfin, une zone de migmatites dues à la transformation des schistes satinés. Celle-ci, en relief dans la topographie, constitue la crête géographique du massif (Pointe de Comborsier : 2 538 m, Grand Mont : 2 689 m, etc.). Elle s'étend sur une largeur de 2 000 m, jusqu'au contact de la série sédimentaire de couverture dans la région du col de la Louse. On y trouve, localement intercalés, des bancs d'éclogite.

Plusieurs bandes de cargneules triasiques sont pincées dans les formations du rameau interne; l'un d'entre nous ([1]) a montré que ces bandes devaient être interprétées comme dues à des remplissages *per descensum* de fractures affectant cette série; de fait, elles ne modifient pas sensiblement les rapports des éléments cristallins entre eux, contrairement à ce qui se serait nécessairement produit s'il s'était agi de vrais synclinaux d'une pareille profondeur.

Un certain nombre d'accidents tectoniques d'importance variable peuvent être reconnus sur cette coupe :

1° Le synclinal secondaire médian correspond à un rapprochement des deux rameaux : si l'on admet que l'épaisseur de la série satinée était initialement la même dans les deux branches du synclinal qu'elle constitue, il faut estimer ce rapprochement à plusieurs milliers de mètres.

2° La comparaison avec d'autres coupes prises en différents points du massif, montre que la série verte est ici, outre son redoublement, fortement laminée; il manque, en particulier, des schistes chloriteux verts sur son bord interne.

3° Le contact entre schistes satinés et migmatites correspondantes est écrasé et faillé.

C'est dans les schistes noirs des ardoisières de Cevin que nous avons eu la chance de trouver une flore en mauvais état de conservation, mais dans laquelle M. P. Pruvost a pu reconnaître des empreintes de Cordaïtes, d'Astérophyllites, de Calamites (probablement *Asterocalamites*), parfois de grande taille, enfin des pinnules attribuables soit à *Linopteris*, soit à *Neuropteris* gr. *gigantea*. L'état des trouvailles actuelles ne permet pas de préciser s'il s'agit de Culm (Dinantien) ou de Westphalien; on peut seulement conclure qu'il s'agit certainement d'une flore *carbonifère antérieure au Stéphanien*.

([1]) Cl. Bordet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 732.

Il y a donc lieu de distinguer avec soin dans les massifs cristallins externes des Alpes :

les schistes noirs associés aux schistes chloriteux verts qui sont carbonifères antéstéphaniens et font partie de la « série cristallophyllienne »;

les schistes noirs associés à des conglomérats typiques qui sont stéphaniens inférieurs; ceux-ci reposent en discordance, soit sur les schistes satinés du rameau externe (région d'Allevard), soit sur ceux du rameau interne (Grandes Rousses); mais il arrive également qu'ils se trouvent pincés à la manière des « sillons houillers » du Massif Central, dans les accidents qui mettent en contact les deux séries, comme c'est le cas dans la coupe ci-dessus.

La distinction des deux termes du Carbonifère peut alors devenir très difficile, voire impossible. En l'absence de flore, le seul critère utilisable est la différence de métamorphisme de ces deux formations, apparente lorsqu'elles sont fraîches, mais qui peut être complètement oblitérée par écrasement.

GÉOLOGIE. — *Représentation de la sédimentation du Jurassique supérieur en fonction du temps.* Note de M. **Maurice Dreyfuss**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les dépôts sédimentaires étant fonction de nombreux facteurs, parmi lesquels le temps, il est évidemment d'un grand intérêt de pouvoir exprimer ce dernier en valeur absolue, ce qui n'est pas le cas lors des représentations habituelles, utilisant les sédiments eux-mêmes comme échelle chronologique (1).

Les étages étant définis, soit grâce à des phénomènes paléogéographiques (transgressions et régressions), soit par comparaison avec une formation type, ont une durée variable, et ne peuvent servir d'unité de temps. Les zones d'ammonites seraient, si l'on en croit Simpson et H. et G. Termier (2) un bien meilleur chronographe, découpant le Jurassique en tranches d'une durée moyenne de 750 000 ans.

On peut chercher à vérifier la valeur chronométrique des zones en se basant sur la notion bien connue que les lacunes diminuent d'importance vers le centre des bassins de sédimentation; on dresse des graphiques en portant en abscisses les zones successives suivant les diverses combinai-

(1) A. Carozzi, *Arch. des Sc.*, 3, fasc. 1-2, 1950; M. Dreyfuss, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 511-530; A. Lombard, *Bull. Soc. Belge de géol.*, 11, 1952, p. 44-82; P. Pruvost, *Liv. Jub. Soc. Géol. Fr.*, 1930, p. 545-564.

(2) Simpson, *Rythme et modalité de l'évolution*, 1950; H. et G. Termier, *Initiatiou à la Paléontologie*, 1952.

sons admissibles, en donnant à chaque zone une valeur égale; la puissance des sédiments correspondant à chacune de ces unités est portée en ordonnées, dans l'ordre de la succession stratigraphique. Au centre d'un bassin, le graphique doit être une droite si la répartition des zones est bien proportionnelle au temps.

Pour le Jurassique supérieur de l'Est de la France, cette condition est sensiblement remplie dans le sud du département de la Meuse, avec la répartition suivante des zones, épaisses chacune d'environ 70 m : Callovien, 3 zones (*macrocephalus*, *anceps*, *athleta*); Divésien, 2 zones (*mariæ*, *cordatum*); Argovien, 1 zone (*transversarium*); Rauracien, 1 zone (*bimammatum*); Séquanien, 1 zone (*achilles*); Kimméridgien, 2 zones (*tenuilobata*, *pseudomutabilis*); Bononien, 2 zones (*portlandica*, *bononiensis*).

L'échelle de temps ainsi établie sera probablement améliorable par voie de statistique; telle qu'elle se présente, elle doit être exacte à 100 ou 200 000 ans près par zone. Malgré cette imprécision, elle permet des *comparaisons entre les différents termes d'une même série*, alors que les méthodes stratigraphiques classiques autorisent seulement l'étude régionale d'une zone ou d'un étage.

Pour procéder à ces comparaisons, on établit tout d'abord un graphique épaisseurs-temps : l'axe des x est divisé en autant de parties égales qu'il y a de zones entre la base et le sommet des couches; la série stratigraphique est représentée le long de l'axe des y. La courbe obtenue est formée de segments de droite successifs, plus ou moins inclinés suivant l'intensité moyenne de la sédimentation; par analogie avec les courbes théoriques de Barrel et de Kuenen (3), on peut parler de « courbe du niveau supérieur de la sédimentation » ou, mieux, de *courbe globale d'accumulation*.

Malgré son intérêt, un tel graphique est insuffisant. Pour le compléter, on ajoute tout d'abord les indications bathymétriques concernant chaque niveau ou ensemble de couches pour lesquels il est possible de le faire (4) : les profondeurs sont portées en ordonnées au-dessus des points correspondants de la courbe d'accumulation, à la même échelle que les épaisseurs. En réunissant les points obtenus, on obtient une *courbe des variations du niveau de la mer*, permettant d'apprécier la subsidence; celle-ci est d'autant plus accentuée que la courbe est ascendante, et il y a soulèvement si la courbe descend.

Enfin, il faut essayer de tenir compte des multiples facteurs, autres que la profondeur de l'eau, dont chacun constitue une inconnue du problème complexe de la sédimentation. Pour celà, nous remarquerons que le fond

(3) J. BARREL, *Bull. geol. Soc. of Amer.*, 28, 1917, p. 776-798; P. KUENEN, *Marine geology*, 1951.

(4) M. DREYFUSS, *loc. cit.*

de la mer est, suivant les circonstances de lieu, de temps, d'agitation, d'importance des apports clastiques et du matériel organique, etc., le siège d'une sédimentation plus ou moins active, de phénomènes de transport sans dépôt, ou d'érosion ([5]). Tout se passe comme s'il existait, à un moment donné en chaque région d'une mer déterminée, une surface réelle ou fictive, au dessous de laquelle se produisent des dépôts, tandis qu'au-dessus l'érosion est seule possible. Cette surface, *surface d'équilibre entre sédimentation et érosion*, est située au-dessus du fond lorsqu'il y a sédimentation; de nombreux caractères des dépôts dépendent de sa position. Lorsqu'il y a érosion, on peut admettre que la surface, fictive cette fois, se trouve au-dessous du fond. La coïncidence de la surface d'équilibre et du fond se traduit par un transport, sans érosion ni dépôt.

L'existence de « hard grounds » et d'interruptions permet de reconnaître dans une série géologique les positions successives de la surface d'équilibre par rapport au fond : on représente ces variations sur le graphique par une courbe placée tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle d'accumulation.

Il ne semble pas possible actuellement de déterminer en valeur absolue la distance des deux courbes; des études lithologiques détaillées, par des méthodes analogues à celles mises en œuvre par A. Carozzi ou A. Lombard ([6]), donneront sans doute des résultats en ce sens. Mais, même sans cette précision, la discussion et la comparaison de graphiques comprenant les trois courbes décrites ci-dessus donnent déjà, comme nous le verrons, des résultats intéressants.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du jus de Raisin sur la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés* « in vitro ». Note de M. **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Heim.

Le jus de Raisin possède la propriété de stimuler la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère.

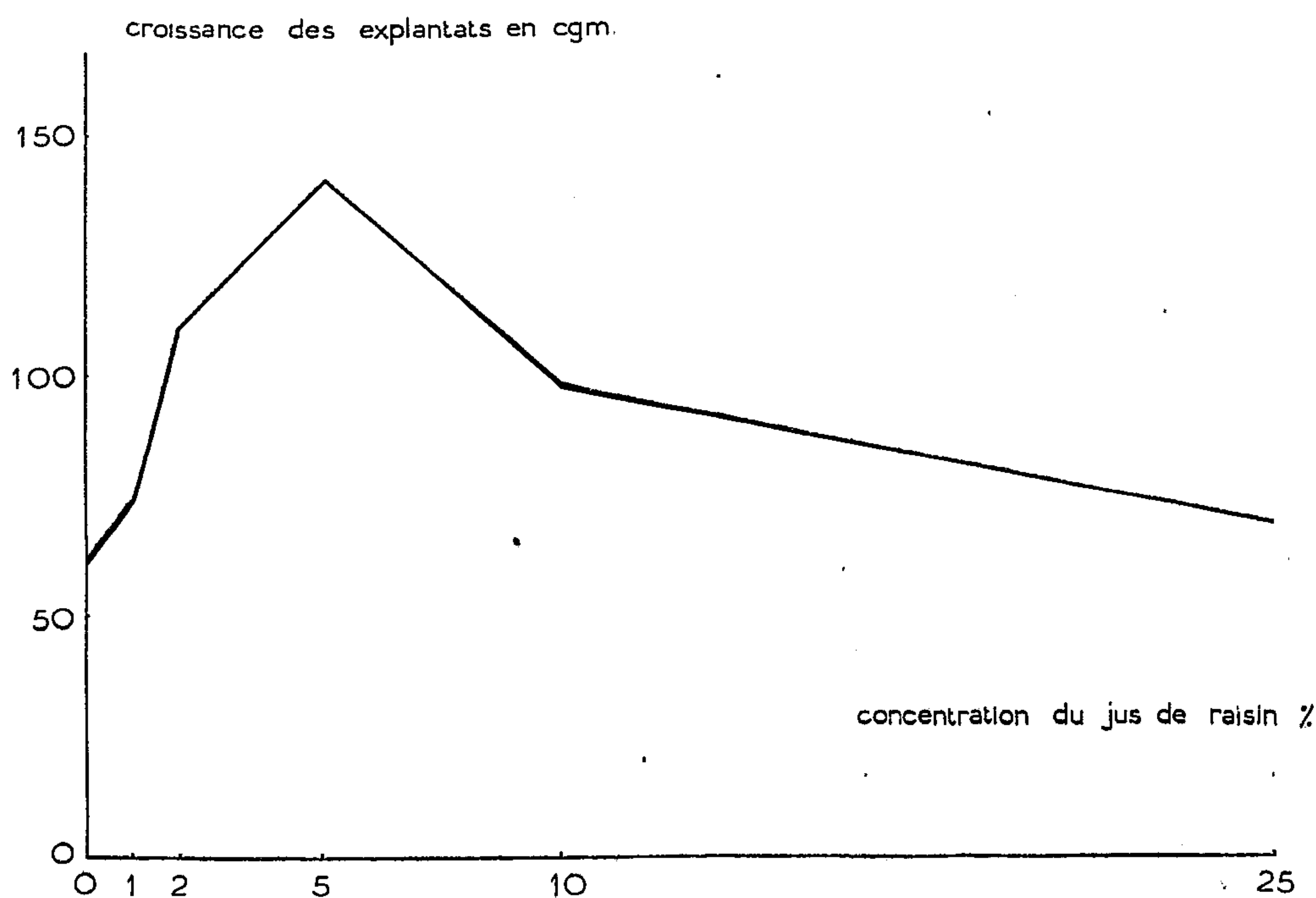
On sait que certains produits naturels possèdent la faculté de stimuler la prolifération des cultures de tissus de Crown-Gall; c'est ainsi que Duhamet a montré que le lait de coco stimule la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère, de Vigne-Vierge, de Tabac et de Topinambour ([1]), ([2]). Nitsch a constaté que le jus de Tomate excite de la même manière la

([5]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), 11, 1941, p. 371-388.
([6]) *Loc. cit.*

([1]) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 770.
([2]) L. Duhamet, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1781.

prolifération des tissus de Crown-Gall de Tabac et d'*Opuntia* [3]. Enfin, Nétien a observé également la stimulation des tissus normaux de Topinambour et de Carotte par le « lait de Maïs » [4], [5].

A la suite des résultats obtenus avec des produits d'origine très différente, nous avons pensé que cette propriété était peut-être générale; aussi, avons-nous été conduit à rechercher l'activité de diverses substances naturelles, par exemple du jus de Raisin. Ce jus a été obtenu par broyage



Action du jus de raisin sur la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés *in vitro*.

de raisins blancs mûrs puis filtré et ajouté à différentes concentrations (1, 2, 5, 10 et 25 %) aux milieux normalement utilisés pour la culture des tissus de Crown-Gall de Scorsonère. Les explantats furent pesés au début et à la fin de la culture (après 43 jours). Chaque série de culture était constituée par 12 explantats. Le graphique ci-joint, qui résume nos résultats, montre que le jus de Raisin stimule fortement la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère. Cette prolifération augmente avec la concentration et devient optimum pour 5 % de jus de Raisin; elle diminue aux doses supérieures et devient nulle pour une concentration de 25 % qui devient toxique.

---

(3) J. P. Nitsch, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1676.

(4) G. Nétien et G. Beauchesne, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1306.

(5) G. Nétien, G. Beauchesne et Ch. Mentzer, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 92.

Ces résultats montrent que le jus de Raisin possède des propriétés excito-formatrices très nettes et du même ordre que celles du lait de coco et du jus de Tomate, puisqu'il permet la croissance de tissus de Crown-Gall de Scorsonère, qui, comme l'a montré Gautheret, sont insensibles aux hétéro-auxines (6).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide α-naphtalène-acétique sur le métabolisme des tissus de racine de Scorsonère, cultivés* in vitro. I. *Accroissement des cultures et variations des constituants azotés et glucidiques.* Note de M. **Claude Lioret**, présentée par M. Roger Heim.

Les tissus de racine de Scorsonère, mis en présence d'acide α-naphtalène-acétique aux concentrations de 10^{-6} et 10^{-5}, sont le siège d'une augmentation du poids de substance fraîche, d'une diminution des glucides internes, et d'une protéogénèse identique à celle des témoins. Une concentration de 10^{-4} entraîne une protéogénèse peu active et une perte de substance sèche.

A la suite de mes travaux concernant l'influence de l'acide α-naphtalène-acétique sur les échanges gazeux respiratoires de tissus de Crown-Gall de Scorsonère (1), il m'a paru intéressant d'étudier le comportement de tissus normaux soumis à l'action de cette substance. Dans le but de préciser la signification des mesures des échanges gazeux, j'ai suivi également les variations quantitatives des composés azotés et glucidiques contenus dans ces tissus.

Les expériences furent réalisées comme il suit : des fragments de parenchyme vasculaire de Scorsonère, pesant environ 700 mg, sont placés sur des milieux de culture constitués par de la solution de Knop diluée de moitié additionnée de 3 % de glucose, de gélose, et dans certains cas d'acide α-naphtalène-acétique aux concentrations de 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}; les explantats sont retirés du milieu après 1, 8, 15 et 22 jours, pesés et laissés en enceinte close à l'obscurité; les gaz sont extraits et analysés; les tissus sont desséchés, pesés; des dosages d'azote protéique et d'azote soluble organique sont faits sur ces fragments, des dosages de glucides (sucres totaux, saccharose, sucres réducteurs) sont effectués sur d'autres cultures.

Les résultats de ces mesures sont réunis dans le tableau ci-après. Son examen permet de formuler les observations suivantes :

1° Pour le lot de cultures faites sur un milieu sans auxine, on obtient un accroissement des poids de substance fraîche et de substance sèche; la protéogénèse est importante durant les deux premières semaines; la

(6) R. J. Gautheret, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 774.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 237.

quantité d'azote soluble organique varie peu; les glucides totaux présentent une augmentation passagère au cours de la première semaine.

Influence de l'acide α-naphtalène-acétique sur des tissus de racines de Scorsonère cultivés in vitro.

Durée de culture (en jours).	Concentrations en acide α-naphtalène-acétique.	Poids moyen (en mg) par colonie tissulaire. Substance fraîche.	Substance sèche.	Azote protéique.	Azote soluble.	Glucides totaux.	Saccharose.	Sucres réducteurs.
1....	0........	726	130	0,54	2,92	69,2 (*)	13,7 (*)	8,9 (*)
	10^{-6}.....	725	132	0,50	2,97	–	–	–
	10^{-5}.....	702	124	0,50	2,83	–	–	–
	10^{-4}.....	683	135	0,51	3,02	–	–	–
8....	0........	875	169	1,27	3,11	84,9	12,3	9,2
	10^{-6}.....	1239	133	1,18	2,94	50,8	13,2	7,5
	10^{-5}.....	1533	136	1,51	2,48	39,8	7,9	12,1
	10^{-4}.....	739	100	0,70	2,18	33,8	3,2	12,8
15...	0........	1330	172	1,86	2,64	71,6	12,3	7,7
	10^{-6}.....	1722	158	1,73	2,72	55,8	–	19,0
	10^{-5}.....	2592	142	1,79	1,79	39,0	7,3	20,1
	10^{-4}.....	1103	81	0,90	1,52	23,2	0	13,4
22...	0........	1461	182	1,77	2,93	73,2	9,8	7,1
	10^{-6}.....	3161	183	2,01	2,43	63,9	13,9	24,3
	10^{-5}.....	3475	139	1,81	1,53	28,0	7,6	12,4
	10^{-4}.....	1394	80	0,89	1,03	12,6	0	9,6

(*) Données provenant de dosages effectués sur des fragments avant ensemencement.

2° Pour le lot de cultures faites en présence de 10^{-6} d'acide α-naphtalène-acétique, on obtient un accroissement beaucoup plus important du poids de substance fraîche, mais l'accroissement du poids de substance sèche est finalement analogue à celui du témoin et débute plus tardivement; il en résulte une forte élévation de la teneur en eau; les variations des constituants azotés sont identiques à celles du témoin; la quantité de glucides totaux présente une diminution notable au 8ᵉ jour, suivie d'une augmentation légère due en partie à une élévation de la quantité des glucides réducteurs.

3° Pour le lot de cultures faites en présence de 10^{-5} d'auxine, on observe un accroissement encore plus important du poids de substance fraîche, sans augmentation notable du poids de substance sèche; ceci entraîne une teneur en eau très élevée; la protéogénèse est d'abord plus rapide, mais finalement identique à celle des lots précédents; la quantité d'azote soluble organique diminue après 15 et 22 jours, cette diminution correspond à une perte d'azote total par rapport aux cultures âgées de 8 jours; la présence de nitrates a été mise en évidence uniquement pour ce lot; les sucres

totaux subissent une diminution très accentuée, accompagnée d'une augmentation de la quantité de sucres réducteurs.

4° Pour le lot de cultures faites en présence de 10^{-4} d'acide α-naphtalène-acétique, on observe une augmentation du poids de substance fraîche analogue à celle du témoin, mais avec une diminution du poids de substance sèche; la teneur en eau est élevée; la quantité d'azote protéique augmente faiblement, tandis que l'azote soluble organique subit une forte diminution correspondant à une perte importante d'azote total par rapport aux cultures initiales; la quantité de glucides totaux subit une diminution encore plus accentuée, le saccharose disparaît après 15 jours.

Une prochaine Note comparera ces résultats à ceux fournis par les analyses de gaz.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La fixation de l'anhydride carbonique par les feuilles de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger, à l'obscurité, en présence de tensions d'oxygène variées.* Note de M. **Alexis Moyse**, présentée par M. Raoul Combes.

La fixation d'anhydride carbonique et les gains d'acidité effectués par les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum*, à l'obscurité, sont fonction de la fixation d'oxygène. Le substrat de fixation de CO_2 est donc un produit intermédiaire du métabolisme respiratoire.

Poursuivant l'étude du métabolisme des feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger [1], j'ai entrepris l'examen de la fixation de l'anhydride carbonique, à l'obscurité, constatée d'abord par Thomas [2] avec les feuilles d'une Crassulacée voisine, *B. calycinum*, placées dans de l'air enrichi en CO_2.

Les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum*, prélevées le soir, alors qu'elles sont pauvres en acides organiques, sont pesées et mises dans des enceintes immédiatement remplies de gaz (azote et oxygène) renfermant toujours $7 \pm 0{,}2$ % de CO_2.

Les teneurs en O_2 des atmosphères utilisées sont respectivement : 0,2 % d'O_2 (azote), 1, 2, 5, 10, 20, 50 et $93 \pm 0{,}2$ % d'O_2.

Après différentes durées du séjour à l'obscurité, à $T = 19°$, les gaz sont extraits et analysés. Les feuilles sont fixées, les acides solubles dans l'eau sont extraits et l'acidité globale est dosée.

Les courbes de la figure 1 représentent les quantités de CO_2 absorbées, au cours du temps, en centimètres cubes par gramme de substance sèche, pour quelques-unes seulement des tensions d'O_2 étudiées.

(1) Moyse A., *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1656.

(2) M. Thomas et coll., *New Phytologist*, 48, 1949, p. 421-447.

Celles de la figure 2 représentent les gains d'acidité correspondants, exprimés en milliéquivalents par gramme de substance sèche.

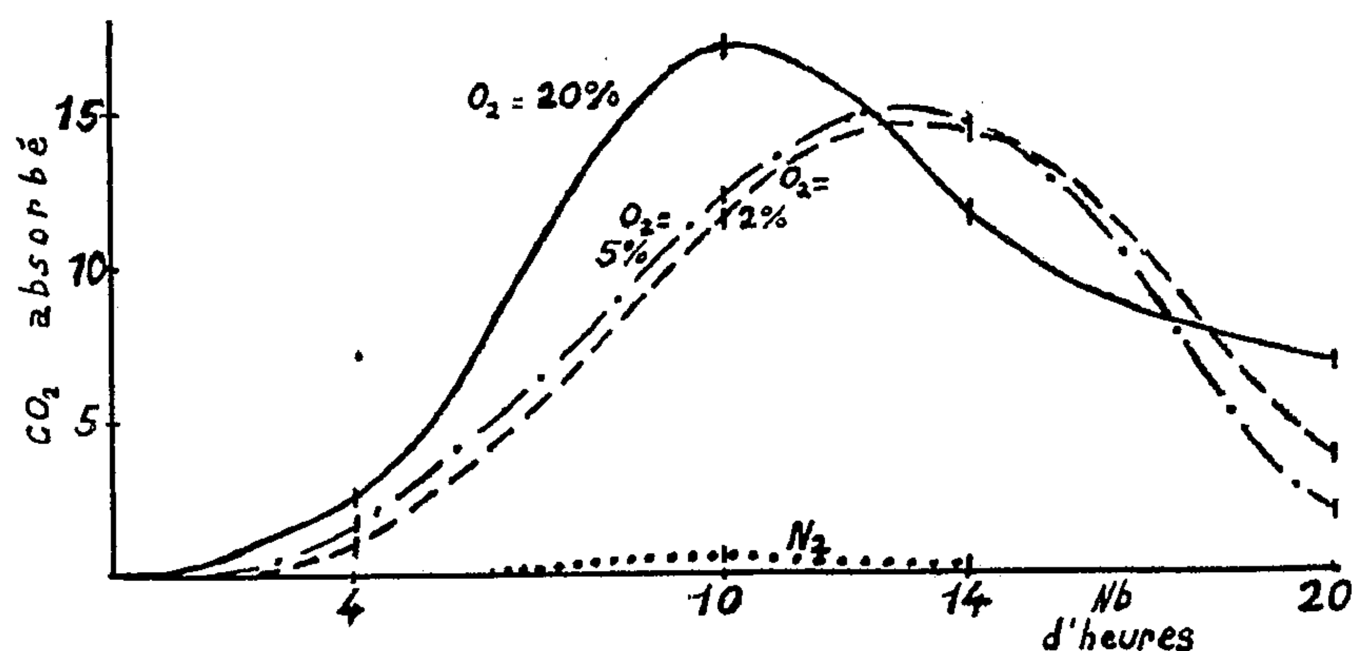


Fig. 1. — *Remarque :* en atmosphère d'azote, l'expérience ne peut être prolongée au delà de 15 h, les feuilles mourant par manque d'O_2. Les teneurs en CO_2 des atmosphères ne sont pas descendues au-dessous de 0,7 % et, sauf dans l'azote, de l'O_2 était toujours présent en fin d'expérience.

Les résultats obtenus avec les tensions d'O_2 intermédiaires et les tensions supérieures à 20 % ne font que confirmer les observations suivantes :

1° La fixation de CO_2, sa diminution après 10 ou 14 h, et les gains d'acidité réalisés par les feuilles en présence de CO_2 et d'air, à l'obscurité, confirment les résultats obtenus par Thomas avec *B. calycinum*.

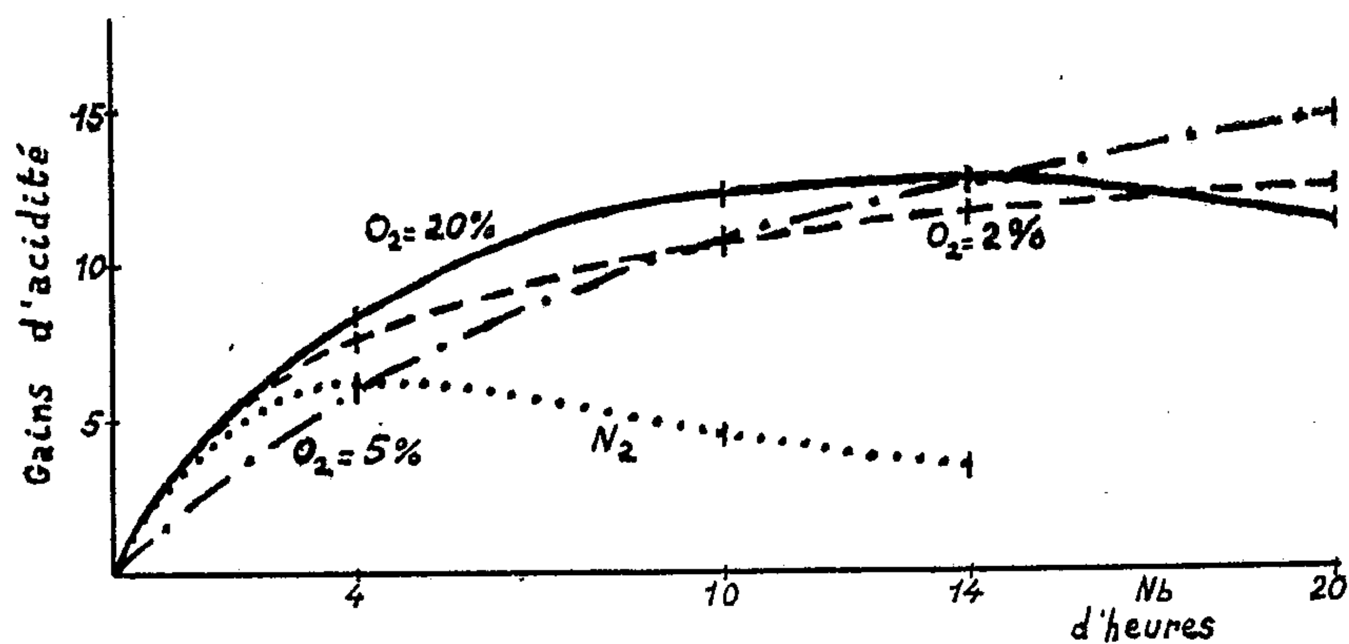


Fig. 2. — *Remarque :* les gains d'acidité de feuilles témoins, placées dans l'air ordinaire, sont du même ordre de grandeur que les gains réalisés par les feuilles mises en présence de $CO_2 = 7 \pm 0,2$ %, $O_2 = 20$ %.

2° De plus :

a. La fixation de CO_2 n'a pratiquement lieu qu'en présence d'O_2 et elle est d'autant plus rapide que l'atmosphère est plus riche en O_2 ;

b. la diminution de la quantité de CO_2 fixée (au-delà de 10 à 14 h) est d'autant plus forte et rapide que la tension d'O_2 est plus élevée;

c. les dosages d'O_2 absorbé permettent de préciser que la fixation de CO_2 est en relation avec la fixation effective d'O_2. Il en est de même des émissions de CO_2 traduites par la chute des courbes;

d. les gains d'acidité sont aussi fonction de la fixation d'O_2.

On sait que les variations de l'acidité sont dues, chez les Crassulacées, aux variations de leur teneur en acides malique et isocitrique [Pucher et coll. ([3])]. Or ces acides peuvent être engendrés par carboxylation d'acides plus simples [*voir* Ochoa ([4])]. Il est donc probable que la fixation de CO_2 s'effectue par carboxylation de substances intermédiaires de l'oxydation des glucides, telles l'acide pyruvique dans le cas de la genèse de l'acide malique, et l'acide α-cétoglutarique pour la genèse de l'acide isocitrique.

Enfin, ces données permettent d'interpréter les variations de l'acidité des feuilles de Crassulacées en fonction de la température, comme les résultats de modifications différentielles des vitesses des réactions partielles dans la chaîne des oxydations respiratoires.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude caryologique des Palmiers*. Note de M. **André Eichhorn**, présentée par M. Raoul Combes.

Les noyaux des Palmiers répondent à des types variés. Chez *Ptychosperma Macarthuri* et *Chamædorea pumila*, la chromatine constitue un réseau périphérique agrémenté d'amas différemment composés d'où un polymorphisme dans les aspects. L'étude du cycle mitotique permet de comprendre l'origine de ces formations. *C. pumila* possède 26 chromosomes somatiques.

Les Palmiers n'ont fait l'objet, jusqu'à présent, que de rares recherches d'ordre cytologique et celles-ci n'ont été entreprises, pour la plupart, qu'en vue de déterminer les nombres chromosomiques chez quelques espèces. Cependant, il était permis de supposer que, dans une famille de semblable importance, il devait se rencontrer des types différents de structure nucléaire. C'est ce que montre, d'une façon évidente, le simple examen de quelques genres. Il est plus particulièrement intéressant de signaler le cas de deux espèces, *Ptychosperma Macarthuri* et *Chamædorea pumila*, appartenant à des genres bien distincts, mais qui, cependant, offrent une ressemblance marquée du point de vue caryologique. De plus, l'aspect de leurs noyaux somatiques n'est pas d'un type banal et retient, de ce fait, davantage l'attention.

A un premier examen du méristème radiculaire, on constate un évident polymorphisme de la structure nucléaire interphasique et il semble malaisé d'établir un schéma valable en raison de la dissemblance existant entre

([3]) *Plant Physiology*, 22, 1947, p. 477-493.

([4]) *Symposia of the Society for experimental Biology*, n° 5, 1951, p. 29-51.

les noyaux de cellules voisines. Cette diversité dans l'aspect tient à la présence, à côté de filaments relativement fins, qui forment comme une trame à la périphérie du noyau, sans plonger dans la cavité nucléaire même, d'amas fortement chromatiques, eux-mêmes périphériques, variables en nombre et en importance, comme en constitution.

Il est possible de connaître la nature de ces formations en étudiant leur apparition en fin de télophase. Lorsqu'une membrane vient délimiter le noyau-fils, la forme qu'il affecte est celle d'un ellipsoïde et l'on constate que les chromosomes se disposent, à l'intérieur de la membrane et tout contre elle, en décrivant autant d'arcs, de telle sorte que la région polaire du noyau a l'aspect d'une calotte fortement chromatique, alors que le secteur inférieur est momentanément inoccupé. Puis le noyau, modifiant sa forme, devient plus ou moins sphérique et le lot de chromosomes devient moins dense, ceux-ci s'écartant les uns des autres, tout en maintenant leur position pariétale. Cependant certains d'entre eux déroulent déjà leurs chromonémas qui s'étalent le long de la face interne de la membrane, formant une trame légère. Les autres évoluent différemment selon les cas. Il peut se faire qu'ils demeurent compacts et se tassent sur eux-mêmes, ou bien qu'ils s'aboutent dessinant ainsi un ruban aux contours irréguliers qui ceinture le noyau sur une plus ou moins grande longueur, ou bien encore qu'ils s'agglomèrent latéralement à plusieurs en une nappe d'où émergent des filaments qui représentent des extrémités de chromonémas despiralisés. Comme ces quelques modalités peuvent coexister dans un même noyau, on s'explique la diversité des aspects rencontrés.

Au cours de l'interphase les masses chromatiques perdent de leur compacité. On voit ainsi les bandes, réalisées par l'aboutement de deux chromosomes, s'alvéoliser et offrir un aspect réticulé, se détendre les chromonémas dans les chromosomes agglutinés latéralement, de telle sorte que, à un stade plus avancé, le réseau comporte, à côté d'un ensemble de filaments réguliers, des plages d'aspect plus grossier, voire compactes. Cet état de choses se maintient dans les noyaux qui passent au repos, mais il semble qu'il soit transitoire dans les noyaux appelés à se diviser à nouveau. Dans ceux-ci, et préalablement à une nouvelle prophase, tous les chromonémas se détendent et le réseau devient uniforme. Ce n'est qu'après cette régularisation que la prophase commence. On voit très tôt s'individualiser les chromosomes et l'on suit fort bien les chromonémas dans leur progressive spiralisation jusqu'à ce que soient modelés les chromosomes adultes qui ne sont pas en même nombre dans les deux espèces. Le nombre diploïde est, en effet, de 32 chez *Ptychosperma Macarthuri*, comme l'avait déjà indiqué Satô [1], alors qu'il est de 26 chez *Chamædorea pumila*.

---

(1) *Cytologia*, 14, 1946, p. 174-186.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le pinitol des Conifères et le québrachitol des Acéracées; recherche de ces deux itols dans quelques autres familles.* Note de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans des Notes antérieures [1], j'ai montré la répartition étendue du pinitol chez les Légumineuses et les Conifères, du québrachitol chez les Sapindacées, Acéracées, etc. Le présent travail a pour but d'apporter quelques compléments sur les Conifères et Acéracées, puis de rechercher si le pinitol et le québrachitol n'auraient pas également une large répartition dans trois autres familles où leur présence a déjà été signalée chez une ou deux espèces. Les méthodes d'extraction et d'identification, déjà décrites, restent les mêmes [1].

1. *Conifères.* — Certaines liqueurs acétoniques d'épuisement ont été soumises à un repos plus prolongé en vue de la cristallisation du pinitol, plusieurs essais ont été recommencés et j'ai examiné notamment les tiges ou écorces d'espèces déjà mentionnées.

Le pinitol a été isolé à l'état cristallisé des plantes suivantes :

Cycadaceæ : *Cycas revoluta* (feuilles).

Pinaceæ : *Picea Maximowiczii* Regel (rameaux, feuilles); *P. orientalis*, *P. Morinda*, *P. pungens*, *Tsuga canadensis*, *Abies cephalonica*, *A. Pinsapo*, *Larix leptolepis*, *Cedrus Deodara* (rameaux); *Pinus Ayacahuite*, *P. Bungeana*, *P. Pinaster*, *P. Laricio corsicana*, *P. halepensis*, *P. pinea* (écorces); *P. parviflora* S. et Z., *P. Peuce* Griseb., *P. ponderosa* Dougl. (aiguilles).

Taxodiaceæ : *Cryptomeria japonica* (tiges feuillées).

Cupressaceæ : *Thuja occidentalis* (rameaux).

Ainsi, le pinitol a été rencontré dans les rameaux ou écorces de toutes les Pinacées examinées chez lesquelles il avait déjà été extrait des feuilles; pour les écorces de plusieurs *Pinus*, seule la méthode avec fermentation et défécation permet son obtention. Le rendement a été faible chez le *Cycas* (0,06 pour 100 g/s), plus faible encore chez le *Cryptomeria* et le *Thuja*. Les résultats ont été négatifs avec les tiges vertes feuillées de *Thuja Standishii* Carr.

Le mannitol a été isolé des rameaux de *Larix europæa* et le saccharose des rameaux de *Picea Maximowiczii*, *P. orientalis*, *P. pungens*, *Abies cephalonica*, *A. Pinsapo*, *Larix leptolepis*.

2. *Acéracées.* — Le québrachitol a été isolé des espèces suivantes : *Acer Davidi* Franch. (rameaux, feuilles); *A. cappadocicum* Gleditsch, *A. creticum* L., *A. hyrcanum* Fisch. et Mey, *A. Ginnala* Maxim., *A. erian-*

[1] *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1842; **227**, 1948, p. 85 et 225; **228**, 1949, p. 859 et 1886; **230**, 1950, p. 125 et 863; **232**, 1951, p. 1239; **234**, 1952, p. 362.

thum Schwer., *A. mandshuricum* Maxim. (rameaux). Les feuilles de *A. Davidi* ont été les plus riches (0,2 pour 100 g/s).

3. *Autres familles.* — Le pinitol a déjà été signalé chez une Apocynacée (*Landolphia madagascariensis :* Girard, 1873) et une Euphorbiacée (*Euphorbia sp. :* Yanagita, 1943), le québrachitol chez deux Apocynacées (*Aspidosperma Quebracho :* Tanret, 1889; *Haplophyton cimicidum :* Clark, 1936), deux Euphorbiacées (*Hevea brasiliensis :* de Jong, 1906; *Acalypha indica :* Rimington et Roets, 1937) et une Moracée (*Cannabis sativa :* Adam, Pease et Clark, 1940). J'ai pensé que dans ces trois familles : Moracées, Euphorbiacées et Apocynacées, le pinitol et le québrachitol se rencontreraient peut-être chez un bon nombre d'espèces. J'ai donc examiné les plantes suivantes :

Moraceæ et Urticaceæ : *Morus alba* L., *M. nigra* L., *Maclura aurantiaca* Nutt., *Broussonetia Kazinokii* Sieb., *Ficus Carica* L., *Humulus Lupulus* L., *Cannabis sativa* L. (feuilles); *Urtica cannabina* L., *Boehmeria nivea* Gaudich., *Parietaria officinalis* L. (tiges feuillées).

Euphorbiaceæ : *Andrachne colchica* Fisch. et Mey., *Securinega fluggeoides* Müll.-Arg. (feuilles); *Mercurialis annua* (tiges feuillées); *Acalypha indica* L. (tiges); *Ricinus communis* L. (feuilles); *Euphorbia amygdaloides* L., *E. Characias* L., *E. corsica* Requien, *E. geniculata* Orteg., *E. Peplus* L., *E. pilulifera* L. (tiges feuillées).

Apocynaceæ : *Amsonia Tabernæmontana* Walt., *Vinca minor* L., *Apocynum androsæmifolium* L., *A. cannabinum* L., *Nerium Oleander* L. (feuilles).

Le pinitol n'a été rencontré dans aucune de ces plantes et le québrachitol seulement dans le *Cannabis* et l'*Acalypha*. Ainsi, ces deux itols ne présentent pas, dans les trois familles précédentes, une répartition étendue, comparable à celle qui a été mise en évidence chez les Légumineuses ou les Sapindacées par exemple. Il est vrai que nous sommes ici en présence de groupes assez hétérogènes au point de vue botanique; le genre *Euphorbia* lui-même est remarquable par la diversité de ses adaptations.

Le saccharose a été isolé de toutes les Moracées et Urticacées (excepté *Parietaria*), des *Andrachne*, *Securinega*, *Ricinus*, *Euphorbia corsica*, *E. geniculata*, *E. pilulifera* et des cinq Apocynacées examinées. Le carotène a été obtenu avec les *Morus nigra*, *Humulus*, *Mercurialis*, *Apocynum androsæmifolium :* il cristallise en grandes plaques après repos des liqueurs acétoniques d'épuisement des plantes sèches. Les tiges feuillées d'*Euphorbia amygdaloides* ont fourni en très faible quantité une substance cristallisée sublimable (F 241°) qui est, sans doute, un itol.

En résumé, le pinitol a été isolé de plusieurs Conifères (rameaux des 15 Pinacées examinées et du *Thuja*, feuilles de 3 *Pinus*, genres *Cycas* et *Cryptomeria* où il n'avait pas encore été signalé), le mannitol du *Larix*

europæa, le québrachitol de 7 espèces d'*Acer*. Pinitol et québrachitol ne semblent pas présenter une répartition bien étendue chez les Moracées, Euphorbiacées et Apocynacées. Enfin, le saccharose a été isolé de plantes diverses.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les alcaloïdes du* Picralima nitida (*Stapf*) *Th. et H. Durand*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons déjà pu montrer que plusieurs alcaloïdes isolés du *Picralima nitida* (Stapf) Th. et H. Durand appartiennent à des types chimiques différents, l'akuammidine à celui de la yohimbine, l'akuammigine à celui de la mayumbine, l'akuammine et la pseudo-akuammigine à celui des indoliniques, l'akuammicine à celui de l'échitamidine.

L'étude du spectre d'absorption ultraviolet de l'akuammiline nous ayant révélé, en dépit d'un léger déplacement de sa courbe vers les grandes longueurs d'onde, une grande analogie avec celui de la 3-3-diméthyl-indolénine et d'une façon générale avec celui des indolénines déjà caractérisé par T. Hoshino et K. Tamura [1] et surtout par P. Grammaticakis [2], nous tenons pour vraisemblable que cet alcaloïde se rapproche d'un autre type chimique que ceux de ses congénères que nous avions déjà étudiés.

Quant à l'akuammidine, si nous avons réussi à démontrer que c'est une base tétrahydrocarbolinique proche de la yohimbine, nous avons tenu pour probable que son squelette nucléaire est dépourvu de l'oxhydrile de celle-ci [3]. La comparaison des spectres d'absorption dans l'infrarouge, de la yohimbine et de l'akuammidine [4] semble confirmer cette supposition puisqu'elle montre la présence, entre 3 800 et 1625 cm^{-1}, dans celui de la première, de 3 bandes, l'une à 3470 qui correspond à la présence d'un groupement oxhydrile, l'autre à 3300 qui traduit celle d'un groupe imino, enfin la 3e à 1725 qui tient à celle d'un carbonile, dans celui de la seconde, de deux bandes seulement et sans trace de celle qui correspond à l'oxhydrile, l'une à 3255 révélatrice du N—H, l'autre à 1715 témoin du C=O [5].

---

(1) *Liebig's Ann. d. Chemie*, 500, 1933, p. 45.

(2) *Comptes rendus*, 210, 1940, p. 569.

(3) *Bull. Soc. Pharm. de Bordeaux*, 90, 1952, p. 178.

(4) Les spectres infrarouges ont été obtenus au moyen du grand spectrophotomètre enregistreur Perkin-Elmer du National Research Council d'Ottawa par le Docteur Lauzon.

(5) Pour l'interprétation des spectres infrarouges qui exige encore une très grande prudence, nous avons surtout fait état de l'étude que Léo Marion, D. A. Ramsay et R. N. Jones (*J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1931, p. 305) ont pu récemment faire de ceux de nombreux alcaloïdes.

Notons que la forte bande qu'on voit sur les courbes infrarouges entre 3 000 et 2 800 est due au solvant (Nujol).

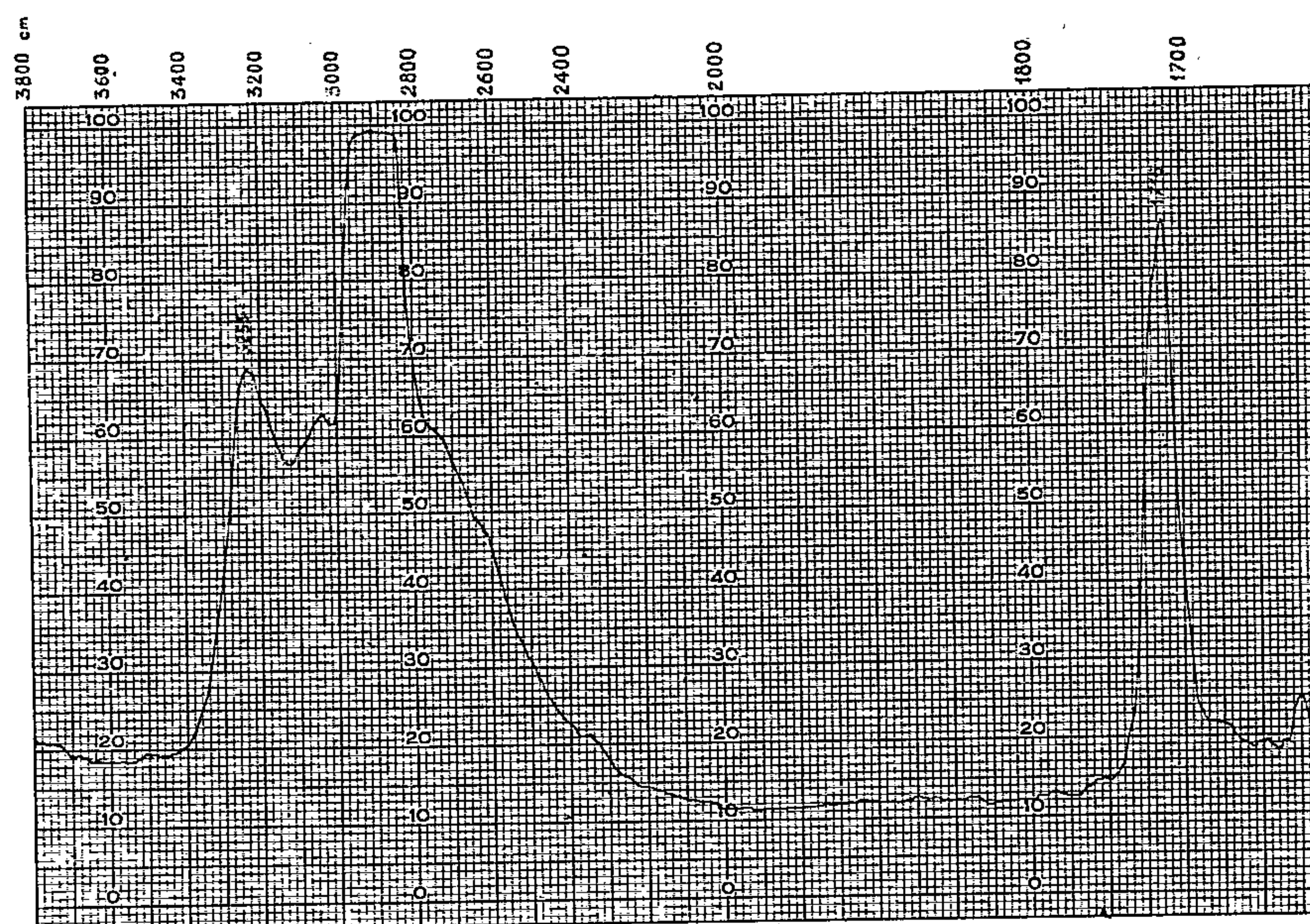


Fig. 2.

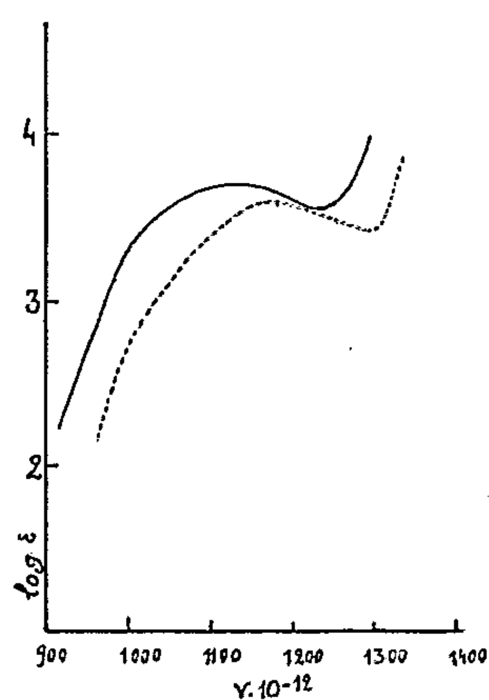


Fig. 1.

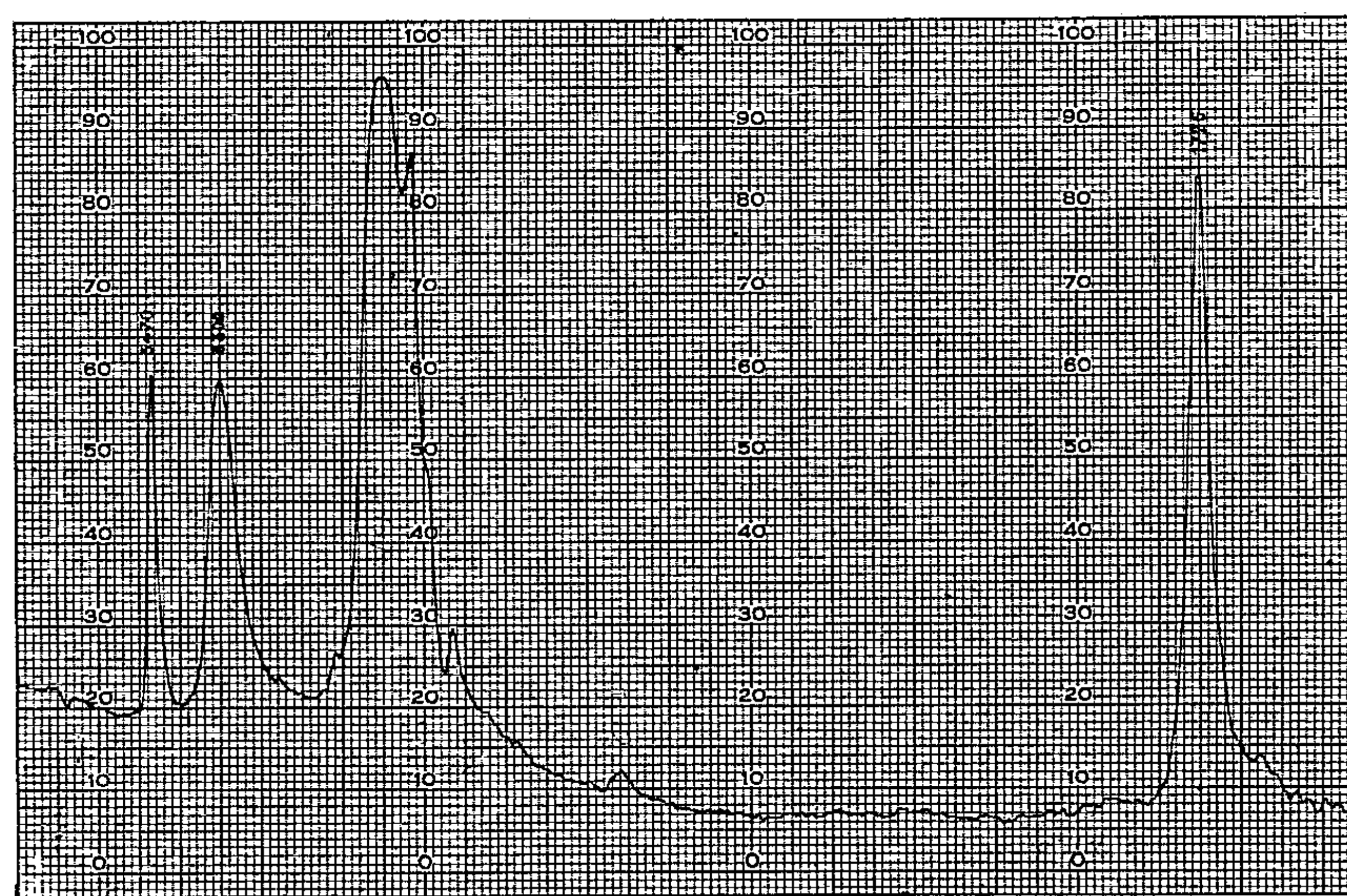


Fig. 3.

Fig. 1. — Spectres d'absorption U.V. ——— Akuammiline (T. A. Henry) Max. 1132 Min. 1234
------ 3-3-diméthyl-indolénine) (Grammaticakis) Max. 1214 Min. 1299.

Fig. 2. — Spectre d'absorption I. R. de l'akuammidine (T. A. Henry dans le Nujol).

Fig. 3. — Spectre d'absorption I. R. de la yohimbine purissime (québrachine, Raymond-Hamet dans le Nujol).

Ajoutons ici que l'akuammidine comme la yohimbine, l'akuammigine comme la mayumbine communiquent au réactif de Fröhde la coloration bleue caractéristique des substances tétrahydrocarboliniques, mais que l'akuammicine le laisse incolore, que l'akuammine lui donne une teinte jaune lavé et la pseudoakuammigine une nuance d'un rouge extrêmement lavé (rose très pâle), que l'akuammidine enfin ne le fait passer qu'à un bleu extrêmement lavé passant à un bleu vert aussi lavé qui bientôt s'atténue et qui disparaît totalement en 15 minutes environ.

Le réactif à l'acide sulfurique-chloral prend avec l'akuammidine et l'akuammigine la belle teinte bleue caractéristique de la yohimbine, alors qu'il reste incolore avec l'akuammicine et devient à peine d'un jaune très lavé avec l'akuammine, la pseudo-akuammigine et l'akuammiline.

Enfin l'akuammidine et l'akuammigine donnent au réactif d'Hopkins et Cole modifié par Hampshire et Page la nuance bleu-violet de la yohimbine, tandis que l'akuammine et l'akuammicine n'en modifient pas la coloration.

PÉDOLOGIE. — *Application de la fusion au bisulfate à certaines recherches pédologiques*. Note de M. **Daniel Collier**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous avons appliqué la fusion au bisulfate de potasse à l'étude de l'altération des granites et des sols qu'ils engendrent.

La technique adoptée est celle qui est décrite par G. Millot (1). 5 g de bisulfate sont fondus à la flamme dans une capsule de platine avec 1 g de substance silicatée finement pulvérisée, et chauffés au rouge jusqu'à fluidification presque complète de l'ensemble. Après refroidissement, les produits de fusion sont repris par 10 cm^3 d'acide chlorhydrique pur $D = 1{,}19$ à l'ébullition pendant 10 mn. Le résidu insoluble est centrifugé, lavé et traité par 10 cm^3 de soude pure 10 N également à l'ébullition pendant 10 mn. Le second résidu est à son tour centrifugé, lavé, calciné et pesé. Il est analysé après attaque sulfo-fluorhydrique, la silice étant calculée par différence. L'orthose, l'albite et l'anorthite sont calculés respectivement d'après la totalité de la potasse, de la soude et de la chaux, tandis que le quartz est identifié à la silice restante.

Cette méthode a été appliquée d'une part à quelques minéraux principaux du granite, et d'autre part, à un mélange constitué par 20 % de quartz, 30 % de microcline, 30 % d'oligoclase, 5 % de muscovite et 15 % de biotite. Le tableau ci-dessous renferme les résultats exprimés en pour-cent de la substance initiale sèche. Les quantités d'éléments non utilisés dans les

(1) *Thèse* (*Géologie appliquée et prospection minière*, Nancy, 1949, 2, nos 2, 3, 4).

calculs des minéraux ont été indiquées. Enfin la fraction solubilisée a été calculée par différence.

Composition chimique élémentaire du résidu insoluble pour 100 *de substance initiale sèche.*

	Quartz.	Microcline	Oligoclase.	Labrador.	Muscovite.	Biotite.	Mélange.
SiO_2	91,8	59,2	55,7	53,5	(*)	(*)	53,9
Al_2O_3	0,91	17,3	19,8	20,7	»	»	11,9
K_2O	0,08	10,6	1,2	0,54	»	»	3,7
Na_2O	0,12	3,5	8,4	7,4	»	»	3,5
CaO	0,06	0,16	2,5	4,3	»	»	0,76
Fe_2O_3	0,25	0,25	0,64	0,19	»	»	0,32
MgO	0,03	0,02	0,22	0,52	»	»	0,10
P_2O_5	0,014	0,30	0,018	0,016	»	»	0,10
Résidu total	93,3	91,3	88,5	87,2	10,5	0,8	73,5

(*) Résidu non analysé.

Constitution minéralogique correspondante.

	Quartz.	Microcline	Oligoclase.	Labrador.	Muscovite.	Biotite.	Mélange.	
Quartz	91,8	–	–	–	–	–	17,8	
Orthose	–	62,6	–	–	–	–	21,9	55,2
Albite	–	29,6	71,0	62,5	–	–	29,5	
Anorthite	–	–	12,4	21,3	–	–	3,8	
SiO_2 restant	–	–1,6	1,5	1,4	–	–	–	
Al_2O_3 restant	–	0,0	1,5	0,7	–	–	0,0	
Autres éléments	1,5	0,7	2,1	1,3	–	–	0,5	
Fractions solubilisées	6,7	8,7	11,5	12,8	89,5	99,2	26,5	

On voit que l'intérêt de la méthode réside essentiellement dans le fait que les micas sont presque entièrement solubilisés par le bisulfate, tandis que le quartz et les feldspaths sont beaucoup plus résistants. L'acide sulfurique a une action plus faible sur les micas; c'est pourquoi nous lui avons préféré le bisulfate. Les faibles différences entre les compositions chimiques élémentaires du quartz et des feldspaths qui avaient été préalablement analysés et de leurs résidus, montrent que c'est bien la substance même de ces minéraux qui a été solubilisée et non des impuretés. Toutefois, il est possible que les minéraux analysés ne correspondent pas exactement à la composition théorique comme le montre, par exemple pour l'oligoclase, le taux relativement élevé de la potasse.

Quant au mélange de minéraux, comme il fallait s'y attendre, on trouve une constitution un peu différente de la constitution initiale : les nombres pour le quartz et les feldspaths sont faibles, tandis que la fraction solubilisée représentant les micas est trop forte. Si l'on ne peut compter sur la valeur absolue de ces nombres, ils restent cependant très instructifs pour le pédo-

logue, qui doit les comparer non pas entre eux mais avec ceux qui correspondant au même minéral, pris dans les différents horizons d'un profil de sol. Dans ces conditions, chaque minéral étant attaqué à peu près dans la même proportion, l'erreur sur le rapport sera beaucoup moins importante que celle qui est commise sur chacun de ses termes.

Les rapports entre les taux de quartz seront particulièrement intéressants à considérer, car ce minéral passe à juste titre pour le plus résistant à l'altération. Ces rapports pourront servir de bases aux calculs de bilans dans l'altération des roches quartzeuses, de préférence aux sesquioxydes d'alumine ou de fer, habituellement utilisés à cet effet et plus mobiles que le quartz, par suite de leur entraînement possible avec le complexe d'altération. Nous reviendrons sur les résultats ainsi obtenus.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Particularités morphologiques des cellules neuro-sécrétrices chez quelques Prosobranches monotocardes.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Mise en évidence de cellules neuro-sécrétrices dans les centres nerveux de 25 espèces de Prosobranches monotocardes.

Jusqu'à une date récente, les seuls exemples de neurosécrétion chez les Gastéropodes étaient représentés par des Opisthobranches [1], [2], [3] et l'on admettait [4] l'absence de cellules neuro-sécrétrices chez les Prosobranches et chez les Pulmonés. La mise en évidence de phénomènes de neuro-sécrétion chez les *Pterotracheidæ* (Hétéropodes) [5] devait inciter à rechercher des faits du même ordre chez d'autres Gastéropodes prosobranches.

Les résultats de cette recherche chez 25 espèces de Prosobranches monotocardes sont rapportés sous forme de tableau.

Il résulte du tableau que les ganglions buccaux (B.) et pédieux (P.) ne contiennent de cellules neuro-sécrétrices chez aucun des Prosobrances examinés. Les ganglions cérébroïdes (C.) sont le seul centre doté de cellules neuro-sécrétrices chez les Hétéropodes; seul le ganglion abdominal (A.) en contient chez les trois espèces de *Littorina.* Mis à part ces cas, les ganglions pleuraux (P.) et supra-intestinaux (Spi.) représentent le siège d'élection des cellules neuro-sécrétrices; les ganglions subintestinaux (Sbi.) n'en contiennent que rarement.

---

(1) B. Scharrer, *Pubbl. Stat. zool. Napoli*, 15, 1935, p. 132.
(2) B. Scharrer, *Naturwissenschaften*, 25, 1937, p. 131.
(3) E. et B. Scharrer, *Biol. Rev.*, 12, 1937, p. 185.
(4) E. et B. Scharrer, *Physiol. Rev.*, 26, 1945, p. 171.
(5) M. Gabe, *Rev. canad. Biol.*, 10, 1951, p. 391.

	C.	Pl.	Spi.	Sbi.	A.	P.	B.
Trivia europæa Mtg.	—	+	+	—	—	—	—
Littorina littorea L.	—	—	—	—	+	—	—
Littorina obtusata L.	—	—	—	—	+	—	—
Littorina rudis Maton	—	—	—	—	+	—	—
Marsenia perspicua L.	—	+	+	—	—	—	—
Natica nitida Donovan	—	+	—	—	—	—	—
Calyptræa sinensis L.	—	+	+	+	—	—	—
Crepidula unguiformis Lmk.	—	+	+	+	—	—	—
Cerithium rupestre Risso	—	+	+	—	—	—	—
Turritella communis Risso	—	+	+	—	—	—	—
Atlanta peroni Les.	+	—	—	—	—	—	—
Oxygyrus keraudreni Les.	+	—	—	—	—	—	—
Pterotrachea cornata Forsk.	+	—	—	—	—	—	—
Pterotrachea mutica Les.	+	—	—	—	—	—	—
Firoloida desmaresti Les.	+	—	—	—	—	—	—
Nassa reticulata L.	—	+	+	—	—	—	—
Buccinum undatum L.	+	+	+	+	—	—	—
Pisania maculosa Lmk.	—	+	+	—	—	—	—
Pisania d'Orbignyi Payr.	—	+	+	—	—	—	—
Columbella rustica L.	—	+	+	+	—	—	—
Columbella scripta L.	—	+	+	+	—	—	—
Murex trunculus L.	+	+	+	+	—	—	—
Nucella lapillus L.	+	+	+	—	—	—	—
Ocinebra erinacea L.	+	+	+	—	—	—	—
Conus mediterraneus Brug.	—	+	+	—	—	—	—

Les cellules neuro-sécrétrices sont rondes ou piriformes; leur diamètre n'excède guère 15 μ; elles sont donc notablement plus petites que les éléments du même type décrits chez les Opisthobranches. Leurs caractères nucléaires ne permettent pas de les distinguer des neurones voisins, mais les caractères cytoplasmiques sont très particuliers. En effet, les corps de Nissl sont très rares et le cytoplasme contient, en abondance variable, un produit conservé par tous les fixateurs non alcooliques et fortement acidophile. Ce produit, qui se présente le plus souvent en grains ronds et assez petits, plus rarement sous forme de flaques aux contours irréguliers, prend énergiquement l'éosine, la fuchsine acide, l'azocarmin et l'hématoxyline au fer. Son comportement à l'égard de l'hématoxyline chromique de Gomori est variable suivant les cas. Chez les Sténoglosses énumérés ci-dessus, il prend l'hématoxyline chromique de la méthode de Gomori à certains stades de son évolution, la phloxine à d'autres. Chez tous les Tænioglosses examinés, il garde son acidophilie malgré l'oxydation permanganique et se colore par la phloxine.

Tous les stades d'un véritable cycle sécrétoire de ces cellules peuvent coexister dans un même ganglion; certains éléments ne contiennent que de rares grains isolés; d'autres en sont littéralement remplis; d'autres

enfin semblent « vidés » de leur produit de sécrétion. Des images nettes de migration le long des axones n'existent que dans les ganglions abdominaux des Littorines; même chez ces dernières, le produit de sécrétion n'est pas visible dans le trajet extra-ganglionnaire des nerfs viscéraux. Chez les autres espèces étudiées, l'extrusion du produit de sécrétion est probablement précédée de sa dissolution intra-cytoplasmique.

L'étude cytologique ne montre aucune intervention directe du noyau ou du chondriome dans l'élaboration du produit de sécrétion acidophile. Dans la plupart des cas, les grains apparaissent à la périphérie de la cellule et leur accumulation est contemporaine d'une diminution des corps de Nissl. D'autres fois, ils prennent naissance dans la région péri-nucléaire.

L'examen d'individus fixés aux diverses périodes du cycle annuel fait apparaître des variations systématisées de l'abondance du produit de sécrétion; ces variations sont, chez un certain nombre d'espèces, contemporaines de modifications de l'appareil reproducteur.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur des modifications du tissu conjonctif après surrénalectomie expérimentale.* Note de M. **François Cottenot**, présentée par M. Léon Binet.

Depuis 1877, date où Ehrlich a démontré l'existence dans les tissus conjonctifs d'un type cellulaire spécial dont les granulations cytoplasmiques prennent une coloration métachromatique par les colorants basiques, en particulier le bleu de toluidine, de nombreux travaux ont cherché à élucider la nature et la fonction des granules mastocytaires.

Les techniques histochimiques d'une part, le fractionnement des mastocytes de culture d'autre part, ont permis de démontrer que le mastocyte sécrète de l'héparine et que les granules du cytoplasme sont faits d'héparine.

Dans le cadre d'une étude très générale sur les corrélations endocriniennes de ces cellules, nous voulons extraire aujourd'hui les relations surrénales qui nous semblent les plus importantes.

Le matériel d'étude a été constitué par une souche homogène de rats blancs, dont le tissu conjonctif cutané est étudié sur des coupes histologiques après biopsie sous anesthésie. Une première biopsie sert de contrôle, puis l'animal subit la surrénalectomie bilatérale totale. Il est maintenu en vie par substitution à l'eau de boisson d'eau salée physiologique (NaCl à 9 ‰). Au bout de trois semaines une nouvelle biopsie est faite. Après cicatrisation, chaque animal reçoit 1 mg de cortisone par jour pendant quatre jours. Le cinquième jour, une nouvelle biopsie est pratiquée.

Toutes les biopsies ont été fixées dans le formol à 10 %, incluses à la paraffine. Les coupes ont été colorées par une solution hydrique de bleu de toluidine à 1 ‰.

La lecture des lames montre :

Chez l'animal intact les mastocytes sont bourrés de granules violacés, très foncés, entourés d'un mince halo périphérique pourpre. Le nombre de ces granules est tel qu'il masque le noyau et qu'il empêche de préciser le contour cellulaire.

Chez l'animal surrénalectomisé, tous les mastocytes sont dégranulés. Le cytoplasme est homogène, présentant une métachromasie pourpre, le noyau est nettement visible, le contour cellulaire très net.

Après quatre jours d'administration de cortisone, les mastocytes ont repris un aspect normal.

On ne saurait invoquer dans ces résultats le rôle du choc opératoire, car le mastocyte redevient dégranulé après cessation de la cortisone. Une nouvelle cure cortisonique ramène le retour des mastocytes à leur état normal. Du reste, à titre de contrôle, deux animaux ont subi une intervention bilatérale, mettant à nu les capsules surrénales, mais sans que les capsules soient enlevées, puis la paroi a été refermée. La peau de ces deux animaux s'est comportée comme celle des témoins sains.

On ne peut penser non plus, dans la genèse de ce phénomène, au rôle du diabète sodique, car les mastocytes de l'animal surrénalectomisé ont un aspect identique que l'animal soit mis au régime salé ou au régime hydrique simple.

Ces différentes modifications nous apparaissent suffisamment nettes, et assez nombreuses pour établir un rapprochement fonctionnel entre la charge des mastocytes en héparine et l'activité des glandes surrénales.

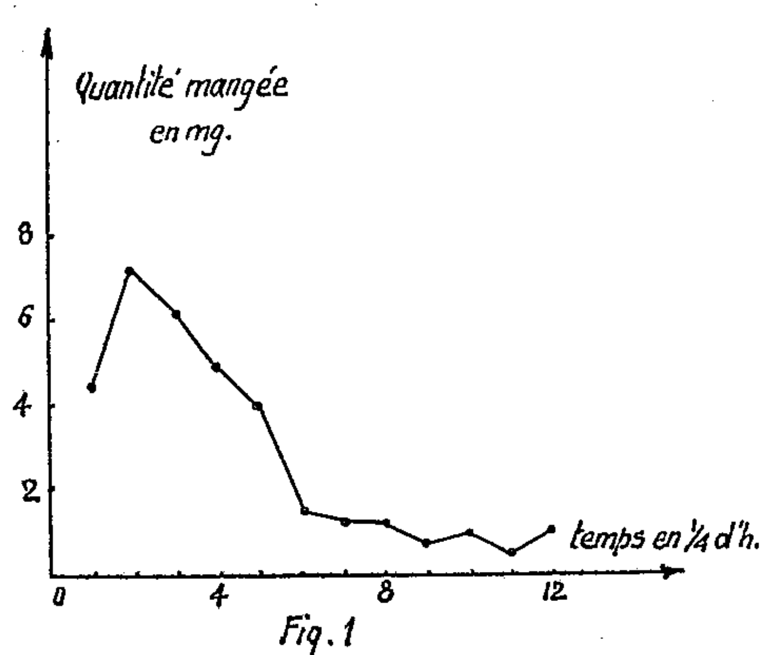
ENTOMOLOGIE. — *Sur une méthode d'étude quantitative de la prise de nourriture chez le Ver à soie.* Note de M. **Jean-Marie Legay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Peu d'études quantitatives ont été faites sur la prise de nourriture des Insectes; la revue récente de Lafon ([1]) a souligné la faiblesse de nos connaissances sur ce sujet. De plus, il faut remarquer que les essais réalisés ont surtout porté, soit sur *des groupes* d'individus, soit sur *la quantité totale* mangée au cours d'une longue période de temps (24 h par exemple). Ces modalités expérimentales sont insuffisantes lorsqu'il s'agit de préciser la physiologie de l'alimentation ou le comportement alimentaire, ce que nous nous proposions de faire.

Le Ver à soie, qui se prête remarquablement à des études sur *la variation en fonction du temps* des quantités de feuilles mangées au cours d'un repas, nous a permis de mettre au point la méthode expérimentale suivante :

([1]) *Ann. Nutr. et Alim.*, 5, n° 4-5, 1951, p. 485-504.

La chenille est pesée avant la distribution du repas, puis toutes les 15 mn pendant 3 h. Les excreta sont *immédiatement* pesés après leur rejet. Le poids de la feuille mangée est connu par différence entre deux pesées successives du ver. Les causes d'erreur sur les poids ne pourraient être dues qu'aux variations du poids du ver liées à la respiration, transpiration et assimilation. Or, ces variations semblent suffisamment faibles pendant la durée de l'expérimentation pour ne pas fausser les résultats, ce qui était difficile à espérer des méthodes antérieures. De toute façon, les poids étant connus, chaque fois, par différences successives, une erreur de cet ordre est *éliminée* à chaque opération; l'ensemble des relevés correspond finalement à une série de petites expériences qui ne durent que 15 mn.



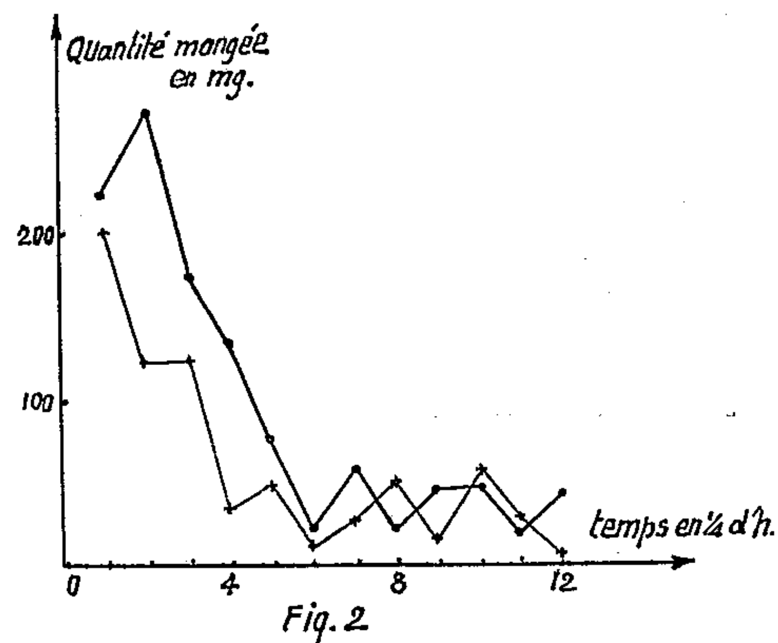


Fig. 1. — Courbe de rassasiement normale (courbe individuelle, 4ᵉ âge).

Fig. 2. — Courbes de rassasiement sur *Mûrier* (•) et sur *Maclura* (+) (chaque courbe est établie d'après le total des mesures effectuées sur 16 vers, 4ᵉ âge).

L'intérêt de cette méthode, du point de vue physiologique, est de fournir, en plus du résultat recherché, des données individuelles importantes : poids de l'animal utilisé, poids des excreta, moment des excrétions; les poids étant des *poids frais réels* et non des poids secs ou des poids frais calculés.

Dans le cas du repas normal séricicole, où les vers n'ont pas jeûné et où la feuille est distribuée *en une seule fois* au début du repas, on peut, à l'aide des nombres obtenus, construire un graphique du type ci-contre (*fig.* 1). Nous appellerons *courbe de rassasiement* un tel graphique.

On voit, qu'après un « temps de latence » très court (15 mn), les quantités mangées augmentent rapidement et atteignent un maximum que nous appellerons « amplitude », puis diminuent progressivement à mesure que baisse l'appétit des chenilles. La quantité de feuille mangée ne tombe pas à zéro, mais varie autour d'une valeur faible ou « valeur de stabilisation ».

L'état physiologique du ver fait varier les caractéristiques de la courbe

de rassasiement. Le jeûne, par exemple, a pour effet de diminuer le temps de latence, d'augmenter l'amplitude, ainsi que la quantité totale mangée. La proximité de la mûe la fait au contraire baisser.

Les modalités de distribution de la feuille de Mûrier influent, de façon considérable, sur le comportement du ver. Ainsi, une distribution supplémentaire de feuille fraîche détermine une reprise de nourriture chez un ver qui avait pourtant atteint la valeur de stabilisation (on peut mettre en évidence un véritable réflexe conditionné de prise de nourriture). La distribution continue de feuilles fraîches permet de dégager les caractères essentiels de l'activité prandiale naturelle du ver.

L'aliment proposé au ver modifie les quantités absorbées par lui et l'allure même de la courbe (*fig.* 2). Ainsi, les vers à qui l'on a donné des feuilles de *Maclura* ont mangé, en moyenne, le tiers en moins de ceux à qui l'on avait distribué des feuilles de Mûrier.

L'intérêt de la méthode établie, au moins chez le Ver à soie, provient du fait que non seulement elle aboutit à un résultat descriptif, la courbe de rassasiement, mais surtout par l'étude des variations de celle-ci, constitue une véritable méthode d'analyse des facteurs influençant la prise de nourriture.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE ET PROTISTOLOGIE. — *Étude des Coccolithophoridés des vases actuelles au microscope électronique. Orientation des particules élémentaires de calcaire en rapport avec les notions d'*Heliolithæ *et d'*Ortholithæ. Note de MM. **Georges Deflandre** et **Charles Fert**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L'indispensable dissociation des coques de Coccolithophoridés actuels en vue de l'examen au microscope électronique rend difficile l'identification ultérieure de leurs coccolithes, isolés. Mais l'imprécision relative des déterminations lors de l'étude des vases récentes, est compensée par l'obtention de résultats de portée générale : structure radiaire et arrangement parallèle des particules de carbonate de calcium justifient les notions d'*Heliolithæ* et d'*Ortholithæ*.

L'étude au microscope électronique des Coccolithophoridés actuels requiert la dissociation de leurs coques en leurs éléments constitutifs (coccolithes). L'identification ultérieure de ceux-ci présente alors des difficultés particulières, sauf, toutefois, s'il s'agit d'une espèce obtenue en culture pure (clonique ou unialgale).

Tel est le cas du *Coccolithus huxleyi*, objet du travail de Braarud et Nordli (1) auquel nous avons fait allusion avant sa parution [(2), p. 2100].

(1) *Nature*, London, n° 4322, 1952, p. 361-362.

(2) G. Deflandre et C. Fert, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2100.

Malheureusement, cette méthode de choix se heurte au fait que, sur les quelques 200 espèces vivantes, très peu sont ou paraissent cultivables. D'où la nécessité de recourir à l'examen, soit des formes recueillies dans le nannoplancton (après traitement adéquat), soit des dépouilles de celles-ci

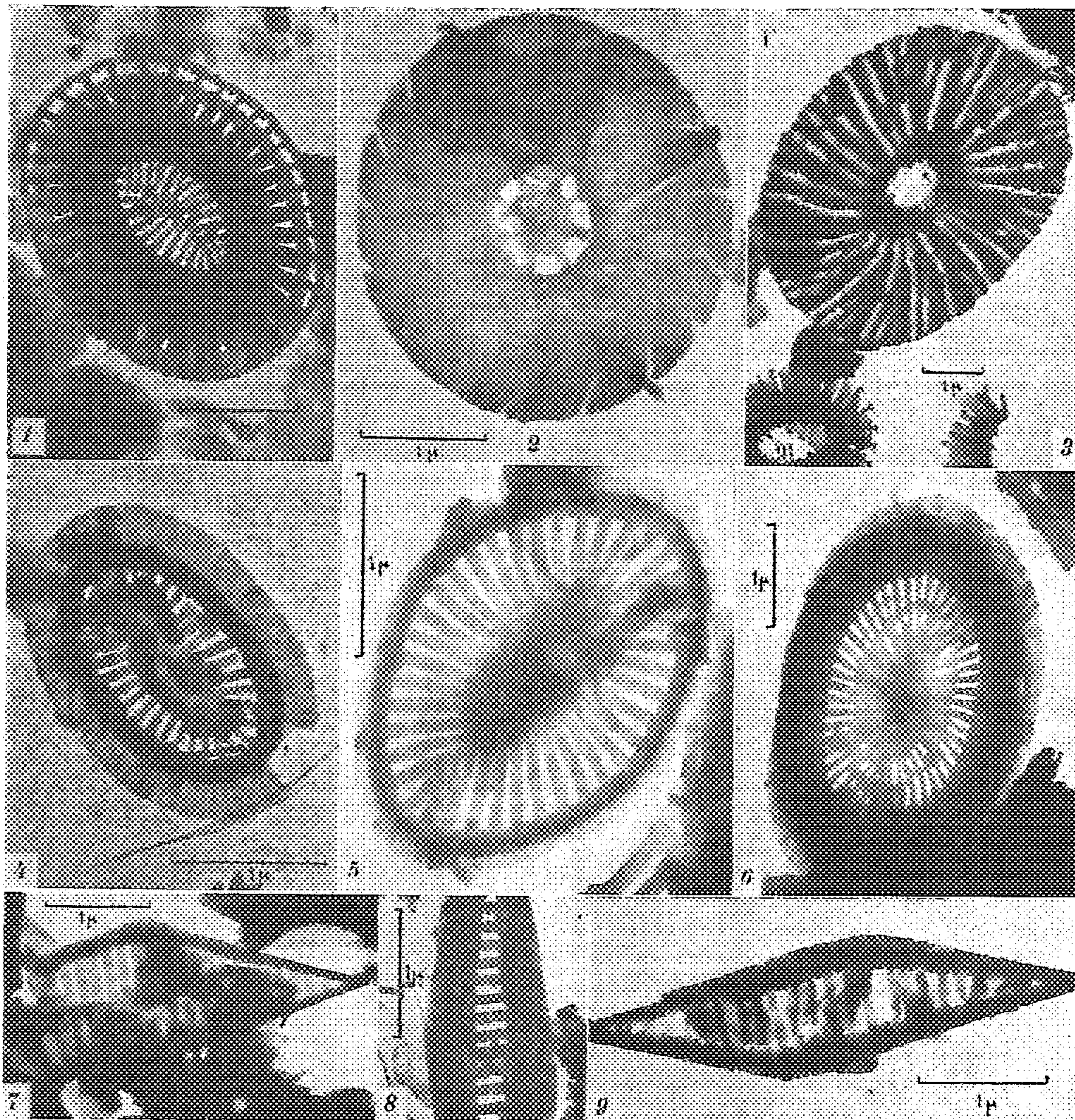


Fig. 1 à 9. — Électromicrographies de Coccolithes de vases marines (1 : Méditerranée; 2 à 9 : Atlantique). 1, placolithe de *Coccolithus huxleyi*, × 14350; 2, placolithe de ? *Coccolithus* (*fragilis vel leptoporus*), × 15400; 3, placolithe de ? *Coccolithus* spec., × 7500; 4, discolithe de *Syracosphæridæ*, × 18900; 5, discolithe de *Syracosphæridæ*, × 22400; 6, discolithe de *Syracosphæridæ*, × 12600; 7, plaquette incomplète de *Calciosolenidæ*, × 12600; 8, partie centrale d'une plaquette de *Calciosolenidæ*, × 15400; plaquette de *Calciosolenidæ*, analogue à la précédente, × 15400.

qui s'accumulent dans les vases *où elles sont en grande partie désagrégées naturellement*. C'est là qu'apparaissent des problèmes d'identification sans précédents. Si, en effet, le micropaléontologiste peut admettre la création

d'une systématique particulière aux coccolithes fossiles [(2), p. 2102], le biologiste ne saurait considérer indépendamment les constituants de la coque et l'ensemble de la cellule flagellée vivante. Cependant, malgré la fréquente impossibilité d'identifier présentement avec certitude les coccolithes des vases actuelles, nous avons entrepris leur étude, l'obtention de résultats de portée générale compensant largement une certaine imprécision momentanée au regard de la pure systématique.

L'existence de différents types de structure chez les éléments de carbonate de calcium à disposition radiaire est démontrée (*fig.* 1 à 6); on retrouve, entre autres, ce qu'ont vu Braarud et Nordli chez *Coccolithus huxleyi* (*fig.* 1). La présence de diaphragmes centraux diversement organisés se confirme là où l'on ne voyait que de simples perforations axiales (*fig.* 1, 2). En face de cette *disposition radiaire*, commune à tous les coccolithes de *Syracosphæridæ* et de *Coccolithidæ*, des plaquettes quadrangulaires relevant indubitablement des *Calciosolenidæ* (*fig.* 7 à 9) montrent des éléments *orientés parallèlement*, dans un cadre polygonal. Ainsi surgit une première explication des différences de comportement en lumière polarisée, nicols croisés, de ces deux types de structure, comportement qui est à l'origine des notions d'*Heliolithæ* et d'*Ortholithæ*, introduites par l'un de nous (3), dont le bien-fondé reçoit, ici, une remarquable justification.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Déterminisme des anomalies de la régénération de la tête chez la Planaire marine* Procerodes lobata *O. Schmidt.* Note de Mlle Rosine Chandebois, présentée par M. Maurice Caullery.

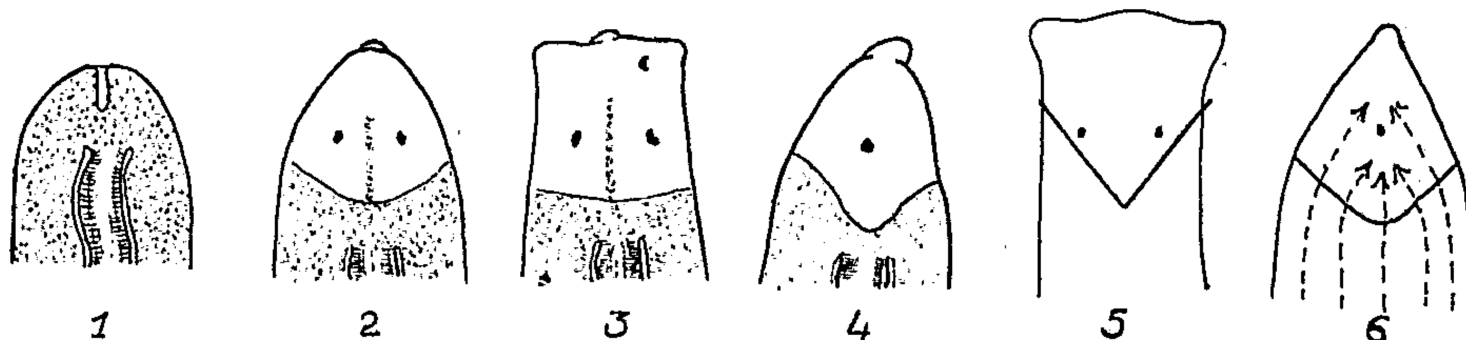
La régénération de têtes tératomorphiques dans la région pharyngienne de *P. lobata* est liée à la formé en *V* ouvert vers l'avant prise par la section par suite de contractions musculaires. En réalisant d'emblée une section de cette forme, on observe le développement des mêmes anomalies aux niveaux antérieurs, où une section transversale est toujours suivie d'une régénération normale.

La régénération de la tête à partir de sections transversales du corps, chez *Procerodes lobata*, n'est possible que devant la région moyenne du pharynx. Mais, alors que la tête régénérée est toujours normale lorsque la section passe immédiatement derrière les yeux, on observe, à des niveaux plus postérieurs, une fréquence plus faible des régénérats, et des anomalies variées parmi les têtes régénérées. Ces phénomènes rappellent les variations de la « fréquence de la tête » selon le niveau de la section observées chez les Planaires d'eau douce par Child et ses collaborateurs et interprétées à l'aide de l'hypothèse du gradient axial.

(3) G. Deflandre, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1156.

L'observation précise des processus de régénération normaux et anormaux m'a montré que l'importance de la contraction musculaire durant la phase de cicatrisation influençait la forme du régénérat dès son apparition, et je me suis demandé si ces phénomènes n'exerçaient pas une influence décisive sur la différenciation ultérieure des régénérats. En vue de soumettre cette hypothèse au contrôle de l'expérience, j'ai comparé aux sections transversales des sections en V, qui déterminent une modification de la forme initiale du régénérat.

A. *Sections transversales.* — Lorsque l'amputation est pratiquée à un niveau antérieur, la contraction musculaire est faible. La section demeure rectiligne et le régénérat présente une forme rectangulaire, puis carrée.



Au niveau de la base du pharynx, par contre, les contractions musculaires donnent rapidement à la section la forme d'un *V* ouvert vers l'avant. Dans 25 % environ des cas, les deux bords du *V* se soudent complètement (*fig.* 1) et la régénération se trouve définitivement arrêtée. Dans les autres cas, les tissus régénérés comblent la concavité du *V*, puis prennent la forme d'un triangle à sommet antérieur. A partir de ce moment, le régénérat peut évoluer selon plusieurs voies différentes :

1° Il peut reprendre une forme normale rectangulaire avant de différencier les yeux et les auricules.

2° Cette régulation de la forme du régénérat peut se produire entre la différenciation des yeux et celle des auricules. Dans ces deux premiers cas, qui correspondent à environ 25 % des individus, la régénération, anormale dans ses processus, aboutit à un résultat normal.

3° Dans le régénérat triangulaire se différencient des yeux normaux, puis un auricule impair médian (*fig.* 2). Ces têtes anormales se régularisent secondairement.

4° Dans le régénérat triangulaire apparaissent un œil et un auricule médians. Généralement, on voit apparaître, dans les jours qui suivent, deux yeux en position normale derrière l'œil médian qui se trouve déporté d'un côté (*fig.* 3) et finit par régresser. La régulation de l'anomalie semble résulter d'une deuxième détermination *superposée* à la première.

5° Lorsque cette régulation fait défaut, la tête, qui conserve une forme pointue et ne comporte qu'un œil et un auricule médians impairs (*fig.* 4),

est comparable aux types « *tératomorphiques* » de Child. Elle résulte d'un avortement des régions médianes de la tête aux niveaux antérieurs, avec soudure en un organe impair des deux ébauches paires des yeux et des auricules.

B. *Sections en V.* — Lorsqu'on pratique, immédiatement derrière les yeux, des sections en forme de *V* ouvert vers l'avant (*fig.* 5), un régénérat se constitue toujours et affecte d'abord une forme triangulaire. Son évolution ultérieure fournit la même gamme de formations anormales décrites ci-dessus pour des sections transversales au niveau du pharynx. Les types les plus fréquents sont les deux premiers termes de la série qui se rapprochent le plus des processus normaux, mais les autres sont également obtenus. Ainsi, une modification de forme de la section exerce sur les processus de régénération la même influence qu'un déplacement de la section transversale selon l'axe antéro-postérieur.

Les processus de fermeture de la blessure, en conditionnant la forme initiale du régénérat, exercent donc une influence décisive et plus ou moins durable sur la marche des processus de détermination et de régénération, conduisant, soit à une inhibition, soit à des formations tératologiques capables ou non de régulation ultérieure. Il est vraisemblable que la croissance et la détermination du blastème tendent à s'effectuer suivant des lignes normales aux branches du *V* réalisé, soit par contraction consécutive à la blessure, soit directement par section. Il en résulterait (*fig.* 6) un défaut de matériel disponible pour la détermination des parties médianes, qui sont réduites ou absentes lors de la première détermination.

La régulation secondaire de la forme du régénérat, liée à une croissance de sa région médiane, permet la détermination tardive d'organes en situation normale. Cette régulation apparaît plus facile et plus précoce dans les régénérats qui prennent naissance aux niveaux antérieurs. Ces différences indiqueraient des propriétés régionales des tissus, indépendantes des conditions de fermeture de la blessure.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un test humoral de l'activité sécrétoire de la corticosurrénale.* Note (*) de Mme **Inès Wesley** et M. **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Sous l'effet de l'adrénotrophine hypophysaire et de l'intoxication par le formol, la fiche réticulo-endothéliale se déplace très fortement vers la région acide. Les corticoïdes, très probablement, bloquent le système réticulo-endothélial du point de vue physiologique.

Antérieurement, nous avons montré que le diagramme de solubilité

(*) Séance du 12 janvier 1953.

des protéides du sérum en fonction du pH (fiche réticulo-endothéliale), remarquablement constant chez l'individu normal, se déplace vers la région alcaline dans les états d'hyperplasie du système réticulo-endothélial et vers la région acide lors du blocage de celui-ci ([1]). Or, en pathologie clinique, nous avons observé un déplacement de la fiche réticulo-endothéliale vers la région acide dans l'infarctus du myocarde, dans la période d'invasion des maladies infectieuses graves, dans les crises d'urémie et dans les états d'agonie ([1]). Dans tous ces cas, l'équilibre physiologique subit un ébranlement brutal. Dès lors, ce que Selye appelle la réaction d'alarme ([2]) doit être mise en œuvre et il était à prévoir que le déplacement de la fiche réticulo-endothéliale vers la région acide résulte de l'hypercorticisme dont s'accompagne cette réaction ([2]). C'est ce que présentement nous démontrons expérimentalement.

Nous avons augmenté l'activité sécrétoire de la cortico-surrénale de deux manières distinctes : soit en injectant de l'adrénocorticotrophine hypophysaire (ACTH), soit en intoxiquant les animaux avec du formol. Les fiches réticulo-endothéliales sont établies suivant la technique néphélométrique publiée ailleurs ([3]). Les prises de sang sont faites par ponction cardiaque. Nous utilisons toujours des cobayes mâles adultes de 400 g environ.

La posologie de l'hormone est comparable à celle qu'ont utilisée Hoene et ses collaborateurs ([4]). On injecte par la voie sous-cutanée, trois jours de suite, 20 unités internationales réparties en cinq doses journalières.

Les animaux sont intoxiqués par une seule injection sous-cutanée de 1 ml d'une solution de formol à 1,8 %.

Dans le cas de l'intoxication par le formol, les modifications humorales apparaissent relativement vite. Au bout de 24 h déjà, la fiche réticulo-endothéliale est déplacée très fortement vers la région acide et ne se modifie plus ultérieurement (*fig.* 1). Le processus, ici, ressemble beaucoup au blocage du système réticulo-endothélial produit par le bleu de trypan ([1]). Par contre, dans le cas de l'hormone, les modifications sont plus tardives. 24 h après la dernière injection, donc 4 jours après le début du traitement, le déplacement de la fiche réticulo-endothéliale vers la région acide s'est amorcé seulement et n'atteint son maximum qu'au bout de 3 jours (*fig.* 2). Mais cela est de règle générale dans l'action de l'hormone adrénotrophe chez l'animal qui possède son hypophyse. Le retard dans l'action

---

([1]) Sandor et Weil-Fage, *Ann. Inst. Pasteur*, 79, 1950, p. 130; Sandor, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1326; Wesley et Sandor, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1159.

([2]) Selye, *Ann. d'Endocrinologie*, 7, 1946, p. 289.

([3]) Sandor avec la collaboration de Le Bot : Société française de Microbiologie, séance d'octobre 1952 (sous presse dans les *Annales de l'Institut Pasteur*).

([4]) *Journ. of Allergy*, 23, 1952, p. 343.

résulte probablement de la nécessité d'une sommation des effets du fait de la destruction rapide de l'hormone au sein de l'organisme.

Le mélange de corticoïdes que la corticosurrénale lance dans la circulation déplace la fiche réticulo-endothéliale très fortement vers la région acide. Or, le blocage du système réticulo-endothélial par le bleu de trypan

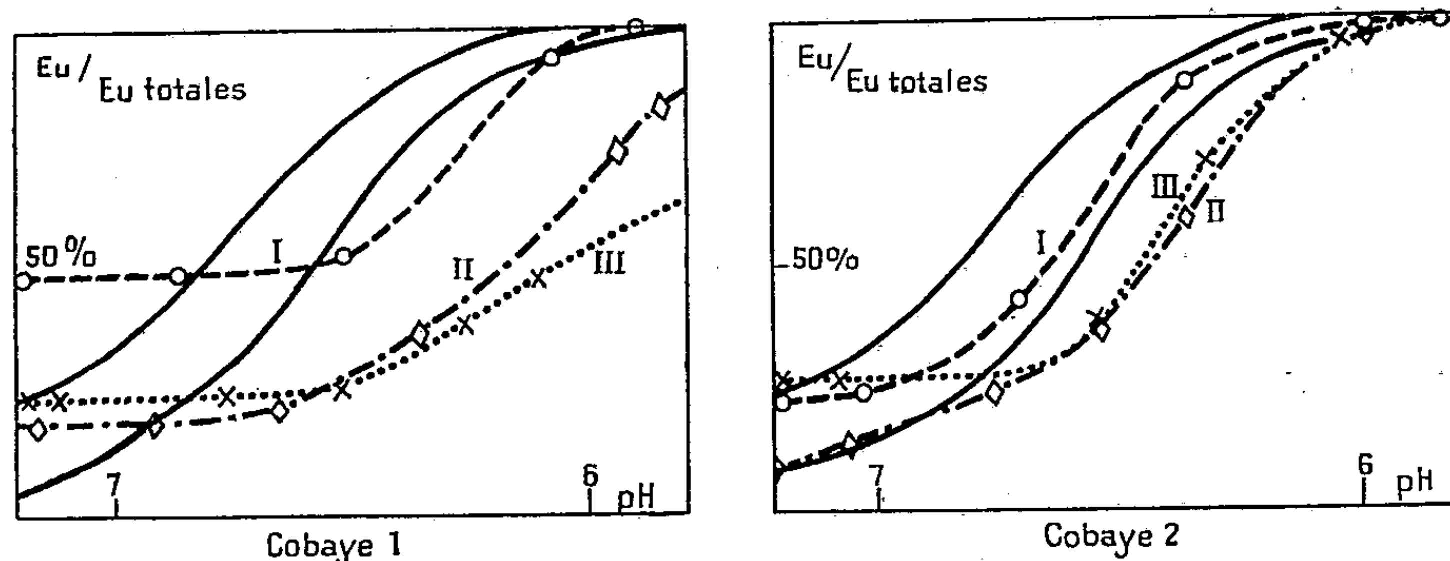


Fig. 1. — Influence du « stress » sur la fiche réticulo-endothéliale. I = 3 jours avant l'injection du formol; II = 24 h après l'injection; III = 72 h après l'injection. En *traits pleins* sont figurés les limites des variations chez le Cobaye normal.

produit un effet identique ([4]). Mais, plusieurs autres faits aussi plaident en faveur de l'hypothèse que l'hypercorticisme produit un blocage physiologique du système réticulo-endothélial. Ainsi, l'adrénocorticotrophine hypophysaire et la cortisone diminuent la production d'anticorps ([5]).

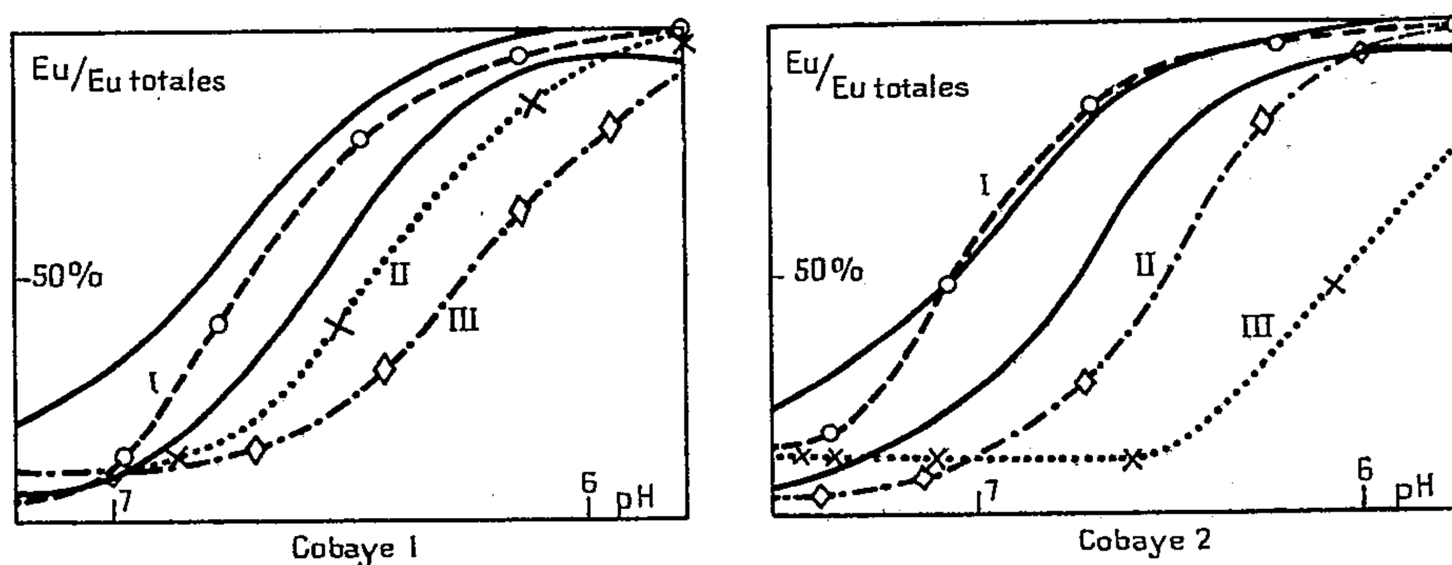


Fig. 2. — Influence de l'ACTH sur la fiche réticulo-endothéliale. I = 3 jours avant la première injection; II = 24 h après la dernière injection; III = 3 jours après la dernière injection.

Faisant suite à des conclusions erronées tirées de résultats mal interprétés, les travaux de Spain, Molomut et Haber ([6]) démontrent clairement que

---

([5]) BJERNEBOE, FISCHEL et STOERK, *J. exper. Med.*, 93, 1951, p. 31; GERMUTH, OYAMA et OTTINGER, *J. exper. Med.*, 94, 1951, p. 139.

([6]) *Science*, 112, 1950, p. 335.

la cortisone diminue l'activité histophysiologique essentielle du système réticulo-endothélial, son activité phagocytaire.

Notre diagramme subit une modification considérable sous l'effet des corticoïdes. Ainsi, la fiche réticulo-endothéliale pourrait bien servir dans l'avenir au titrage biologique des corticoïdes actifs sur le mésenchyme et à celui de l'adrénocorticotrophine hypophysaire.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Recherches sur le mode d'action de l'émétine dans la réaction émétine-alcool, préconisée en thérapeutique antialcoolique.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Robert Courrier.

Parmi les substances chimiques susceptibles d'entraîner chez l'alcoolique chronique l'apparition d'un sentiment de dégoût ou de refus, pouvant aller, en certains cas, jusqu'à la production de réflexes conditionnés, trois facteurs ont été spécialement retenus : le disulfirame (tétraéthylthiurame disulfure, T. T. D. ou antabuse), l'apomorphine et l'émétine (alcaloïde de l'ipéca).

Déjà, nous avons étudié les deux premiers corps (1) et avons montré que le disulfirame entravant le catabolisme de l'alcool dans l'organisme provoque l'accumulation, dans le sang des sujets ainsi traités, d'acétaldéhyde et surtout de dérivés pyruviques toxiques (2). Dans les mêmes conditions, l'apomorphine entraîne seulement une exagération du taux de l'acétaldéhyde sanguin, la pyruvicémie se trouvant à l'inverse diminuée. Facteur général de surintoxication alcoolique, le disulfirame s'oppose donc à l'apomorphine facteur de surintoxication acétaldéhydique, pratiquement sans gravité, et facteur de désintoxication pyruvique (3). Il nous a paru intéressant de procéder à quelques recherches en vue de situer l'émétine par rapport aux autres produits quant à son mode d'action.

A cet effet, nous avons pratiqué sur le lapin, une série d'expériences nouvelles, comparables à celles que nous avions instituées en vue de montrer les effets du disulfirame, de l'apomorphine et des facteurs enzymatiques susceptibles d'intervenir dans le métabolisme de l'alcool éthylique (4).

Auparavant, toutefois, nous avons cherché quelles quantités de chlorhydrate d'émétine étaient normalement bien supportées par le lapin adulte de 2 kg environ par voie intraveineuse. Des doses de 10 ou 20 mg entraînent

(1) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1261.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 1603.
(3) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 585 et *Thérapie*, **7**, 1952, p. 327.
(4) *J. Physiol.*, **44**, 1952, p. 282 et *Presse méd.*, **60**, 1952, p. 1662.

rapidement la mort de l'animal, après crises épileptiformes; des doses plus faibles de 5 à 8 mg sont, en général, assez bien supportées et ne sont qu'exceptionnellement suivies de réactions atténuées. En adoptant par nos essais des doses de 1 et 2 mg, nous nous trouvions donc nettement au delà de doses pouvant être considérées comme toxiques par elles-mêmes. Si, en effet, on injecte au lapin adulte 1 ou 2 mg de chlorhydrate d'apomorphine par voie intraveineuse, on n'observe aucune réaction, même si cette opération est précédée, 25 à 30 mn auparavant, de l'injection intramusculaire d'une dose égale de chlorhydrate d'émétine.

D'autre part, ainsi que nous l'avons déjà montré, si l'on fait absorber à un lapin adulte 0,50 g de disulfirame par voie buccale et si l'on administre 1 h après 20 cm^3 de soluté glucosé isotonique à 25 % d'alcool éthylique, l'animal meurt en quelques minutes. La proportion de soluté glucosé d'alcool injecté étant seulement de 10 cm^3, l'animal ne présente d'ordinaire qu'une période d'ivresse, suivie d'un rapide rétablissement. L'injection intraveineuse de 2 mg de chlorhydrate d'émétine pratiquée 3 mn avant l'injection d'alcool et précédée, 27 mn auparavant, de l'injection intramusculaire d'une même quantité de chlorhydrate d'émétine, rend, par contre, la réaction alcool-disulfirame plus toxique et provoque la mort du lapin. Des doses de 1 mg de chlorhydrate d'émétine, injectées dans les mêmes conditions, entraînent également la mort de l'animal. Il apparaît ainsi, de manière très nette, que la présence d'émétine renforce l'action toxique qui, normalement, résulte de l'association disulfirame-alcool.

Il est vrai que, si l'on fait simplement précéder l'injection de 10 cm^3 du soluté glucosé d'alcool d'une double injection de 1 ou 2 mg de chlorhydrate d'émétine, sans absorption de disulfirame, l'animal meurt également, au cours d'une crise toxique du même type. L'émétine ne se contente donc pas de renforcer les effets toxiques du disulfirame, elle agit également et même plus activement pour son propre compte.

Tout porte à croire que l'émétine intervient alors, à la manière du disulfirame, en perturbant le métabolisme de l'alcool par inhibition globale des processus enzymatiques, les produits intermédiaires de la dégradation de l'alcool (acétaldéhyde et dérivés pyruviques) agissant comme facteurs toxiques responsables de la mort des animaux. Il est, d'ailleurs, une manière très simple d'en faire la preuve, c'est de fournir aux lapins, traités comme il vient d'être décrit, le couple nicotinamide-adénine ([5]), qui favorise la synthèse des coenzymes et permet à la catabolisation de l'alcool éthylique de s'effectuer normalement.

([5]) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 414; R. Lecoq, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 852.

Une injection de 15 mg de nicotinamide et de 25 mg d'adénine, pratiquée 30 mn (par voie intramusculaire) et 3 mn (par voie intraveineuse) avant l'administration d'alcool, supprime en effet toute action toxique de l'alcool injecté comme précédemment, que cette action toxique soit uniquement due à l'intervention de l'émétine ou aux effets conjugués de l'émétine et du disulfirame.

Conclusions. — L'émétine utilisée dans la thérapeutique antialcoolique pour provoquer, en association avec l'administration d'alcool, des effets nauséeux et des vomissements susceptibles d'engendrer des réflexes conditionnés, aboutit à une intoxication notable qui paraît liée à une inhibition globale des processus enzymatiques du catabolisme de l'alcool, analogue à celle qui s'observe avec le disulfirame.

La nature de l'intoxication apparaît démontrée par sa prévention, au moyen de l'association nicotinamide-adénine, qui permet une synthèse rapide des coenzymes déficients et favorise la catabolisation de l'alcool.

Ces résultats établissent, en outre, que l'administration thérapeutique d'émétine, hors de la thérapeutique antialcoolique, doit être conduite avec prudence chez les buveurs invétérés d'alcool.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie sur papier des glucides de l'urine et du sang.* Note de MM. **Jean Montreuil** et **Paul Boulanger**, présentée par M. Maurice Javillier.

La chromatographie sur papier des glucides urinaires est considérablement facilitée par le passage préalable sur échangeurs d'ions, qui déminéralise l'urine et fractionne les constituants en dérivés basiques, acides et neutres. On peut ainsi mettre en évidence et identifier à l'état normal toute une série d'oses et d'osides. Les chromatogrammes des glucides du plasma sanguin sont très différents, ce qui pose le problème de l'origine de certains sucres urinaires.

Plusieurs techniques de séparation chromatographique des glucides urinaires ont été proposées [1]. La plupart des auteurs opèrent directement sur l'urine sans aucun traitement préalable, ce qui permet de caractériser rapidement un glucide lorsque sa concentration est anormalement élevée (glucosurie, lactosurie, etc.). Mais dans les conditions physiologiques, de nombreuses substances gênent la chromatographie des glucides urinaires et doivent être préalablement éliminées : les ions minéraux, notamment, empêchent toute interprétation des chromatogrammes en provoquant

---

(1) On trouvera l'historique et les références bibliographiques dans l'article de L. H. Sophian et V. J. Connolly, *Amer. J. Clin. Path.*, 22, 1952, p. 41; *cf.* aussi : M. Eastham, *Biochem. J.*, 45, 1949, XIII.

des effets de « traînée ». Nous n'avons pas retenu la défécation par l'acétate de plomb suivie d'une reprise du résidu par le méthanol; cette technique, qui a permis à Eastham (*loc. cit.*) de caractériser le glucose, des pentoses, des acides hexuroniques, donne en effet des résultats encore bien imparfaits. Nous avons préféré appliquer à l'urine la méthode générale de fractionnement et de purification par les échangeurs d'ions qui s'est déjà révélée très fructueuse dans l'étude des glucides de l'orge ([2]) : l'urine est déminéralisée, en même temps que ses constituants sont fractionnés en dérivés basiques, acides et neutres.

Le mode opératoire peut se résumer de la façon suivante : l'urine est dialysée contre de l'eau distillée à 4° C pendant 24 h en présence de toluène; le dialysat est passé sur une colonne de résine à échange de cations (*Permutite* 50) et la solution acide efférente est ensuite passée sur une colonne de résine à échange d'anions (*Deacidite* 200 ou *Amberlite* IR 4 B). Les substances « basiques » retenues par la Permutite sont déplacées par une solution ammoniacale à 5 % (en vol.) et les substances « acides » retenues par la Deacidite sont déplacées par une solution d'acide formique à 15 % (en vol.). Les éluats obtenus sont évaporés à siccité à basse température et les résidus sont repris par de l'eau distillée et chromatographiés. L'identification des glucides est effectuée grâce à une série de réactions spécifiques que l'on trouvera décrites dans une publication antérieure ([2]).

Nous avons ainsi pu mettre en évidence d'une façon constante dans les dialysats d'urines de sujets normaux : le *glucose*, le *fructose*, l'*arabinose*, le *xylose* (et l'*inositol*) à des taux de 30 à 50 mg/l; le *fucose*, le *mannose*, le *saccharose* (3 à 15 mg/l); enfin le *rhamnose* et le *galactose* en très faibles quantités. Le *ribose* est rarement présent dans les urines normales et on ne le trouve alors qu'à l'état de traces. En outre, on repère constamment un certain nombre de glucides qui n'ont pas encore été identifiés : un dérivé cétosique migrant avec les pentoses; un oside cétosique qui paraît être le glucodifructose, très fréquemment rencontré dans les milieux biologiques ([3]); deux osides situés dans la zone des dissaccharides et dont l'hydrolyse donne pour l'un de l'arabinose, pour l'autre du xylose. D'autre part, la fraction acide retenue par la Deacidite et déplacée par l'acide formique contient des conjugués uroniques et des esters phosphoriques d'oses, ainsi que de nombreux acides organiques. La fraction basique éluée de la Permutite est dépourvue de sucres aminés.

Afin de déterminer avec certitude si, malgré les précautions prises, les glucides identifiés n'avaient pas pour origine la lyse des mucopolysaccharides provenant du tractus urinaire, nous avons soumis la fraction adialysable de l'urine à une hydrolyse sulfurique. On libère ainsi des quantités importantes de galactose, de xylose, de mannose, de fucose et de gluco-

([2]) J. Montreuil et R. Scriban, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 674.
([3]) *Cf.* Note précédente et A. M. Mac Leod, *J. Inst. Brew.*, 58, 1952, p. 363.

samine, avec des traces de glucose. Les chromatogrammes obtenus sont donc tout à fait différents de ceux de la fraction dialysable et l'on peut considérer que la plus grande partie des glucides « libres » identifiés sont « préformés » dans l'urine. Mais il est d'autre part curieux de constater que de nombreux glucides urinaires ne se trouvent pas habituellement dans le sang à des concentrations permettant de les déceler par chromatographie sur papier : après défécation alcoolique ou acétonique du plasma, la chromatographie révèle seulement, en dehors du glucose, la présence de fructose, de mannose, de glucosamine libre (et d'inositol), à des taux de l'ordre de quelques milligrammes par litre. L'origine des sucres urinaires pose donc des problèmes particuliers dont la solution doit se chercher sur le plan à la fois de la technique analytique et de l'expérimentation physiologique.

MICROBIOLOGIE. — *Le virus Coxsackie* B (*type encéphalitogène*) *et la* Borrelia duttoni *sont-ils susceptibles de créer un état de symbiose?* Note de M. **Constantin Levaditi** et Mme **Janine Henry-Eveno**, présentée par M. Gaston Ramon.

Comme suite à nos essais antérieurs concernant l'association entre le virus Coxsackie, souche encéphalitogène B et d'autres ultragermes également neurotropes, tels que les virus poliomyélitique Lansing ([1]), lymphogranulomateux ([2]), encéphalitique Theiler ([3]), aphteux ([4]), rabique ([5]), herpétique ([6]) et encéphalitique Est ([7]), il nous a semblé intéressant d'étudier les possibilités de symbiose entre ce même virus Coxsackie et le spirille récurrentiel, *Borrelia duttoni*. Les expériences ont été effectuées par inoculation de mélanges de ce virus et de ce spirille : *a.* dans *l'encéphale de souriceaux nouveau-nés* (en vue de préciser la persistance du virus Coxsackie) et *b.* dans *la cavité péritonéale de souris adultes* (afin de déterminer la présence du spirille récurrentiel). Nous avons eu soin, d'abord, d'étudier l'évolution de l'infection que provoque la *Borrelia duttoni* chez les souriceaux.

I. *Évolution du processus récurrentiel chez les souriceaux.* — Quatre souriceaux, âgés de 4 à 5 jours, reçoivent, par voie transcranienne, du sang de souris adultes riche en *Borrelia.* Malades le 3e jour, ils se remettent par

([1]) C. Levaditi et Vaisman, *Ann. Inst. Pasteur*, 80, 1951, p. 1317.
([2]) C. Levaditi, Vaisman et Dunoyer, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1234.
([3]) C. Levaditi et Vaisman, *Ann. Inst. Pasteur*, 81, 1951, p. 207.
([4]) *Ibid.*, 81, 1951, p. 210.
([5]) C. Levaditi, Vaisman et Henry-Eveno, *Ann. Inst. Pasteur*, 82, 1952, p. 499 et 502.
([6]) C. Levaditi, Vaisman et Henry-Eveno, *Rev. Immunol.*, 16, 1952, p. 117.
([7]) C. Levaditi et Henry-Eveno, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 892.

la suite et sont sacrifiés, l'un le 5e jour, les trois autres le 8e. L'examen du sang révèle la présence d'un nombre variable de spirilles (de + à ++, et même jusqu'à ++++) et les coupes de cerveau (fixation au formol et imprégnation argentique par la méthode de Dieterlé), celle de parasites spiralés à l'état involutif (boucles et granules), cela en l'absence de toute lésion névraxique appréciable. Donc, infection spirochétienne à évolution normale.

II. *Essais de symbiose.* — La contamination est effectuée avec des mélanges de sang de souris contenant un assez grand nombre de spirilles et d'une émulsion de cerveau de souriceaux morts d'encéphalite Coxsackie.

Résultats (*cf.* tableau). — La lecture des données condensées dans le tableau ci-dessous permet de formuler les conclusions suivantes :

	Souriceaux.						Souris adultes.		
Primo-inoculation et passages.	Nombre d'animaux (*).	Morts (M) ou sacrifiés (S).	Lésions Coxsackie. 0.	±.	+ à ∞.	Spirilles dans le cerveau.	Nombre d'animaux.	Spirilles dans le sang. le 3e j	le 5e j
Primo-inoculation.	6	M ou S le 3e j	0/3	0/3	3/3	2/3 (**)	5	0	++ à +++
Premier passage.	6	M ou S le 2e j	0/4	0/4	4/4	0/2 (**)	5	0	0
Deuxième passage.	6	M ou S le 3e j	0/4	0/4	4/4	0/2 (**)	5	0	0
Troisième passage.	8	S le 3e j	0/8	1/8	7/8	–	5	0	0

(*) Total des animaux

(**) Nombre d'animaux dont le cerveau a été examiné après imprégnation argentique.

1. Lors de la primo-inoculation intracérébrale d'un mélange de virus Coxsackie (type B encéphalitogène) et de *Borrelia* à des souriceaux âgés de 3 à 4 jours, une maladie, souvent mortelle, s'est déclarée chez les sujets contaminés. La présence simultanée des deux constituants de ce mélange dans le cerveau, a été mise en lumière. Elle se traduisait, d'une part, par des altérations microscopiques typiques d'encéphalopathie et, d'autre part, par la faculté du névraxe de conférer la spirillose à des souris adultes, ainsi que par la présence de *Borrelia* imprégnables par l'argent au sein de ce même névraxe.

2. Cette association a cessé dès le premier passage et s'est maintenue négative au cours des transferts ultérieurs. En effet, lors de ce premier transfert, seul le virus Coxsackie a persisté dans le système nerveux central des souriceaux, où il s'est maintenu au cours du second et du troisième.

CONCLUSIONS. — *Lorsque l'on inocule dans le cerveau de souriceaux nouveau-nés un mélange de virus Coxsackie (type* B *encéphalitogène) et de* Borrelia duttoni, *l'ultragerme encéphalotrope, présent* in situ *lors de la primo-inoculation, s'y maintient pendant trois passages consécutifs de souriceaux à souriceaux, tandis que les spirilles récurrentiels, dépistés par transfert à des souris adultes, disparaissent du névraxe dès le début de l'essai. Il y a donc antagonisme entre ces agents pathogènes, lesquels se révèlent ainsi incapables de créer une véritable symbiose.*

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *L'acide kojique, principe actif des milieux de culture de l'*Aspergillus flavus oryzæ. Note de MM. **N. P. Buu-Hoï** et **A. Rakoto Ratsimamanga**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

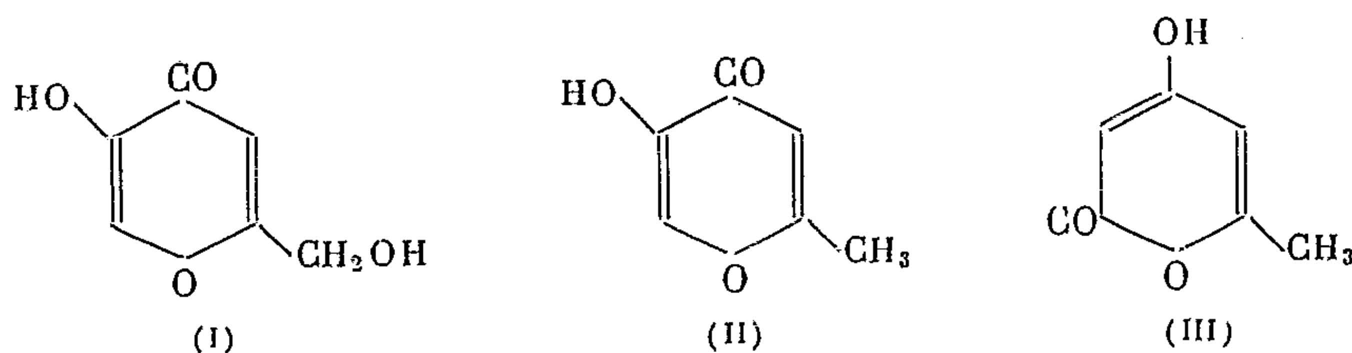
L'étude des propriétés biologiques de l'acide kojique (hydroxyméthyl-2 hydroxy-5 pyrone-4) rend vraisemblable l'hypothèse que des propriétés pharmacodynamiques attribuées aux milieux de culture de l'*Aspergillus flavus oryzæ* sont dues entièrement ou pour la plus grande part à cette substance.

Au cours de ces dernières années, l'usage s'est introduit d'abord en Espagne, puis dans le Sud-Ouest de la France, de consommer pour des fins thérapeutiques, des infusions de thé sucrées ayant servi de milieu de culture à une moisissure vulgairement dénommée « champignon japonais » ou « hongo ». La croyance populaire attribue à ce liquide des propriétés thérapeutiques dans diverses maladies, en particulier des affections du foie et de la vésicule biliaire.

Sur la demande du Docteur Luis de Aristegui, de Bilbao, nous avons examiné, depuis 1949, la composition chimique et les propriétés pharmacodynamiques de ces cultures, afin de voir si de telles croyances pourraient avoir quelque fondement scientifique. Tout d'abord, l'examen de plusieurs échantillons de cette drogue (¹) a montré qu'il s'agit de cultures plus ou moins pures d'*Aspergillus flavus oryzæ*, et que ces milieux possèdent une activité antibiotique nette, mais très faible. En prenant comme organismes de référence le strptocoque, le staphylocoque et le *Shigella paradysenteriæ*, le fractionnement chimique de ces milieux montre que ce pouvoir antibiotique peut être presque totalement rapporté à une substance hydrosoluble, fondant à 152-153°, de formule $C_6H_6O_4$, et que nous avons identifiée à *l'acide kojique* (I). Ce composé inhibe la croissance des microbes précités aux concentrations supérieures à 1 $_0/_{00}$, ce qui est en accord avec

(¹) M. B. X. Nhuan, de l'Institut de recherches d'agronomie coloniale à Nogent-sur-Marne, a effectué cette détermination.

les observations de Morton, Kocholaty et Kelner ([2]). Cette faible activité antibiotique se retrouve également *in vivo* (action protectrice vis-à-vis de la streptococcie expérimentale chez la souris) et semble par ailleurs être une *propriété fort répandue chez les hydroxypyrones*, comme le montrent les activités analogues de l'allomaltol (II) et de la méthyl-6 hydroxy-4 coumaline (III); elle disparaît par blocage de l'oxhydryle phénolique.



Quelques autres effets biologiques de l'acide kojique ont également été examinés dans le présent travail. Comme ce produit n'est pas sans analogie structurale avec l'acide ascorbique, nous avons cherché s'il présente des propriétés antiscorbutiques :

Six cobayes (♂ de 200 à 300 g), soumis à un régime scorbutigène classique, reçoivent journellement 20 mg de produit per os; pendant les 15 premiers jours de carence, l'évolution pondérale de ces cobayes est meilleure que celle des témoins, mais cet effet disparaît par la suite, et il n'y a pas de différence significative dans la durée moyenne de survie des deux lots (29,6 jours chez les traités et 28 jours chez les témoins); à l'autopsie, les lésions de scorbut dans les deux groupes sont identiques. *Par contre, l'expérience suivante montre que l'acide kojique protège l'acide ascorbique surrénalien au cours de la période réversible du scorbut* : 10 cobayes (♂ de 200 à 300 g) sont soumis au régime scorbutigène après avoir reçu, en plus d'un régime riche en vitamine C, une dose de 100 mg d'acide ascorbique per os pendant 2 jours; 48 h après la suppression de tout apport en vitamine C, on traite cinq des animaux avec l'acide kojique (une injection sous-cutanée de 50 mg tous les 2 jours). Les animaux ont été sacrifiés (simultanément un de chaque groupe) après 12 jours de carence, et l'acide ascorbique surrénalien dosé par la méthode au dichlorophénol-indophénol. Nous avons trouvé en moyenne 16,1 mg d'acide ascorbique pour 100 g de surrénale chez les traités et 12,6 mg ches les témoins, ce qui représente 28 % d'augmentation du taux par rapport à ces derniers; ces résultats sont parallèles à l'évolution pondérale pendant la période réversible du scorbut, meilleure chez les animaux traités. Il semble donc que l'acide kojique agit comme facteur d'économie de la vitamine C, mais ne peut la rem-

([2]) H. E. Morton, W. Kocholaty, R. J. Kocholaty et A. Kelner, *J. of Bacteriology*, 50, 1945, p. 579.

placer. Une telle activité rapprocherait ce corps d'un facteur lipotrope connu, le mésoinositol [3], qui protège le foie et d'autres organes d'un appauvrissement rapide en acide ascorbique.

Il est permis de penser que ces effets généraux de l'acide kojique, joints à une *activité cholérétique* notable (déterminée chez le chien) et à son *acidité prononcée* (il déplace l'acide carbonique de ses sels et se comporte vis-à-vis du rouge Congo comme un acide organique vrai) permettraient d'expliquer bon nombre des résultats bénéfiques observés empiriquement dans la consommation des infusions de thé sucrées ayant servi de milieu de culture à l'*Aspergillus flavus oryzæ* [4].

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1952

(*suite et fin*).

Schweizer Archiv für Tierheilkunde, band 94, heft 6 : *Ueber die Bekämpfung der Rindertuberkulose in Europa und die Frage der schutzimpfung*; heft 10 : *Der Verlauf und die Bekämpfung der Maul-und Klauenseuche* 1951-1952 *in den europäischen Weststaaten*, von GOTTLIEB FLUCKIGER. Zürich, Art. Institut Orell Füssli Ag, 1952; 2 fasc. 24 cm.

Sur la prolongation du réseau gravimétrique nord-africain au Sahara français. Essai d'interprétation structurale, par JEAN LAGRULA. Extrait des *Travaux de l'Institut de recherches sahariennes* (T. VIII 1952). Alger, Imprimerie Imbert, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Un pionnier de la physiologie, Léon Frédéricq. Œuvres choisies. Volume publié à l'occasion du centenaire de sa naissance. Liége, Sciences et lettres, 1953; 1 vol. 23 cm (présenté par M. A. Mayer).

---

(3) F. DE FELICE, *Boll. soc. ital. biol. sper.*, 27, 1951, p. 216.

(4) Il est intéressant de noter que l'acide kojique possède une activité *in vitro* exceptionnellement élevée contre le *Leptospira icterohemorrhagiæ* (à des concentrations de 10^{-5}) et le *Leptospira canicola* (à des concentrations de 10^{-6}).

Annuaire pour l'an 1953, publié par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1952; 1 vol. 20 cm.

Étude des gîtes minéraux de la France. Bassin houiller de la Sarre et de la Lorraine. I. *Flore fossile.* IVe fascicule. *Pécoptéridées* et *Planches* CVIII à CXCIX, par PAUL CORSIN. Loos, Imprimerie Les Petits-fils de L. Danel, 1951; 2 vol. 31 cm.

Mémorial des sciences physiques. Fasc. LIV : *Propriétés optiques des lames minces solides.* Fasc. LV : *Applications optiques des lames minces solides*, par P. ROUARD. Paris, Gauthier-Villars, 1952; 2 fasc. 25,5 cm (présenté par M. G. Ribaud).

Augustin Delporte, par MARCEL DEHALU, in *Bibliographie coloniale belge.* III. Bruxelles, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

Office vétérinaire fédéral, Berne. *L'élimination des animaux tuberculeux et la lutte contre la tuberculose bovine sous le régime des arrêtés du Conseil fédéral. Thèse inaugurale*, par PIERRE-HENRI WILLI. Lausanne, Imprimerie vaudoise, 1952; 1 fasc. 23 cm.

L'épizootie de fièvre aphteuse de 1951-1952 *et les moyens utilisés pour la combattre dans les différents pays de l'Europe occidentale*, par GOTTLIEB FLUCKIGER, in *Pathologie générale*, n° 641. Paris, 1 fasc. 24 cm.

Research film in Connection with *Science and film.* N° 1, nov. 1952. Göttingen, G. Wolf. Paris, Jean Dragesco, 1952; 1 fasc. 21 cm.

Proceedings of the Seventh Pacific Science Congress of the Pacific Science Association. Vol. III. *Meteorology and oceanography.* Wellington, 1952; 1 vol. 24,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 JANVIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *Les matrices d'ordination de toutes puissances.*

Note de M. ARNAUD DENJOY.

Ce sont des ensembles ordonnés sur lesquels tout ensemble ordonné de même puissance trouve un sous-ensemble semblable à lui. Notion de l'élément latéralement limite à une puissance donnée. Le complémentaire d'une matrice dans son ensemble de fermeture contient un ensemble ordinalement parfait. Régularité des sous-ensembles images d'une ordination quelconque de la puissance considérée.

Le théorème de Zermelo repose sur ce postulat que *la bonne ordination de tout ensemble peut être commencée*, par l'attribution du n° 1 à quelque élément de l'ensemble. Dès lors on prouve que la bonne ordination de n'importe quel ensemble ne saurait s'arrêter avant d'avoir complètement épuisé celui-ci. En tout cas, et c'est ce que nous faisons ci-après, on peut admettre l'absence de contradiction entre la définition d'un ensemble déterminé quelconque et l'existence d'une bonne ordination de ce même ensemble.

Soit E un ensemble ordonné, a un de ses éléments, $S(a, E)$, $S'(a, E)$ les segment et antisegment de a dans E, sections commençante et finissante de E séparées par a et complémentaires dans $E-a$; a est dit *ordinalement limite de* E *du côté antérieur* (de a) ou du côté ultérieur (de a), si respectivement $S(a, E)$ ou $S'(a, E)$ sont privés d'élément final ou initial.

Soit ϖ une puissance au plus égale à celle de E. Ce serait une définition stérile que de dire : *a est limite de* E *du côté antérieur* (de a) *à la puissance ϖ*, si entre tout élément a' de E antérieur à a et a lui-même l'ensemble des points de E a la puissance ϖ. La condition que nous adopterons pour définition est celle-ci : *quel que soit l'ensemble e de puissance ϖ' inférieure à ϖ, inclus dans* E *et antérieur à a,* E *possède entre e et a au moins un point* (donc un ensemble de puissance au moins égale à ϖ). Au contraire, *il existe un ensemble η de puissance ϖ, antérieur à a* [donc inclus dans $S(a, E)$] *et que nul élément de* E *ne sépare de a* [tout élément de $S(a, E)$ est antérieur à un élément de η].

Observons que si deux ensembles η_1, η_2 inclus dans S(a, E) de puissances inégales ϖ_1, ϖ_2 ne sont séparés de a par aucun point, et si par exemple $\varpi_1 < \varpi_2$, *il est possible de trouver dans* η_2 *un ensemble* η'_2 *non séparé de a dans* E *et de puissance* ϖ_1. Il suffit en effet de faire correspondre à tout élément b_1 de η_1 un élément b'_2 de η_2 séparant b_1 de a, ce qui est possible par hypothèse. L'ensemble b'_2 a évidemment une puissance au plus égale à ϖ_1. Si l'on admet que la chaîne des puissances croissantes soit bien ordonnée (ce qui serait inclus dans l'hypothèse que toute puissance est un aleph, en accord avec le théorème de Zermelo), la puissance minimum ϖ définie plus haut existe toujours.

Grâce au théorème de Zermelo, on la détermine ainsi. λ étant le plus petit nombre ordinal dont le segment S(λ, O) dans la suite (O) des ordinaux cantoriens a la puissance ϖ, il doit exister dans E une suite ordinalement croissante d'éléments c_α tendant vers a, α décrivant le segment S(λ, O). Il s'agit d'obtenir λ.

Soit p la puissance de E, μ le plus petit ordinal dont le segment S(μ, O) a la puissance p; E s'énumère en une suite $s(d_\beta)$ $(1 \leqq \beta < \mu)$. Dans s supprimons les d_β non antérieurs à a et les d_δ ordinalement surpassés dans E par un d_ν antérieur dans l'énumération. Il reste une suite $s'_1(d'_\varepsilon)$ $(1 \leqq \varepsilon < \mu'_1 \leqq \mu)$ ordinalement croissante dans E avec ε et tendant vers a. Si $\mu'_1 = \mu$, la question est résolue $\lambda = \mu$ (sauf une réserve examinée ci-après). Si $\mu'_1 < \mu$, soit θ_1 le reste indécomposable de μ'_1 et $\mu'_1 = \nu_1 + \theta_1$. *A fortiori* $\theta_1 < \mu$. Nous supprimons dans s'_1 les termes de rang $\varepsilon < \nu_1$. Il reste une suite s''_1 croissante dans E, tendant vers a et de type $\tau(\theta_1)$. Soit p_1 la puissance de S(θ_1, O) et μ_1 le premier ordinal tel que S(μ_1, O) a la puissance p_1. Donc $\mu_1 < \mu$. On énumère s''_1 en une suite $s_1(f_\gamma)$ $(1 \leqq \gamma < \mu_1)$. On a retrouvé les conditions initiales. On répète la construction. La suite décroissante $\mu > \mu_1 > \mu_2 > \ldots$ ne peut pas être indéfinie. Soit λ_0 son dernier terme. On trouve dans E une suite ordinalement décroissante g_α $(1 \leqq \alpha < \lambda_0)$ tendant vers a. Soit $1 + \varkappa$ le rang de la classe $Z_{1+\varkappa}$ dont $\lambda_0 = \omega_\varkappa$ est l'initial. Si $\varkappa \geqq \omega$ est de seconde espèce sans que $\varkappa = \omega_\varkappa$ (discussion que nous négligeons), les termes g_α pour $\alpha = \omega_{\varkappa'}$ $(\varkappa' < \varkappa)$ forment une suite de type $\tau(\varkappa) < \tau(\lambda_0)$ et les opérations continuent. On doit aboutir à $\lambda = \omega_\varkappa$, $\varkappa$ étant de première espèce (ou vérifiant $\varkappa = \omega_\varkappa$, etc.).

Inversement si, $\mu = \omega_{\varkappa'}$ étant initial d'une classe $Z_{1+\varkappa'}$, on a dans E une suite h_α $(1 \leqq \alpha < \mu)$ ordinalement croissante et tendant vers a ou bien $\varkappa'$ est de seconde espèce (et $\varkappa' \neq \omega'_\varkappa$) ou bien $\varkappa' = \varkappa$, $\mu = \lambda$.

Si l'ensemble ordonné F contient E, nous disons que c *appartenant à* F *est limite de* E DANS F *du côté antérieur* (de c) si, quel que soit c' inclus dans F et antérieur à c, E possède un point intermédiaire à c' et à c. S'il en est ainsi, *c est limite de* E *à la même puissance dans* F *que dans* E.

Dans ce qui précède on peut évidemment remplacer conjointement limite antérieure par limite ultérieure, segment S(a, E) par antisegment S'(a, E), suite croissante par suite décroissante, etc.

Nous appelons *matrice des ordinations de la puissance* ϖ tout ensemble *ordonné* η, *de puissance* ϖ et vérifiant cette *condition* (ε) :

quels que soient dans η *les deux ensembles e et e' de puissance inférieure à* ϖ, *e totalement antérieur à e'*, η *possède un élément antérieur à e, un élément ultérieur à e', un élément intermédiaire à e et à e'.*

En prenant pour e ou pour e' un point de η, on voit que *tout point de* η *est bilatéralement limite de* η *à la puissance* ϖ.

Si ϖ est la puissance du dénombrable, e et e' sont des ensembles finis quelconques. On trouve le type d'ordination de l'ensemble η_0 des points dyadiques ou η'_0 des nombres rationnels (de l'intervalle o,1 si l'on veut).

Le nom donné aux ensembles η est fondé sur ce que :

1° *Deux ensembles* η, η' *quelconques vérifiant la condition* (ε) *sont ordinalement semblables;*

2° *Si* η *vérifie la condition* (ε) *et si la puissance de* η' *est au plus égale à* ϖ, η' *est ordinalement semblable à un sous-ensemble* H *de* η.

Soit λ le premier nombre ordinal tel que S (λ, O) ait la puissance ϖ, x_α et y_α ($1 \leqq \alpha < \lambda$) les énumérations respectives de η et de η'. A y_α nous faisons correspondre $x_{\beta_\alpha} = z_\alpha$ du plus petit rang β_α possible de façon que z_α soit disposé par rapport à l'ensemble φ_α des $z_{\alpha'}$ ($\alpha' < \alpha$) comme y_α l'est par rapport à l'ensemble f_α des $y_{\alpha'}$. Comme la puissance de tout segment S (α, O) pour $\alpha < \lambda$ est inférieure à ϖ, η contient une section commençante antérieure à φ_α, une section finissante ultérieure à φ_α, et si y_α séparant dans f_α deux sections g_α antérieure, h_α ultérieure, les $z_{\alpha'}$ correspondants divisent φ_α en deux sections γ_α antérieure, θ_α ultérieure, η contient une section moyenne intermédiaire à γ_α et θ_α. On en conclut l'application conforme de η' sur un ensemble H inclus dans η.

Si η' vérifie la condition (ε), H ainsi défini est identique à η

Soit G *un ensemble de fermeture de* η. Tout point c de G-η sépare dans η (et est seul à séparer) deux sections complémentaires, l'une commençante privée d'élément terminal, l'autre finissante dépourvue d'élément initial. Il s'ensuit que *c est limite de* η *à la puissance* ϖ *d'un côté au moins.*

La puissance de G *est* 2^ϖ.

En effet, on montre l'existence dans G — η d'un *ensemble ordinalement parfait* (et totalement discontinu) *de puissance* 2^ϖ. Énumérons η en x_α ($1 \leqq \alpha < \lambda$). Dans un intervalle i_σ limité par deux points de η, nous prenons les quatre points x_α de plus faible indice d'énumération α. Dans l'ordre où nous rencontrons ces points dans η ordonné, nous les notons $m_{\sigma,0}$, $n_{\sigma,0}$, $m_{\sigma,1}$, $n_{\sigma,1}$. Les deux premiers limitent un intervalle $i_{\sigma,0}$, les deux derniers un intervalle $i_{\sigma,1}$.

Appelons suite σ de rang β ($1 \leqq \beta < \lambda$) et notons σ_β une suite quelconque (a_α) ($1 \leqq \alpha < \beta$) où a_α est soit o, soit 1 ; I_β désignant la famille des intervalles i_σ de rang β, les points de G appartenant à un intervalle de I_β quel que soit β sont étrangers à η et forment l'ensemble parfait totalement discontinu P annoncé. Chaque point de P est bilatéralement limite de η à la puissance ϖ.

L'ensemble H *image conforme de* η' (ordonné de puissance ϖ) *dans* η, construit

comme nous l'avons dit plus haut, vérifie ces *conditions de régularité* (Énumération transfinie, p. 31) :

Si l'élément a de η *est ordinalement limite de* H + *a à la puissance* ϖ *au moins d'un côté, a est dans* H. En conséquence :

Si un point c de G *est,* dans G, *non limite de* H *d'un côté et de l'autre côté limite de* H *à la puissance* ϖ, *c appartient à* H.

Si tout point de η' est bilatéralement limite à une puissance inférieure à ϖ, H est formé de *points isolés dans* η.

Par exemple, si ϖ est la puissance $\mathfrak{c}$ du continu linéaire *s*, sur une matrice des ordinations de la puissance $\mathfrak{c}$ *l'image de ce continu sera formée de points tous isolés,* puisque tout point de *s* est bilatéralement limite de *s*, à la puissance du dénombrable.

Si l'on admet l'hypothèse du continu généralisée, on forme ainsi une matrice η des ordinations de la puissance ϖ : Considérons les suites σ_γ du type de $S(\gamma, O)$ uniquement formées de chiffres 0 et 1, avec $\gamma < \lambda$. Ordonnons-les alphabétiquement entre elles. Réunissons en un seul point les deux suites $(\sigma_\gamma, 0)$ et $(\sigma_\gamma, 1)$. L'ensemble de ces points a la puissance ϖ et constitue la matrice η. La fermeture $G - \eta$ est formée des suites σ_λ de type τ_λ présentant des chiffres 0 et des chiffres 1 au delà de tout rang $\theta < \lambda$.

On a aussi une matrice η' par les suites ordonnées alphabétiquement $(\sigma'_\gamma, c_\gamma + 1)$ et $(\sigma'_\gamma, c_\gamma)$ confondues en un point, les σ'_γ étant composées de chiffres b_α avec $1 \leqq b_\alpha \leqq \alpha (1 \leqq \alpha < \gamma)$ et $1 \leqq c_\gamma < \gamma$.

Le développement de ces théories figure dans le dernier fascicule, actuellement sous presse, de mon Traité : *L'Énumération transfinie.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions paraanalytiques à deux et à trois dimensions.* Note de M. **Maurice Fréchet.**

Rappel. — Dans une Note précédente [1] nous avons défini deux formes canoniques de familles « paraanalytiques » D et P de fonctions vectorielles $U(u)$, $V(v)$ qui présentent de grandes analogies avec la famille A des fonctions analytiques $F(z)$. Avec les notations de la Note précédente

$$U(u) = U(x + jy) = A(x) + j[yA'(x) + B(x)], \tag{1}$$
$$V(v) = V(x + ky) = X(x) + kY(y) \tag{2}$$

où $X(x)$, $Y(y)$, $A(x)$, $B(x)$ sont des fonctions indéfiniment dérivables arbitraires dans le domaine de définition de $U(u)$ et de $V(v)$. On suppose

$$j \times 1 = 1 \times j = j, \qquad j^2 = 0,$$
$$k \times 1 = 1 \times k = 0, \qquad k^2 = 1.$$

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1585-1587.

Nouvelles analogies. — Aux analogies déjà signalées dans ma Note précédente des familles D, P avec la famille A, nous ajouterons les suivantes.

I. Si Γ est une courbe continue fermée tracée dans le domaine de définition d'une fonction paraanalytique $F(w)$ d'une variable paracomplexe w, on a pour les familles P et D

$$\int_\Gamma F(w)\,dw = 0 \quad (^2).$$

(Ici le produit est supposé effectué suivant la règle de multiplication correspondant à la famille P ou à la famille D respectivement et l'intégrale est prise au sens de Stieltjes).

Généralisation des fonctions classiques. — On étend facilement aux familles D et P les définitions des fonctions classiques.

Dans D comme dans P, puisque la multiplication est définie, on peut calculer de proche en proche toute puissance entière de la variable paracomplexe w et par suite, tout polynome de degré n sera de la forme

$$P_n(w) = c_0 w^n + c_1 w^{n-1} + \ldots + c_n,$$

où les c_k sont des constantes paracomplexes comme w.

En particulier dans P,

$$P_n(x+ky) = \Sigma(a_r + kb_r)(x+ky)^r = \Sigma a_r x^r + k\Sigma b_r y^r = p_n(x) + kq_n(y),$$

où $p_n(x)$, $q_n(y)$ sont des polynomes quelconques à coefficients réels de degré n par rapport aux variables réelles x et y.

Dans D, on voit de même que

$$P_n(x+jy) = p_n(x) + j[y\,p'_n(x) + q_n(x)],$$

où $p_n(x)$, $q_n(x)$ sont définis comme pour P et où $p'_n(x)$ est la dérivée de $p_n(x)$

On peut définir e^w comme une fonction paraanalytique $F(w)$ telle que

$$F'(w) = F(w) \qquad \text{avec} \quad F(O) = I,$$

où I est le nombre paracomplexe neutre dans la multiplication. Et l'on peut définir simultanément $\cos w$ et $\sin w$, comme deux fonctions paraanalytiques $G(w)$, $H(w)$ telles que simultanément

$$G'(w) = -H(w), \qquad H'(w) = G(w),$$
$$G(O) = I, \qquad H(O) = O.$$

Et enfin,

$$\operatorname{tg} w = \frac{\sin w}{\cos w}.$$

(2) Il y a lieu d'observer qu'en conséquence des deux formes (1) et (2) de $F(w)$ si $F(w)$ est paraanalytique sur Γ, $F(w)$ l'est nécessairement aussi à l'intérieur de Γ contrairement à ce qui a lieu pour la famille A.

On trouve alors facilement que, dans P,

$$e^{x+ky} = e^x + k e^y ;.$$

$$\cos(x+ky) = \cos x + k \cos y ; \qquad \sin(x+ky) = \sin x + k \sin y.$$

Et dans D,

$$e^{x+jy} = e^x + j y e^x ;$$

$$\cos(x+jy) = \cos x - j y \sin x ; \qquad \sin(x+jy) = \sin x + j y \cos x.$$

On vérifie facilement que ces nouvelles fonctions vectorielles possèdent les principales propriétés de e^z, $\cos z$, $\sin z$ dans la théorie classique des fonctions analytiques, par exemple

$$e^{w+w_1} = e^w e^{w_1},$$

$$\cos(w + w_1) = \cos w \cos w_1 - \sin w \sin w_1,$$

$$\sin(w + w_1) = \sin w \cos w_1 + \cos w \sin w_1,$$

$$\cos(-w) = \cos w, \qquad \sin(-w) = -\sin w,$$

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} - w\right) = \sin w, \qquad \sin\left(\frac{\pi}{2} - w\right) = \cos w,$$

$$\cos^2 w + \sin^2 w = 1, \qquad \ldots.$$

3. *Algèbre tri-opérationnelle.* — Depuis ma Note précédente, j'ai pris connaissance, sur les indications de M. Bouligand, d'un article de Karl Menger [3] où celui-ci définit une « algèbre tri-opérationnelle ». Celle-ci repose sur les propriétés suivantes (considérées aussi si l'on veut comme axiomes) d'opérations appelées addition, multiplication, substitution appliquées à des couples f, g d'éléments d'un certain ensemble. Ces propriétés sont suffisamment précisées par le tableau suivant emprunté à l'article de Menger

Addition.	Multiplication.	Substitution.
$f+g=g+f$	$f.g=g.f$	
$f+(g+f)=(f+g)+h$	$f.(g.h)=(f.g).h$	$f(gh)=(fg)h$
$(f.g)h=fh.gh$	$(f+g)h=fh+gh$	$(f+g).h=f.h+g.h$
$f+O=f$	$f\mathrm{I}=f$	$f\mathrm{J}=\mathrm{J}f=f$
$f+(-f)=O$		$\mathrm{IO}=\mathrm{I}$

$$O \neq \mathrm{I} \neq \mathrm{J} \neq O.$$

On vérifie aisément que *les familles* P, A, D *satisfont chacune à cet ensemble de conditions*. Il se trouve ainsi que ces trois familles sont chacune soumise à une algèbre tri-opérationnelle au sens de Menger.

Il se trouve également que la dérivation, telle que nous l'avons définie dans la Note précédente, satisfait aux axiomes de Menger

$$\mathrm{D}(f+g) = \mathrm{D}f + \mathrm{D}g, \qquad \mathrm{D}(f.g) = f.\mathrm{D}g + g.\mathrm{D}f, \qquad \mathrm{D}(fg) = [(\mathrm{D}f)g].\mathrm{D}g.$$

[3] Karl Menger, *Tri-operational Algebra* (*Report of Mathematical Colloquium*, second series, double Issue 5-6, University of Notre-Dame, 1945, p. 3-10).

Plus de deux dimensions. — Nous indiquerons dans une Note ultérieure comment on peut définir les familles de fonctions paranalytiques à plus de deux dimensions. Donnons cependant, à titre d'exemple, une des formes canoniques à trois dimensions. C'est la famille T_1 des fonctions vectorielles $V = F(\varphi)$ dont les projections sont de la forme

$$X = A(x), \qquad Y = y\,A'(x) + B(x), \qquad Z = y^2 A''(x) + 2y\,B'(x) + z\,A'(x) + C(x),$$

où $A(x)$, $B(x)$, $C(x)$ sont trois fonctions indéfiniment dérivables arbitraires.

La dérivée vectorielle $F'(\varphi)$ de $F(\varphi)$ a, ici, pour projections

$$\frac{\partial X}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y}{\partial x}, \quad \frac{\partial Z}{\partial x}.$$

et appartient donc à la famille T_1.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un Ouvrage intitulé : *Anthropology Today. An Encyclopedic Inventory*, publié sous la direction de A. L. Krœber, à l'Université de Chicago, et contenant un Mémoire de M. **Pierre Teilhard de Chardin** intitulé : *The Idea of Fossil Man.*

CORRESPONDANCE.

M. **Eugène Aubel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Les Conférences du Palais de la Découverte*, Série A, nos 156 à 171; Série D, nos 8 à 14. — *Le Planétarium du Palais de la Découverte*, par M. Paul Couderc. — *Le Palais de la Découverte présente une exposition d'Astronomie. Les Systèmes de l'Univers.*

2° Consiglio Nazionale delle Ricerche. XXXI. Fiera campionaria internazionale di Milano. 3 Giornata della scienza. Milano, 12-16 aprile 1953. *Problemi dell' Alimentazione. Convegno sulle vitamine. Programma premilimare.*

3° *A Spectrophotometric Study of Polymethyl Methacrylate. Construction of a Recording Raman Spectrograph*, by Per-Olof Kinell (Thèse, Uppsala).

4° *Foliicolous Lichens I. A revision of the taxonomy of the obligately foliicolous, lichenized fungi*, by Rolf Santesson (Thèse, Uppsala).

ALGÈBRE. — *Une interprétation de certaines solutions de l'équation fonctionnelle :* $F(x+y) = F(x)\,F(y)$. Note (*) de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. Émile Borel.

Nous nous plaçons dans l'anneau des suites formelles d'une algèbre de Banach non commutative $\mathcal{B}$ et nous nous proposons de trouver une série

$$\mathrm{Exp}_u(x) = 1 + \frac{x}{a_1} + \frac{x^2}{a_1 a_2} + \frac{x^3}{a_1 a_2 a_3} + \ldots,$$

telle que l'on ait identiquement

$$(1)\qquad \mathrm{Exp}_u(ax)\,\mathrm{Exp}_u(by) = \mathrm{Exp}_u(ax + by)$$

pour tout a et b appartenant au centre de $\mathcal{B}$, chaque fois que x et y satisfont à la condition de commutativité faible :

$$(2)\qquad yx = uxy,$$

où u est un élément du centre de $\mathcal{B}$ possédant un inverse. Dans ce cas :

$$(x+y)^n = x^n + (1 + u + u^2 + \ldots u^{n-1})\,x^{n-1}y + \ldots + \begin{bmatrix} n \\ m \end{bmatrix}_u x^{n-m}y^m + \ldots + y^n,$$

où l'on a posé (¹)

$$\begin{bmatrix} n \\ m \end{bmatrix}_u = \frac{[n]_u!}{[m]_u!\,[n-m]_u!}, \qquad \text{avec} \quad [0]_u! = 1 \qquad \text{et} \qquad [n]_u! = \prod_{i=0}^{i=n} \left(\frac{1-u^i}{1-u}\right).$$

Par conséquent

$$(3)\qquad \mathrm{Exp}_u(x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{x^n}{[n]_u!}$$

et l'on peut démontrer les formules suivantes

$$(4)\qquad \mathrm{Exp}_u(x)\,\mathrm{Exp}_{u^{-1}}(-x) = 1,$$

$$(5)\qquad \lim_{\lambda \to 0} \frac{\mathrm{Exp}_u(x + \lambda y) - \mathrm{Exp}_u(x)}{\lambda} = y\,\mathrm{Exp}_u(x),$$

$$(6)\qquad \mathrm{Exp}_u(\Sigma x_i) = \Pi(1 + x_i),$$

si les x_i sont nilpotents et satisfont à l'équation de commutativité faible (2).

(*) Séance du 22 décembre 1952.

(¹) Ces expressions ont été fréquemment étudiées en analyse du point de vue de la théorie des partitions (*Cf.* Littlewood, *Theory of group characters*, London, 1950) ou des méthodes énumératives dans les groupes abéliens finis (*Cf.* Zassenhauss, *Lehrbuch der Gruppentheorie*, Leipzig, 1937).

Interprétation. — Soit S la matrice d'incidence d'une géométrie projective $\mathfrak{g}_h$ à h dimensions et à coordonnées dans un GF(p^n). Soit C la matrice de la relation de consécutivité associée ([2]). Il est possible de montrer que l'on a $S = \mathrm{Exp}_{p^n}(C)$. Soit maintenant $\mathfrak{g}'_{h'}$, une variété linéaire à h' dimensions de $\mathfrak{g}_h$, S′ la matrice correspondant aux relations d'incidence qui deviennent des équivalences dans tout homomorphisme de $\mathfrak{g}_h$ qui annule $\mathfrak{g}'_h$, C′ la matrice de consécutivité associée et enfin $C'' = C - C'$. On a

$$C''C' = p^n C'C'', \qquad \text{d'où} \qquad S = \mathrm{Exp}_{p^n}(C' + C'') = \mathrm{Exp}_{p^n}(C')\,\mathrm{Exp}_{p^n}(C'') = S'S''.$$

D'autre part si S^{-1} est la matrice inverse de S, la relation (4) montre que la fonction de Möbius est bien égale à

$$(-1)^k \frac{[k]!_{p^n}}{[k]!_{p^{-n}}} = (-1)^k p^{n\frac{k^2-k}{2}} = \mu(k).$$

Cas particuliers. — Pour $u = 1$ on retrouve la fonction exponentielle habituelle avec $\mu(k) = (-1)^k$.

Pour $u = 0$ on obtient

$$\mathrm{Exp}_0(x) = 1 + x + x^2 + \ldots = (1 - x)^{-1},$$

avec

$$\mu(0) = 1; \qquad \mu(1) = -1; \qquad \mu(k > 1) = 0.$$

et pour $u = \infty$ (c'est-à-dire $xy = 0$) :

$$\mathrm{Exp}_\infty(x) = 1 + x.$$

Ces deux derniers cas correspondent dans notre interprétation à ceux du treillis distributif complémenté et de la chaîne. On observera qu'il est alors possible de calculer *a priori* C′ et C″ comme produits *kroneckeriens* $C_{h'} \otimes I_{h''}$ et $C_{h''} \otimes I_{h'}$ des matrices de consécutivités et des diagonales correspondant aux treillis de hauteur h' et $h'' = h - h'$. Dans le cas des treillis modulaires non distributifs, cette construction nécessiterait une généralisation que nous ne pouvons pas exposer ici de la notion de produit kroneckerien.

Enfin il est possible de démontrer que l'expression de S comme somme pondérée de puissance de C ne peut se faire que dans les cas que nous avons étudiés si l'on se limite aux matrices S relatives à des relations d'ordre latticiel. Par contre dans des cas très généraux (produits directs ou subdirects de treillis modulaires, en particulier) on a la relation

$$S = \mathrm{Exp}_{U_1}(C_1)\,\mathrm{Exp}_{U_2}(C_2) \ldots \mathrm{Exp}_{U_i}(C_i),$$

où les C_i sont des matrices de consécutivité correspondant à des classes de quotients modulo certaines relations d'équivalence sur le treillis considéré.

([2]) J. RIGUET, *Bull. Soc. Math.*, 76, 1948, p. 140.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Dérivée et différentielle totale d'un opérateur.* Note (*) de Mme **Florence Destouches-Aeschlimann**, présentée par M. Louis de Broglie.

On définit les dérivées partielles, la différentielle totale, la dérivée totale par rapport au temps pour un opérateur d'une manière généralisant les règles usuelles de l'analyse. On montre que la dérivée totale est égale à la dérivée symbolique courante. De là résulte que toute intégrale première de la Mécanique ondulatoire est intégrale première de la Mécanique classique pour le problème correspondant.

1. Il est intéressant de comparer un problème de Mécanique ondulatoire au problème correspondant de Mécanique classique; un formalisme convenablement choisi qui généralise le cas classique permet d'effectuer la comparaison.

Considérons un ensemble $\mathcal{E}$ d'opérateurs satisfaisant à ces conditions : 1° $\mathcal{E}$ est un anneau d'opérateurs avec élément unité $\mathbf{1}$; 2° $\mathcal{E}$ contient un certain sous-ensemble fini $\mathcal{E}_{\mathrm{V}}$ dit *ensemble des variables indépendantes;* 3° $\mathcal{E}$ contient un sous-ensemble fini $\mathcal{E}_d$ dit *ensemble des différentielles des variables indépendantes* tel que, à chaque $\mathbf{x}_i \in \mathcal{E}_{\mathrm{V}}$ correspond $\mathbf{dx}_i \in \mathcal{E}_d$ (en général, $\mathbf{dx}_i$ ne commute ni avec $\mathbf{x}_i$ ni avec les $\mathbf{x}_k$); 4° Si t est une variable numérique (en fait une variable temporelle), il existe un sous-ensemble fini $\mathcal{E}_{\mathrm{D},t}$ de $\mathcal{E}$ appelé *ensemble des dérivées totales des éléments de* $\mathcal{E}_{\mathrm{V}}$: à $\mathbf{x}_i \in \mathcal{E}_{\mathrm{V}}$ correspond $\mathbf{dx}_i/\mathbf{dt} \in \mathcal{E}_{\mathrm{D},t}$.

2. *La dérivée partielle* $\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i$ de $\mathbf{F} \in \mathcal{E}$ par rapport à $\mathbf{x}_i \in \mathcal{E}_{\mathrm{V}}$ sera définie récursivement de la façon suivante : I. $\partial\mathbf{1}/\partial\mathbf{x}_i = \mathbf{0}$; II. $\partial\mathbf{x}_i/\partial\mathbf{x}_k = \delta_{ik}\bullet$ pour $\mathbf{x}_i$, $\mathbf{x}_k \in \mathcal{E}_{\mathrm{V}}$; III. $\partial(\mathbf{F}+\mathbf{G})/\partial\mathbf{x}_i = (\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i) + (\partial\mathbf{G}/\partial\mathbf{x}_i)$; IV. $\partial(\mathbf{F}\cdot\mathbf{G})/\partial\mathbf{x}_i = \partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i\cdot\mathbf{G} + \mathbf{F}\cdot\partial\mathbf{G}/\partial\mathbf{x}_i$; V. si $\mathbf{F} = \mathbf{G}$ alors $\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i = \partial\mathbf{G}/\partial\mathbf{x}_i$.

De ces règles fondamentales, on déduit les suivantes : *a.* si $\mathbf{F}$ a un inverse $\mathbf{F}^{-1}$, on a $\partial\mathbf{F}^{-1}/\partial\mathbf{x}_i = -\mathbf{F}^{-1}.\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i\cdot\mathbf{F}^{-1}$; *b.* par récurrence $\partial\mathbf{F}^m/\partial\mathbf{x}_i = \sum_{p=0}^{m-1}\mathbf{F}^{m-p-1}.\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{x}_i.\mathbf{F}^p$; *c.* enfin si $\mathbf{F} = f\bullet$ et $\mathbf{x}_i = x_i\bullet$ (où f désigne une fonction de variables numériques, x_i une variable numérique et le signe $\bullet$, « à multiplier par », on a $\partial f\bullet/\partial x\bullet = (\partial f/\partial x)\bullet$ si f est une fonction dont la dérivée partielle est calculable par les règles I à V. Pour une fonction f dérivable quelconque ne rentrant pas dans ce cas, on posera comme règle VI la formule précédente.

3. La différentielle totale $\mathbf{dF}$ d'un opérateur $\mathbf{F} \in \mathcal{E}$ est définie récursivement comme suit : I. $\mathbf{d1} = \mathbf{0}$; II. si $\mathbf{x}_i \in \mathcal{E}_{\mathrm{V}}$, la différentielle de $\mathbf{x}_i$ est l'élément $\mathbf{dx}_i \in \mathcal{E}_d$; III. $\mathbf{d}(\mathbf{F}+\mathbf{G}) = \mathbf{dF} + \mathbf{dG}$; IV. $\mathbf{d}(\mathbf{F}\cdot\mathbf{G}) = \mathbf{F}\cdot(\mathbf{dG}) + (\mathbf{dF})\cdot\mathbf{G}$; V. si $\mathbf{F} = \mathbf{G}$, alors $\mathbf{dF} = \mathbf{dG}$. De ces règles fondamentales, on déduit les suivantes : *a.* si $\mathbf{dA} = \mathbf{0}$ alors $\mathbf{d}(\mathbf{A}\cdot\mathbf{F}) = \mathbf{A}\cdot(\mathbf{dF})$; *b.* si $\mathbf{F}$ a un inverse $\mathbf{F}^{-1}$ alors $\mathbf{dF}^{-1} = -\mathbf{F}^{-1}\cdot(\mathbf{dF})\cdot\mathbf{F}$; *c.* par récurrence $\mathbf{d}(\mathbf{F}^m) = \sum_{p=0}^{m-1}\mathbf{F}^{m-p-1}\cdot(\mathbf{dF})\cdot\mathbf{F}^p$.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

En général les différentielles $\mathbf{dx}_i$ ne commutent pas avec les variables $\mathbf{x}_i$ et les expressions précédentes ne peuvent être simplifiées. Ce n'est que dans le cas de commutation que la différentielle totale s'exprime au moyen de dérivées partielles, et lorsque 1° $\mathbf{F}=f\bullet$; 2° toutes les variables sont de la forme $\mathbf{x}_i=x_i\bullet$; 3° les différentielles sont $\mathbf{dx}_i=dx_i\bullet$ que l'on a les formules classiques; de cette façon, la différentielle totale numérique apparaît comme un cas particulier de la différentielle totale d'un opérateur.

4. La dérivée totale $\mathbf{dF}/\mathbf{d}t$ d'un opérateur $\mathbf{F}$ par rapport à une variable numérique t sera par définition l'expression qu'on obtient en substituant les $\mathbf{dx}_i/\mathbf{d}t$ aux $\mathbf{dx}_i$ dans $\mathbf{dF}$ soit (le signe / signifiant « se substituant à »

$$\frac{\mathbf{dF}}{\mathbf{d}t} =_d \left(\frac{\mathbf{dx}_i}{\mathbf{d}t}/\mathbf{dx}_i\right).(1/\mathbf{d}t).\mathbf{dF}. \tag{1}$$

De (1) et des règles sur les $\mathbf{dF}$ on déduit les règles sur les dérivées.

5. En Mécanique classique ou ondulatoire on sépare les variables en coordonnées $\mathbf{q}_i$ et moments conjugués $\mathbf{p}_i$ et l'on admet qu'elles obéissent à des équations canoniques, alors

$$\frac{\mathbf{dF}}{\mathbf{d}t} = \left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{p}_i}/\mathbf{dq}_i\right).\left(\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\mathbf{q}_i}/\mathbf{dp}_i\right).(1/\mathbf{d}t)\,\mathbf{dF}. \tag{2}$$

En Mécanique ondulatoire, on admet en outre $\mathbf{q}_i=q_i\bullet$, $\mathbf{p}_i=i\hbar\,\partial/\partial q_i$; d'où $\mathbf{p}_i\mathbf{F}-\mathbf{F}\mathbf{p}_i=i\hbar\,\partial\mathbf{F}/\partial\mathbf{q}_i$. On vérifie alors par récurrence sur la construction des expressions que de (2) on déduit dans ce cas l'identité

$$\frac{\mathbf{dF}}{\mathbf{d}t} = \frac{\partial\mathbf{F}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}(\mathbf{HF}-\mathbf{FH}) \tag{3}$$

pour tout $\mathbf{F}$ dont la dérivée totale est calculable par (1) et les règles I à V.

Comme en Mécanique classique on a $\mathbf{q}_i=q_i\bullet$, $\mathbf{p}_i=p_i\bullet$, tous les produits commutent et on a l'expression classique pour la dérivée qui apparaît ainsi que (3) comme des cas particuliers de l'expression générale (2).

6. En Mécanique ondulatoire, on sait que $\mathbf{F}$ sera intégrale première si le second membre de (3) est nul, donc *en Mécanique ondulatoire comme en Mécanique classique, on exprime que* $\mathbf{F}$ *est intégrale première en annulant sa dérivée totale.* Par suite, *toute intégrale première de la Mécanique ondulatoire est intégrale première dans le problème correspondant de la Mécanique classique.* La réciproque n'est pas vraie parce que 1° une expression $\mathbf{dF}/\mathbf{d}t$ peut être nulle si tous les facteurs commutent et ne plus l'être avec les non-commutations, 2° en Mécanique classique, on considère des intégrales premières (en général multiformes) qui sont des fonctions transcendantes des q_i et p_i auxquelles il ne peut pas correspondre en Mécanique ondulatoire un opérateur de l'ensemble $\mathcal{E}$.

CYBERNÉTIQUE. — *Perturbation des oscillateurs filtrés* II.
Note (*) de M. **Gilbert Cahen**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les résultats d'une Note récente [1] peuvent être généralisés de manière à tenir compte du fait que le gain et la phase, même dans un oscillateur linéaire, dépendent de la vitesse de variation de la phase.

1. Dans notre récente Note [1] sur les perturbations des oscillateurs, que nous désignerons par A, nous avions pris pour base de l'étude la réponse d'un amplificateur non linéaire *filtré* à une excitation

$$X = x\cos(\omega t + \theta). \tag{1}$$

Le gain et la phase étaient supposés ne dépendre que de l'amplitude x, de sa dérivée logarithmique $\tau = \dot{x}/x$ et de la « fréquence instantanée » de l'excitation $\omega + \dot{\theta}$, à l'exclusion des dérivées d'ordre plus élevé de x et de θ.

Notre attention a été attirée par une étude de M. Meyer [2], sur le fait qu'il convient encore de prendre en considération la vitesse de variation de la fréquence, $\ddot{\theta}$, même dans des systèmes linéaires. La présente Note a pour objet la discussion de ce point de vue, et l'extension à cet égard des résultats de notre Note précitée.

2. Soit, d'abord, un système *linéaire* de gain complexe $G(p)$, p désignant comme d'habitude la variation complexe $\tau + j\omega$, dont G est une fonction analytique.

Soumettons le système à une excitation

$$X = x\,e^{j(\omega t + \theta)}. \tag{2}$$

Si les dérivées successives de θ sont petites (la formulation rigoureuse de cette restriction est aisée), nous avons, en première approximation,

$$X = x\,e^{j(\omega + \dot{\theta}_0)t + j\theta_0}\,e^{j\ddot{\theta}_0\frac{t^2}{2}} = x\left(1 + j\,\frac{\ddot{\theta}_0}{2}\,t^2\right)e^{j(\omega + \dot{\theta}_0)t + j\theta_0}, \tag{3}$$

l'indice zéro signifiant que les valeurs sont prises à l'instant $t = 0$.

La réponse à une telle excitation se calcule aisément, par la transformation de Laplace, et vaut, à des termes près de l'ordre de $\ddot{\theta}t^2$:

$$Y = x\left(G + \frac{dG}{dp}\,j\,\ddot{\theta}_0\,t\right)e^{j(\omega + \dot{\theta}_0)t + j\theta_0} + jx\,\frac{\ddot{\theta}_0}{2}\,\frac{d^2G}{dp^2}\,e^{j(\omega + \dot{\theta}_0)t + j\theta_0}. \tag{4}$$

(*) Séance du 19 janvier 1953.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1614.

(2) *La Houille Blanche*, octobre-novembre 1952.

Le premier terme serait ce que l'on obtiendrait en considérant $\omega + \dot{\theta}$ comme une « fréquence instantanée », comme nous l'avions admis dans A. Le second terme traduit l'influence, sur le gain, de la dérivée seconde de la phase, même à l'instant $t = 0$. En toute rigueur, il est certain que les dérivées de θ d'ordre supérieur au second, comme les dérivées de x d'ordre supérieur au premier, devraient être prises en considération : cependant, si nous limitons notre étude des perturbations aux faibles écarts sur l'amplitude x et la fréquence $\omega + \dot{\theta}$, nous pouvons négliger les dérivées, d'ordre supérieur au premier, de ces deux grandeurs.

3. Revenons aux systèmes non linéaires; pour tenir compte de $\ddot{\theta}$, il nous faut ajouter aux dépendances par rapport à x, ω et $\tau = \dot{x}/x$, qui sont explicitées par les formules (3) de A, une dépendance en $\dot{\omega}$, savoir

$$(5) \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial \dot{\omega}} = d \cos \delta, \qquad \frac{1}{x} \frac{\partial y}{\partial \dot{\omega}} = d \sin \delta.$$

Dans ces conditions, l'équation (5) de A subsiste. Ici encore, on la décompose en deux autres ne contenant pas le temps explicitement, que l'on obtient par développements de g et φ limités à leurs termes de premier ordre.

L'élimination de x fournit alors l'équation

$$(6) \qquad n\dddot{\psi} + m\ddot{\psi} + [1 + \mathrm{K} \sin(\psi - \mu)]\dot{\psi} + \varepsilon(1 - h \cos\psi) = 0.$$

Les notations sont celles des formules (7) de A, sauf pour

$$(7) \quad \mu = \gamma - \alpha, \qquad m = \frac{bc \sin(\gamma - \beta) + ad \sin(\alpha - \delta)}{ab \sin(\alpha - \beta)}, \qquad n = \frac{cd \sin(\gamma - \delta)}{ab \sin(\alpha - \beta)}.$$

La méthode topologique que nous avons décrite antérieurement ([3]) ne peut s'appliquer à cette équation du troisième ordre. Cependant, les résultats essentiels subsistent :

A. *Stabilité du régime non perturbé.* — Nous pouvons supposer ε, K et h nuls. Le système sera stable si m et n sont, l'un et l'autre, positifs, ce qui généralise le Nota de la fin du paragraphe I de notre Note précédente.

B. *Synchronisation sur la fréquence perturbatrice.* — La phase ψ devenant invariable, on trouve, comme précédemment, $1 - h \cos\psi = 0$, d'où $h \geq 1$, ce qui confirme l'existence du seuil de synchronisation, c'est-à-dire d'un rapport minimum de l'amplitude de la perturbation à son écart de pulsation.

C. *Traînage de fréquence en deçà du seuil de synchronisation.* — Le changement d'échelle des temps, en posant $t_1 = \varepsilon t$, permet d'écrire l'équation (6) sous la forme

$$(8) \qquad \mathrm{B}\lambda^2\dddot{\psi} + \lambda\ddot{\psi} + [1 + \mathrm{K} \sin(\varphi - \mu)]\dot{\psi} + 1 - h \cos\psi = 0,$$

([3]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1003.

B étant de l'ordre de grandeur de l'unité et λ de l'ordre de la grandeur sans dimensions εm.

La formule (8) de A, donnant le traînage de fréquence, avait été établie en admettant $(\varepsilon m)^2 \leqslant 1$; elle subsiste du fait que dans l'équation (8) ci-dessus, à cette approximation, le terme $B\lambda^2\dddot{\psi}$ peut être négligé.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination expérimentale du rapport des chaleurs spécifiques des gaz provenant de la combustion des poudres de guerre.* Note (*) de M. **Edmond Lœuille**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mesure directe des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants, aux températures et aux pressions où s'effectue la combustion des poudres de guerre, est une opération qui n'a pas encore été réalisée, pas plus que la mesure directe du rapport de ces deux grandeurs.

D'autre part, des études antérieures nous ont permis de donner les conditions précises de la mesure de la « force spécifique » [1] (au sens de Sarrau) et de l'énergie thermique apparente [2] des poudres de guerre quelle que soit leur température de combustion.

En particulier, pour les poudres dites « froides », à basse température de combustion, les valeurs expérimentales de ces données thermodynamiques obtenues avec nos modes opératoires, qui évitent les erreurs provenant des réactions secondaires, sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir de la composition chimique de la poudre et pour une combustion régie par la réaction du gaz à l'eau.

En désignant par Q_A la valeur de l'énergie thermique apparente de la poudre à 291° K, par T_0^o la température de combustion de la poudre, par $\Sigma n c_m$ et $\Sigma n C_m$ les chaleurs spécifiques moyennes du mélange des gaz à volume constant et à pression constante entre 291° K et T_0^o K, par u le nombre des molécules d'eau formées dans la combustion de 1 kg de poudre, on a

$$(1) \qquad Q_A - 10\,u = \Sigma n\, c_m (T_0^o - 291).$$

Comme d'autre part, la dérivée η' du covolume expérimental $\eta = f(T, \rho)$ des gaz de la poudre, considérés comme assimilables à l'azote, a une valeur

(*) Séance du 19 janvier 1953.

[1] On appelle « force spécifique » f d'une poudre, le produit $\mathcal{R}T_0^o$ (T_0^o, température de combustion de la poudre; $\mathcal{R}$, quantité $p_a v_a/273$ où p_a est la pression atmosphérique normale et v_a le volume des gaz donnés par 1 kg de poudre, dans les conditions normales, l'eau étant à l'état vapeur).

[2] On appelle énergie thermique apparente Q_A, la quantité de chaleur en kcal dégagée par la combustion de 1 kg de poudre (mesure faite à la bombe). Dans la détermination de cette quantité, l'eau est à l'état liquide et la combustion a été effectuée sans formation de carbone ni de méthane.

beaucoup plus petite que la dérivée b' du covolume théorique, $b = \varphi(T)$, on admet en balistique intérieure que l'équation de Robert Mayer valable pour les chaleurs spécifiques vraies moléculaires C et c, est applicable dans le domaine des hautes températures et des hautes pressions aux chaleurs spécifiques moyennes du mélange des gaz de la poudre

$$J(\Sigma n C_m - \Sigma n c_m) = R \Sigma n, \tag{2}$$

qui s'écrit encore dans le système d'unités rappelé au renvoi ([1])

$$J(\Sigma n C_m - \Sigma n c_m) = \mathcal{R} \tag{2 bis}$$

En désignant par $\gamma_{mT_0^\circ}$ le rapport $(\Sigma n C_m / \Sigma n C_m)$ les relations (1) et (2) donnent

$$\gamma_{mT_0^\circ} - 1 = \frac{\mathcal{R} T_0^\circ - p_a v_a}{J(Q_\Lambda - 10u)}. \tag{3}$$

Le rapport des chaleurs spécifiques moyennes peut donc être déterminé à partir de quatre données expérimentales :

1° La « force » $f = \mathcal{R} T_0^\circ$ mesurée maintenant expérimentalement avec une erreur inférieure à 1 % (par une mesure de pression à la bombe);

2° Le volume spécifique v_a des gaz, invariable pour une combustion régie par la réaction du gaz à l'eau, et dont l'erreur est du même ordre et de même sens que l'erreur sur f;

3° L'énergie thermique Q_Λ, mesurée avec une erreur inférieure à 1 %;

4° Le nombre de molécules d'eau u, connu également à environ 1 % près.

Les valeurs $(p_a v_a)$ et $(10u)$ étant respectivement de l'ordre du 1/10 de la « force » et de l'énergie thermique, il s'ensuit que :

1° L'on peut se contenter du calcul de ces deux quantités à partir de la composition chimique de la poudre;

2° L'erreur sur la détermination expérimentale de $(\gamma_{mT_0^\circ} - 1)$ est de l'ordre de 2 %,

Exemples :

1° Poudre SD normale; taux d'azote nitrique : 12,26.

Les mesures directes expérimentales donnent

Force spécifique : 993 000, énergie thermique apparente : 776.

L'analyse chimique fait connaître par calcul le volume des gaz $v_a = 1011{,}5$ l et le nombre des molécules d'eau $u = 6{,}7$.

De ces données on déduit la valeur du rapport des chaleurs spécifiques moyennes entre 291°K et T_0°K : $\gamma_{mT_0^\circ} = 1{,}299$.

Le calcul du rapport $\gamma_{mT_0^\circ}$ à partir des tables actuelles des chaleurs spécifiques des produits de la combustion donne aussi la valeur 1,299.

2° Poudre à 52 % de nitroguanidine; taux d'azote nitrique : 13,46.

Mesures expérimentales : $f = 1\,057\,000$; $Q_\Lambda = 874{,}5$.

Détermination d'après l'analyse : $v_a = 984$; $u = 10{,}65$.

La valeur du rapport $\gamma_m T_0^o$, déduit de ces mesures et de l'analyse, est égale à 1,291.

Le calcul de $\gamma_m T_0^o$ donne : 1,286.

On trouvera dans le tableau suivant, pour huit espèces de poudres les valeurs de $\gamma_m T_0^o$ obtenues par calcul direct à partir des chaleurs spécifiques moyennes, entre 291°K et T_0^oK (valeurs A) et les valeurs de $\gamma_m T_0^o$ obtenues par l'équation (3), appliquée aux valeurs de la force, du potentiel, du volume et du nombre de molécules d'eau (valeurs B) :

	A.	B.		A.	B.
Poudre SD..........	1,299	1,298	Gudol froide.........	1,309	1,309
Néo chaude..........	1,296	1,295	B chaude............	1,269	1,267
Néo froide...........	1,322	1,320	B froide.............	1,287	1,285
Gudol chaude........	1,282	1,282	Balistite très chaude...	1,229	1,227

ACOUSTIQUE. — *Interférence de deux faisceaux ultrasonores réfléchis par un mur plan. Conduction des ondes.* Note de M. FRANÇOIS CANAC, présentée par M. Jean Cabannes.

Faisons tomber dans l'air un faisceau d'ultrasons sur un miroir plan sous l'incidence α. Observons les deux séries d'ondes incidentes et réfléchies par la méthode de strioscopie et éclairons stroboscopiquement. Nous verrons les ondes incidentes et réfléchies sous forme de traits parallèles avec une partie commune se présentant sous forme de taches aux sommets de losanges jointifs (*fig.* 1).

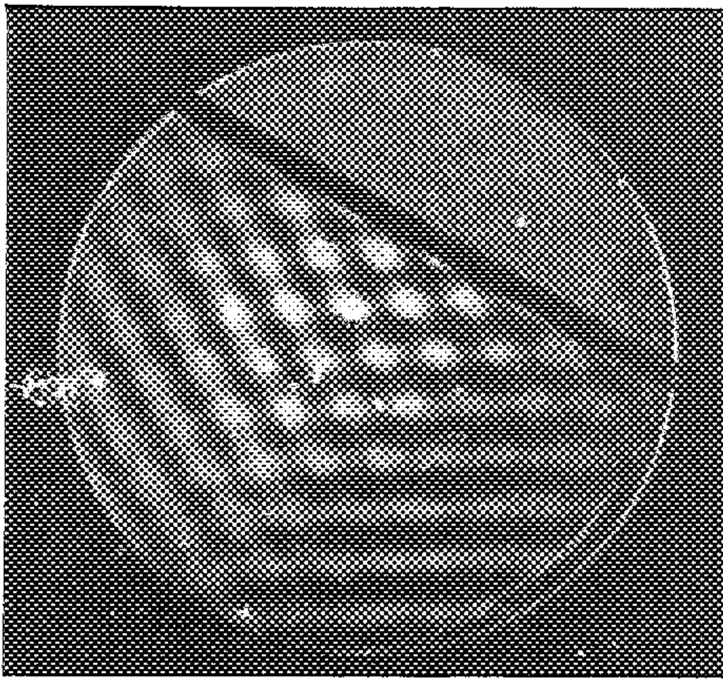


Fig. 1.

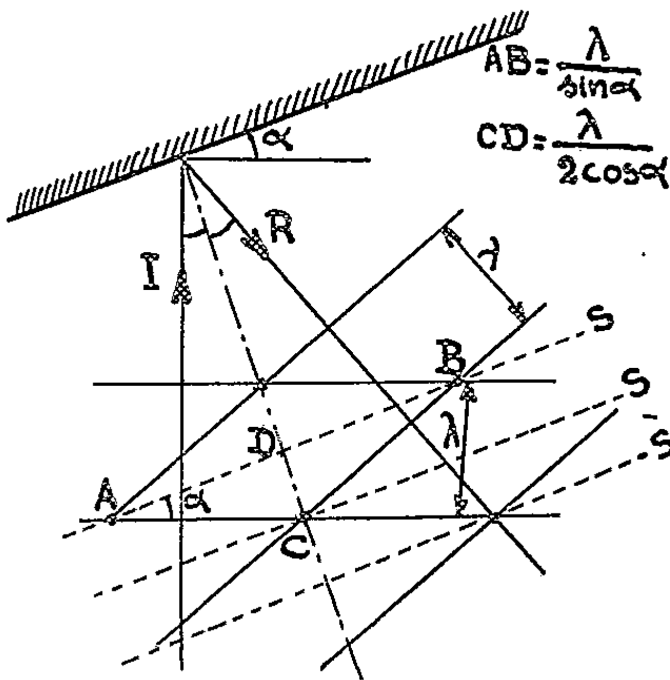


Fig. 2.

Les diagonales de ces losanges sont respectivement parallèles et perpendiculaires au miroir (*fig.* 2). La première a pour largeur ($\lambda/\sin\alpha$) et la seconde ($\lambda/\cos\alpha$).

Durant une période, toutes ces taches se déplacent parallèlement au miroir avec une vitesse ($c/\sin\alpha$) supérieure à la vitesse c du son.

Si nous observons maintenant le phénomène en lumière continue, ces taches donneront alternativement des raies noires et blanches distantes entre elles

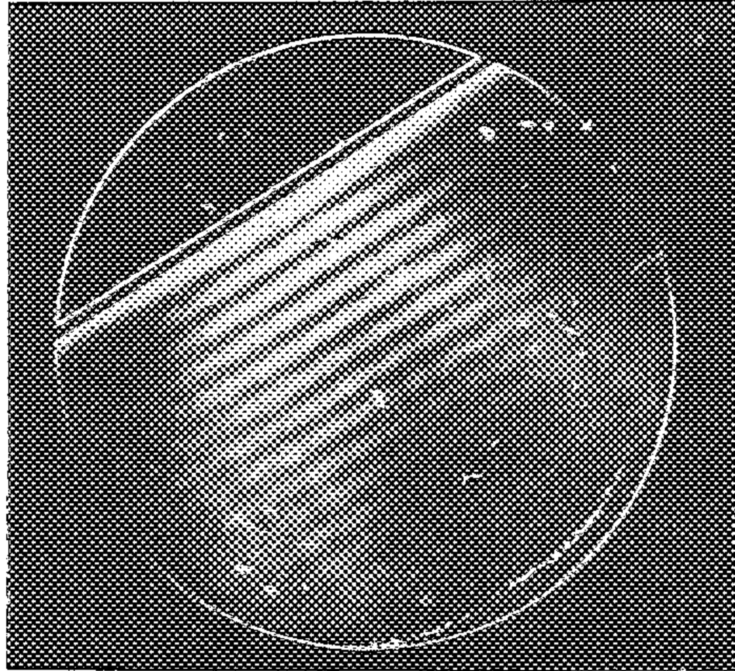


Fig. 3.

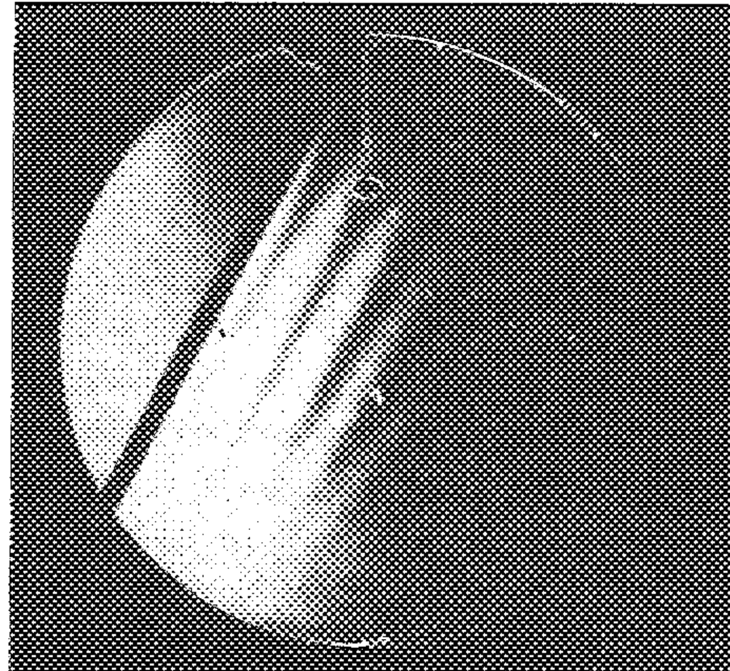


Fig. 4.

de ($\lambda/2\cos\alpha$), c'est-à-dire d'autant moins serrées que l'angle d'incidence sera plus grand.

Les figures 3 et 4 montrent le phénomène pour $\lambda = 1,4$ cm et $\alpha = 30°$ et $\alpha = 60°$.

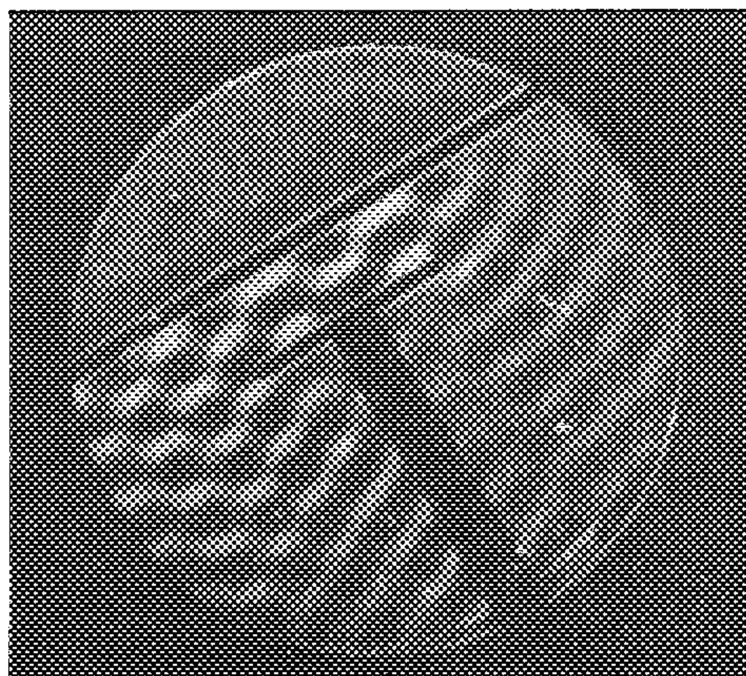


Fig. 5.

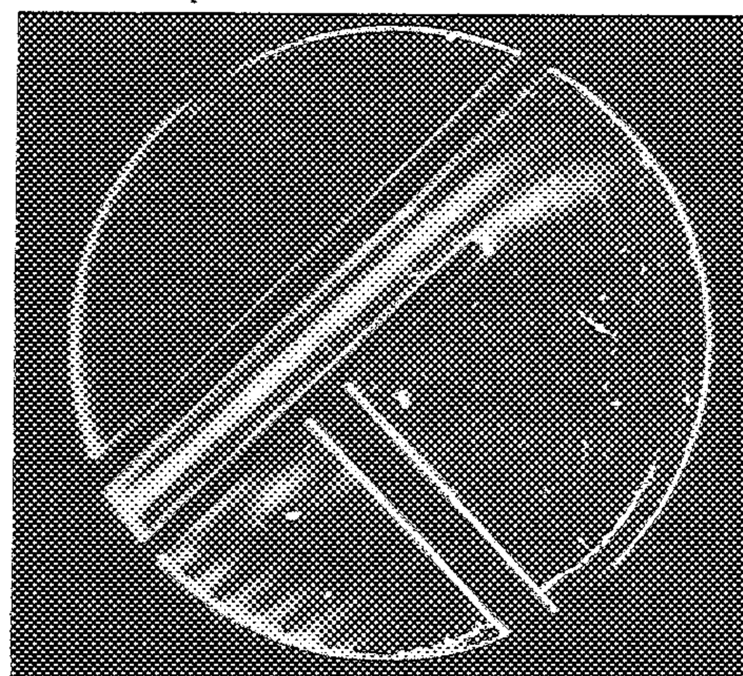


Fig. 6.

Disposons maintenant un second miroir parallèle au premier comme l'indique la figure 5. Par suite des réflexions successives du faisceau incident, nous observons encore les raies précédentes dans la sorte de canal ainsi formé. Suivant une même direction perpendiculaire aux miroirs, deux raies successives

sont en opposition de phase, de sorte qu'à la sortie nous observons un faisceau réfléchi dans la même direction qu'en l'absence du second miroir.

Les figures 5 (stroboscopie) et 6 (éclairage continu) illustrent ce phénomène indiqué par M. Léon Brillouin (¹) et qui est en rapport étroit avec la propagation des ondes électromagnétiques dans un tuyau. La méthode s'étend naturellement à d'autres formes de guide d'ondes. Dans la photographie 6 ci-dessus, le second miroir, dont on ne voit qu'une extrémité, avait environ une longueur de 7λ. Mais on peut aller beaucoup plus loin. On notera à la sortie un léger prolongement des raies c'est-à-dire du mouvement vibratoire avec une vitesse (de phase) supérieure à celle du son.

ACOUSTIQUE. — *Vitesse des ultrasons dans l'argon jusqu'à des pressions atteignant* 950 atm. Note de MM. André Lacam et Jack Noury, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans cette Note sont présentés des résultats expérimentaux concernant la vitesse des ondes ultrasonores d'une fréquence voisine de 900 kHz dans l'argon comprimé; la méthode de mesure est celle de la diffraction de la lumière par les ultrasons. La précision moyenne atteinte est supérieure à 1 %.

La vitesse augmente avec la pression dans tout le domaine exploré.

Le dispositif réalisé nous a permis de mesurer la vitesse de propagation des ultrasons dans des gaz fortement comprimés par la méthode de la diffraction de la lumière (¹), (²).

Nous avons effectué des mesures dans l'argon pour un domaine de pressions compris entre 100 et 950 atm.

Le gaz employé qui nous a été fourni par la société « L'Air Liquide » était de l'argon du type « S » c'est-à-dire spécialement purifié, les pourcentages en poids d'impuretés étant les suivants : moins de 0,001 % de O_2, moins de 0,2 % de N_2, moins de 0,001 % de H_2O.

La précision moyenne des mesures de la vitesse des ultrasons est supérieure à 1 %. Les différentes pressions sont obtenues au moyen d'une bouteille de réserve dans laquelle le gaz est successivement liquéfié puis réchauffé.

La température est maintenue constante à 1/20 de degré par l'emploi d'un double thermostat à air, le laboratoire étant lui-même maintenu à température constante à 0,5 degré près.

Notons la grande influence de la température; ainsi une variation de 1 degré produit un accroissement de la vitesse parfaitement mesurable (de l'ordre

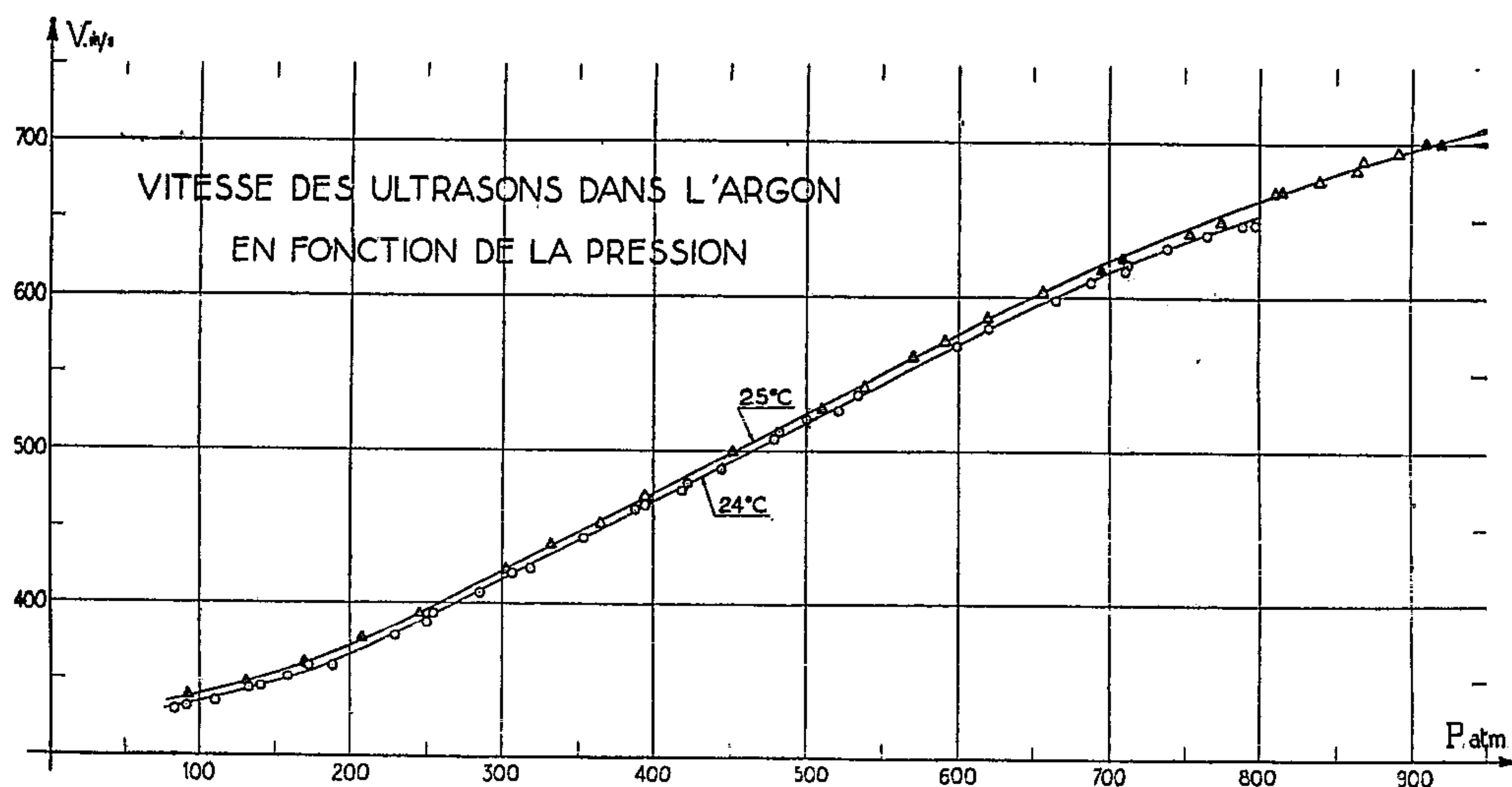
---

(¹) *Rev. Gén. Electr.*, 40, 1936.

(¹) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.

(²) Debye et Sears, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 18, 1932, p. 409.

de 7 m/s en moyenne), accroissement, d'ailleurs pratiquement constant dans le domaine étudié.



On constate d'autre part que pour les pressions comprises entre 250 et 650 atm la courbe expérimentale de vitesse présente une partie rectiligne; pour des pressions supérieures à 650 atm une incurvation de la courbe se manifeste.

Voici les résultats obtenus avec un quartz oscillant de 3 mm d'épaisseur vibrant sur sa fondamentale. La fréquence mesurée est voisine de 900 kHz. Les mesures ont été faites aux températures de 24 et 25° C.

Température 24° C.			Température 25° C.		
P(atm.).	N(kHz).	V(m/s).	P(atm.).	N(kHz).	V(m/s).
91	909	331	92	904,5	334,5
110	910	333,5	131	905	346
132	909	343,5	168,5	905	361
140	908	344	207	905	377
158	908	351	245	905	393
172	908,5	359	302	904	422
178	908,5	357,5	331	904	439
228	909	378	364	904	452
250	902	386,5	393	906	470
254	909	393	451	902,5	498,5
285	909	406	510	902	526
306	901	419	538	908,5	540,5
318	910	421	570	908	560
353	900	444	591	908	571
387	900	461	619	908	576
393	893	464	655	901	603
418	907	473	694	900	616

Température 24° C.		
P(atm.).	N(kHz).	V(m/s).
444......	907	486
479......	907	507
482......	906	512
500......	906	519
521......	915	525
534......	930	536
599......	907	567
620......	899	578
664......	908	597
687......	910	608
712......	925	620
738......	930	631
764......	925	640
778......	911	646
796......	910	646,5

Température 25° C.		
P(atm.).	N(kHz).	V(m/s).
708........	897	624
752........	899	640
772........	907,5	648
810........	908,5	668
813........	906,5	669
838........	906	675
863........	905,5	682,5
867........	906	689
890........	903	694
909........	902,5	701
919........	902,5	700

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination d'une trajectoire électronique par intégrations successives.* Note de (*) M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il s'agit de la méthode bien connue d'intégration des équations linéaires du second ordre. Nous nous proposons de la présenter d'une manière plus systématique et mieux adaptée à l'étude des trajectoires électroniques.

L'équation différentielle des trajectoires gaussiennes peut se décomposer en

$$(1)\quad \frac{du}{dz} = S^{-1}\tau \qquad (2)\quad \frac{d\tau}{dz} = Tu \qquad \text{avec} \quad S = \Phi^{\frac{1}{2}}(1+\alpha\Phi)^{\frac{1}{2}}, \quad T = -\frac{1}{4S}[(1+2\alpha\Phi)\Phi'' + \gamma^2 B^2], \qquad \alpha = \frac{|q|}{2m_0c^2}; \quad \gamma = \sqrt{\frac{|q|}{2m_0}}.$$

La lettre $u = X + iY$ est la combinaison complexe habituelle des coordonnées cartésiennes relatives à des axes tournant suivant la loi $d\psi/dz = -(\pm)\gamma S^{-1}B/2$; Φ est le potentiel sur l'axe et B est l'induction magnétique.

En intégrant (1) et (2) d'un point de coordonnées z_A à un point courant de coordonnées z, on obtient

$$(3)\qquad u = u_A + \int_{z_A}^{z} S^{-1}\tau\, dz, \qquad \tau = \tau_A + \int_{z_A}^{z} Tu\, dz.$$

Pour simplifier l'écriture, introduisons les opérateurs ε et ρ définis par

$$(4)\qquad \varepsilon = \int_{z_A}^{z} S^{-1}\, dz \rightarrow, \qquad \rho = \int_{z_A}^{z} T\, dz \rightarrow.$$

(*) Séance du 19 janvier 1953.

Par convention, si l'on a une fonction φ de z, la notation $\varepsilon\varphi$ ou $\rho\varphi$ signifie qu'il faut multiplier par φ la fonction sous le signe somme de l'opérateur et intégrer de z_A à z. Avec ces opérateurs, les expressions (3) s'écrivent

(5) $$u = u_A + \varepsilon\tau,$$

(6) $$\tau = \tau_A + \rho u.$$

Une première approximation u_1 de u, consiste à admettre que u est constant et égal à u_A. En portant cette valeur dans (6) on obtient une première valeur approchée τ_1 de τ, soit $\tau_1 = \rho u_A + \tau_A$. On porte cette valeur de τ_1 dans (5), ce qui donne une nouvelle valeur u_2 de u, soit

(7) $$u_2 = u_A + \varepsilon\tau_1 = (1 + \varepsilon\rho)u_A + \varepsilon\tau_A.$$

Portons de nouveau u_2 dans (6); on obtient

(8) $$\tau_2 = \rho u_2 + \tau_A = (\rho + \rho\varepsilon\rho)u_A + (1 + \rho\varepsilon)\tau_A$$

et ainsi de suite indéfiniment. On voit que les expressions u_n et τ_n de la $n^{\text{ième}}$ approximation sont du type

(9) $$\begin{cases} u_n = a_n u_A + b_n \tau_A \\ \tau_n = c_n u_A + d_n \tau_A \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{vmatrix} u_n \\ \tau_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_n & b_n \\ c_n & d_n \end{vmatrix} \begin{vmatrix} u_A \\ \tau_A \end{vmatrix}.$$

On trouve aisément, entre les coefficients des approximations $n-1$ et n les relations de récurrence

(10) $$\begin{cases} a_n = 1 + \varepsilon\rho a_{n-1}, & b_n = \varepsilon(1 + \rho b_{n-1}), \\ c_n = \rho(1 + \varepsilon c_{n-1}), & d_n = 1 + \rho\varepsilon d_{n-1}. \end{cases}$$

Il est alors facile d'écrire les coefficients pour $n \to \infty$, soit

(11) $$\begin{cases} a = 1 + \varepsilon\rho + \varepsilon\rho\varepsilon\rho + \varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho + \ldots, \\ b = \varepsilon + \varepsilon\rho\varepsilon + \varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon + \varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon + \ldots, \\ c = \rho + \rho\varepsilon\rho + \rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho + \rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho + \ldots, \\ d = 1 + \rho\varepsilon + \rho\varepsilon\rho\varepsilon + \rho\varepsilon\rho\varepsilon\rho\varepsilon + \ldots. \end{cases}$$

Ces coefficients donnent la valeur de u, τ au point z quand on se donne les valeurs initiales u_A, τ_A au point z_A, soit

(12) $$\begin{vmatrix} u \\ \tau \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} u_A \\ \tau_A \end{vmatrix}.$$

Il faut bien noter que les opérateurs ε et ρ ne commutent pas entre eux.

Si $z = z_B$, et si z_A, z_B sont hors du champ, les coefficients a, b, c, d caractérisent le système électronique [1]. Le coefficient $(-c)$ est la convergence réduite du système; a et b déterminent les plans principaux; on a toujours $ad - bc = 1$.

---

[1] *Voir*, par exemple : CH. FERT, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 83_A à 90_A.

Voici deux exemples d'application des développements (11).

1° Soit une lentille magnétique pour laquelle $B = \text{const.}$ entre z_A et z_B et $B = 0$ en dehors de cet intervalle. On trouve alors pour le coefficient c relié à f par $-cf = S^{\frac{1}{2}}$:

$$(13) \qquad \frac{1}{f} = -\frac{c}{S^{\frac{1}{2}}} = \frac{k}{\Delta}\left\{k - \frac{k^3}{3!} + \ldots + (-1)^n \frac{k^{2n+1}}{(2n+1)!} + \ldots\right\} = \frac{k}{\Delta}\sin k,$$

en posant

$$k^2 = \frac{|q|B^2\Delta}{8mS}, \qquad \Delta = z_B - z_A.$$

C'est bien aussi ce que donne le calcul direct qui ne présente aucune difficulté.

2° Considérons la lentille de Glaser utilisée comme projecteur. On a alors $z_A = -\infty$, $z_B = +\infty$ et les deux premiers termes de (11) s'écrivent, avec $\xi = (z/a)$

$$(14) \qquad c = -k^2\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi^2)^2} + k^4\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi^2)^2}\int_{-\infty}^{\xi} d\xi \int_{-\infty}^{\xi} \frac{d\xi}{(1+\xi^2)^2} + \ldots = -\frac{\pi}{2}k^2 + \frac{3\pi}{8}k^4 + \ldots.$$

On retrouve bien les deux premiers termes du développement en série de l'expression rigoureuse

$$(15) \qquad c = -\left(\frac{a}{f}\right) = \frac{1}{\sqrt{1+k^2}}\sin\left(\pi\sqrt{1+k^2}\right) \qquad (a, \text{ demi-largeur de la cloche}).$$

On constate que, dans ce cas, le développement n'est convergent que si $k^2 < 1$.

Le même processus s'applique à l'équation des trajectoires sous la forme $U'' + QU = 0$ avec $U = uS^{\frac{1}{2}}$.

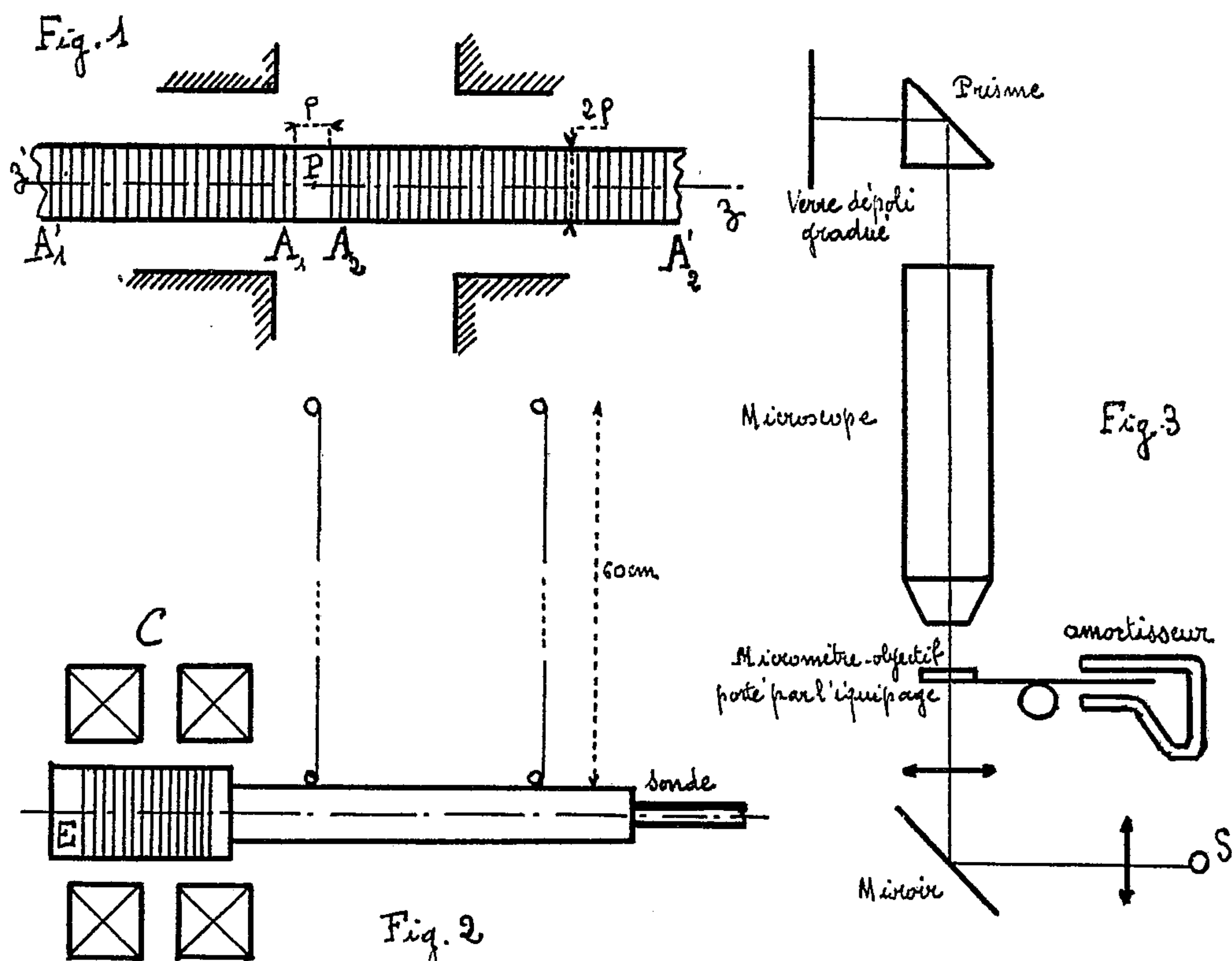
OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Système pendulaire pour la mesure électrodynamique du champ le long de l'axe d'une lentille électronique magnétique.* Note de M. **Pierre Durandeau**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La mesure de la force exercée sur une sonde constituée de deux solénoïdes enroulés sur le même cylindre et convenablement décalés, fournit, malgré le diamètre fini du cylindre, le champ sur l'axe d'une lentille électronique magnétique puissante. Le système peut déceler un champ de 3 gauss. L'incertitude est de $\pm 0,25\,\%$.

M. V. Ments et Le Poole [1] ont étudié la topographie du champ sur l'axe de révolution d'une lentille électronique en mesurant la force qui s'exerce sur

[1] *Appl. Research*, vol. B, 1947.

un solénoïde $A_1 A'_1$ (*fig.* 1) parcouru par un courant et introduit selon l'axe de la lentille. Si le champ est nul en A'_1, la force subie par le solénoïde a pour expression, en première approximation, $f = nSiB$ (n, nombre de spires par



unité de longueur; S, surface d'une spire; i, intensité du courant qui parcourt l'enroulement; B, induction sur l'axe, dans le plan de A_1). Si l'on tient compte du rayon ρ fini de la bobine

$$f = nSi\left(B - B''\frac{\rho^2}{8} + B^{(4)}\frac{\rho^4}{192} + \dots\right).$$

Nous avons repris ce montage en nous efforçant d'obtenir une haute précision et une grande facilité d'emploi.

1° Au cours des premiers essais, nous avons cherché à mesurer la force avec une balance de précision, l'axe de la lentille étant vertical. Les courants de convection dus à l'échauffement de la sonde par l'effet Joule réduisent la précision des mesures. Ce montage a été abandonné.

2° Nous utilisons un montage pendulaire à cinq fils ([2]) (*fig.* 2). Un dépla-

([2]) G. Foëx, *Annales de Physique*, 1921, p. 204. Pour simplifier, le schéma de principe de la figure 2 ne représente que deux fils. Le poids de l'équipage est de 25 g et la longueur des fils 60 cm.

cement de l'équipage égal à 1 μ correspond à une force de 1/20 de milligramme. Pour apprécier commodément ce déplacement, un micromètre objectif porté par l'équipage est projeté par un microscope sur un verre dépoli disposé devant l'observateur (*fig.* 3).

L'équipage porte en outre un enroulement E, disposé dans le champ d'une bobine sans fer C. Lorsque la sonde et l'enroulement sont parcourus par le même courant i, il est possible de compenser la force subie par $A_1A'_1$ en réglant le courant dans la bobine C. La mesure de l'intensité de ce courant donne celle de la force. L'équilibre est indépendant de i. Le réglage de i permet de faire varier la sensibilité et de s'assurer que le champ dû à la sonde est sans effet sur l'aimantation des pièces polaires.

3° Pour ne pas trop réduire la sensibilité au champ, il est nécessaire de donner au rayon ρ de la sonde une valeur finie. Afin d'éviter une correction toujours lente, nous utilisons, à la place de la sonde proposée par Ments et Le Poole, une sonde comprenant également deux solénoïdes $A_1A'_1$ et $A_2A'_2$ (*fig.* 1); mais ceux-ci sont décalés d'une longueur $A_1A_2 = \rho$ (*fig.* 1). Si B désigne le champ au point P de l'axe, à égale distance de A_1 et A_2, la force est proportionnelle à B, à un terme du quatrième ordre près. Pour $\rho = 0,8$ mm, ce terme, dans les cas les plus défavorables que nous avons rencontrés, a une valeur inférieure à l'imprécision expérimentale. Des mesures directes vérifient que les deux enroulements sont identiques et convenablement décalés.

4° Dans les conditions actuelles, une déviation de l'équipage de 1 μ correspond à un champ de 3 gauss. Il en résulte que les mesures sont faites à $\pm 0,25$ %.

Dans les régions où le champ varie rapidement, la position de la sonde à l'intérieur de la lentille doit être repérée à 1 μ près, ce qui est obtenu à l'aide d'un montage optique identique à celui de la figure 3.

Remarques. — 1° Dans les régions de gradient élevé, l'équilibre n'est stable que pour un sens du courant i : c'est celui qui est choisi pour la mesure. 2° Une correction aisée tient compte du diamagnétisme. 3° En équipant le système pendulaire avec les sondes de P. Gautier [3], la sensibilité reste suffisante pour mesurer directement $B' = (dB/dz)$ et $B'' = (d^2B/dz^2)$ sur l'axe. Inversement, la sonde décrite ci-dessus peut être substituée au solénoïde simple utilisé par Ch. Fert et P. Gautier [4] pour obtenir la valeur du champ sur l'axe sans faire de correction.

---

(3) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 361.
(4) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 148.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'examen en microscopie électronique des coupes de fibres textiles par une méthode de double empreinte.* Note (*) de MM. Paul Kassenbeck et Jean-Jacques Trillat, présentée par M. Gaston Dupouy.

On décrit une méthode permettant de préparer des répliques de coupes de fibres, basée sur l'enrobage préalable de la fibre dans du métacrylate de méthyle polymérisé; la coupe est ensuite polie et l'on procède à l'empreinte au moyen de polystyrène et de monoxyde de silicium. Exemples d'applications.

Les examens au microscope électronique nécessitent parfois la préparation de coupes ultraminces, transparentes aux électrons de 50 à 100 kV; on fait appel, dans ce but, à des microtomes spéciaux dont certains permettent actuellement d'atteindre une épaisseur limite de l'ordre de 0,05 μ. Ces techniques sont extrêmement délicates et présentent souvent de nombreuses difficultés; elles ont permis, néanmoins, d'obtenir des résultats d'un grand intérêt, notamment dans l'étude des tissus animaux et végétaux.

Il nous a paru intéressant de rechercher un procédé permettant d'obtenir des résultats comparables, mais sans faire appel à la préparation toujours difficile de coupes ultraminces. En particulier, lorsque l'on examine la coupe d'une fibre textile au microscope électronique, on cherche avant tout à mettre en évidence les caractères différents des couches ou parois constitutives et de localiser leurs positions respectives; or, les coupes ultraminces sont toujours plus ou moins détériorées, notamment sur leurs bords, et l'interprétation des clichés obtenus devient très difficile.

La méthode que nous avons élaborée est basée sur une technique qui a été mise au point au Laboratoire de rayons X du C. N. R. S. par M. Besse [1] en vue d'examiner en microscopie ordinaire ou à contraste de phase la structure de coupes de fibres textiles sans avoir à utiliser de microtome. Nous avons cherché à étendre cette technique à l'examen en microscopie électronique.

Dans ce but, les fibres préalablement nettoyées et dégraissées à l'éther sont introduites dans un tube à essai d'un diamètre de 9 mm et de 90 mm de long. L'extrémité ouverte du tube est étirée en pointe et fermée sous vide par fusion de la pointe de verre au-dessus d'un filament de tungstène chauffé à blanc. Les fibres sont ensuite enrobées dans du métacrylate de méthyle (initiateur : peroxyde de benzoyle à 0,5 %). Il suffit de casser la pointe de verre scellée sous vide dans le liquide pour immerger les fibres

(*) Séance du 19 janvier 1953.

(1) *Bull. Inst. Textile de France*, 30, 1952, p. 79.

et de placer le tube ainsi rempli au bain-marie pendant 24 h à 50° C. La polymérisation terminée, on recueille le bloc de plexiglass en brisant le verre. Ce bloc de plexiglass est sectionné à la scie, la surface de la section rectifiée au tour et polie sur polisseuse, d'abord au papier émeri, ensuite sur feutre avec de l'alumine calcinée; on obtient ainsi une véritable micrographie par abrasion différentielle, celle-ci pouvant être aussi légère qu'on le désire. On peut aussi, sur la coupe ainsi préparée, faire agir un réactif liquide ou gazeux n'attaquant pas le plexiglass et agissant seulement sur la section de la fibre.

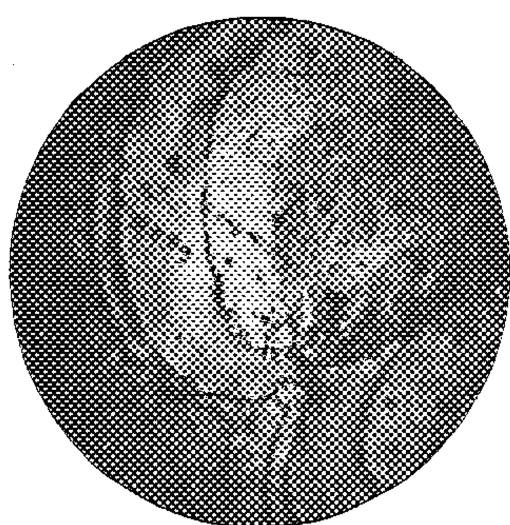


Fig. 1. — Coupe de rayonne-viscose (× 8000).

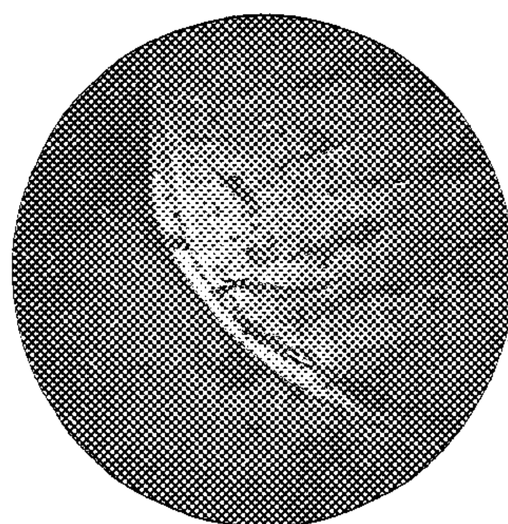


Fig. 2. — Coupe de térylène (× 8000).



Fig. 3. — Coupe de bois (× 8000).

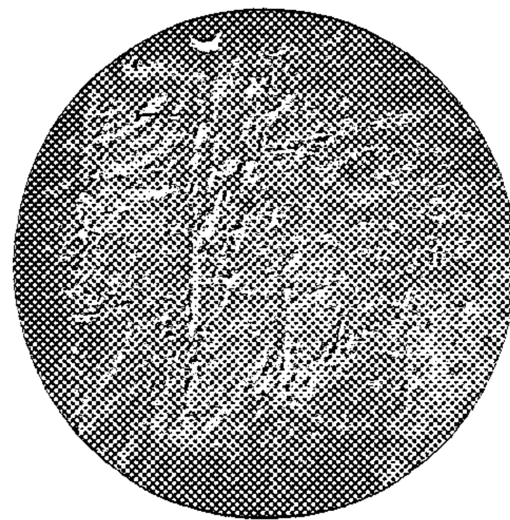


Fig. 4. — Coupe de bois (× 11000).

On effectue enfin l'empreinte. Dans ce but, on ramollit une plaquette de polystyrène de 0,3 mm d'épaisseur en la chauffant à 120° C sur un plateau et on l'applique avec une légère pression sur la surface polie. On laisse ensuite refroidir et l'on détache le sujet de l'empreinte; cette dernière est alors recouverte d'une couche de monoxyde de silicium qui constitue la réplique finale. La dissolution du support en polystyrène se fait selon les procédés courants utilisés dans les laboratoires de microscopie électronique (bromure de méthyle).

Cette méthode d'empreinte nous a permis notamment d'obtenir de nombreux résultats relatifs à la structure du bois et des fibres textiles (viscose, térylène, etc.).

Les clichés (*fig.* 1 à 4) montrent clairement la richesse de détails obtenue par ce procédé et les possibilités qu'il offre pour la recherche de la structure fine des fibres.

La figure 1 est relative à une coupe de rayonne viscose perpendiculaire à l'axe de la fibre. On distingue, de gauche à droite, l'empreinte du polymétacrylate, du « skin » de la fibre qui montre deux régions nettement distinctes et de l'intérieur ou « core » de la fibre.

La figure 2 montre une coupe de térylène perpendiculaire à l'axe de la fibre. Le cliché montre (de gauche à droite) l'empreinte de polymétacrylate, une peau qui recouvre la fibre et l'intérieur de celle-ci.

Les figures 3 et 4 sont relatives à une coupe de bois de sapin montrant deux parois cellulaires (*fig.* 3) et la même coupe de bois faisant apparaître les rangées parallèles des fibrilles dans les couches de la paroi secondaire (au centre) et la désorientation dans la paroi primaire (à gauche) (*fig.* 4).

EFFET RAMAN. — *Spectre de diffusion des cristaux piézoélectriques*. IV. *Blende*. Note de Mme LUCIENNE COUTURE-MATHIEU et M. JEAN-PAUL MATHIEU, présentée par M. Jean Cabannes.

La vibration fondamentale triplement dégénérée de la blende SZn se décompose en deux : l'une, longitudinale par rapport au vecteur d'onde des ondes élastiques diffusantes, est située à 349 cm^{-1}; l'autre, transversale, est à 274 cm^{-1}.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les vibrations fondamentales [2] triplement dégénérées des cristaux cubiques piézoélectriques peuvent se décomposer en une vibration longitudinale et une vibration transversale, toutes deux actives dans la diffusion de la lumière, et qui diffèrent par les valeurs de leurs fréquences et de leurs facteurs de dépolarisation.

Le phénomène ayant été mis en évidence sur les vibrations internes des ions ClO_3^- et BrO_3^- du chlorate et du bromate de sodium, nous l'avons recherché sur des cristaux plus simples. La blende SZn possède une seule vibration fondamentale triplement dégénérée, active à la fois dans l'absorption et la diffusion de la lumière. Nous lui avions précédemment attribué la raie de fréquence 349 cm^{-1} trouvée dans le spectre de Raman [3]. L'étude, reprise dans de meilleures conditions expérimentales, nous a montré qu'il existe une seconde raie de Raman, plus faible que la précédente, située à 274 cm^{-1}. Nous supposons que ces deux raies sont issues d'un dédoublement dû à ce que la

---

(1) L. COUTURE-MATHIEU, J. P. MATHIEU et H. POULET, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1761.

(2) Nous donnons ce nom aux vibrations optiques correspondant à une longueur d'onde infinie.

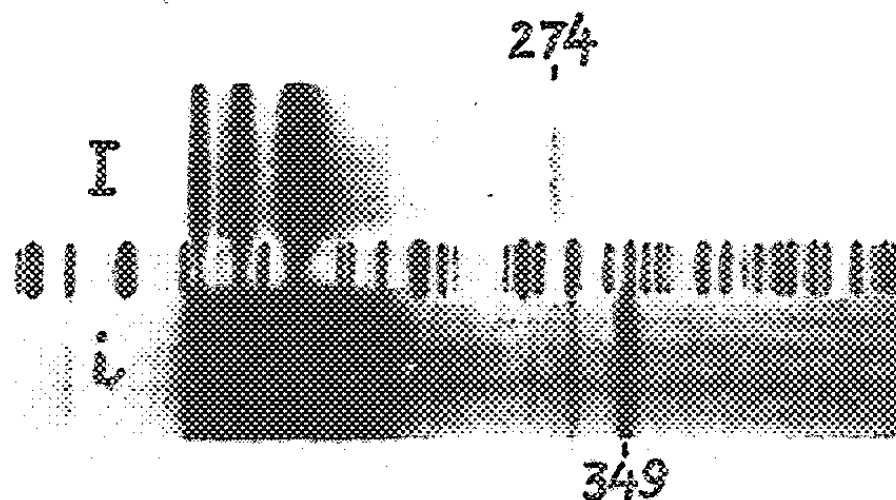
(3) J. P. MATHIEU et L. COUTURE-MATHIEU, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 53.

longueur d'onde λ des ondes élastiques responsables de la diffusion n'est pas infiniment grande, mais est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la radiation excitatrice ($\Lambda = 4358$ Å). Dans ces conditions, le moment dipolaire créé par le déplacement des ions dans la vibration étudiée produit dans le milieu cristallin une polarisation dont la valeur est bien différente suivant que la vibration est longitudinale ou transversale par rapport à l'onde élastique [1].

La théorie résumée dans la Note [1] permet de prévoir la valeur du facteur de dépolarisation ρ des raies longitudinales et transversales, pour diverses orientations du cristal. Nous avons fait les mesures dans le cas désigné par $2b$ dans cette Note, car son étude est rendue facile par les clivages naturels du cristal; on peut classer ainsi les deux raies observées, comme le montrent les nombres suivants : 349 cm^{-1} est la fréquence longitudinale, 274 cm^{-1} la fréquence transversale.

	ρ expérimental.		ρ théorique.		
	274.	349.	Triple.	Transv.	Longit.
Lumière excitatrice naturelle.....	0,3	1,1	0,50	0,33	1
Lumière excitatrice vibrant dans le plan de diffusion..............	0,3	30	1	0,50	∞

La figure montre les spectres obtenus en lumière polarisée ($\rho = i/I$). L'examen du cas $2c$ d'orientation du cristal fournit aussi des résultats en accord qualitatif avec la théorie.



Les valeurs des fréquences font l'objet d'une Note théorique de M. H. Poulet.

Le rapport de l'intensité de la raie 274 cm^{-1} à celle de la raie 349 cm^{-1} est beaucoup plus faible que celui que l'on calcule en supposant que la décomposition de la vibration triplement dégénérée se fait sans modification des coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivés qui lui correspondent, et qu'elle donne naissance à des vibrations de même amplitude.

Nos observations expliquent le désaccord apparent signalé [3] entre la fréquence d'absorption infrarouge et la fréquence d'abord observée seule en effet Raman : la fréquence longitudinale 349 cm^{-1} doit en effet être inactive en

absorption. Or, la courbe d'absorption obtenue par M. Parodi ([4]) a un maximum sûrement situé à une fréquence inférieure à 320 cm^{-1}; mais ce maximum est si large que sa fréquence, indiquée à 303 cm^{-1}, peut fort bien être inférieure à cette valeur et s'accorder avec celle de la vibration transversale, seule observable en infrarouge.

EFFET RAMAN. — *Application de la théorie macroscopique des réseaux ioniques au spectre de diffusion de la blende.* Note de M. **Henri Poulet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le rapport des fréquences des vibrations transversales et longitudinales établi par la théorie macroscopique des cristaux ioniques est en très bon accord avec l'expérience.

R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller ([1]) et H. Frohlich ([2]) ont montré comment, dans les cristaux ioniques, pour une longueur d'onde grande devant la maille mais petite devant les dimensions du cristal, une vibration polaire se décomposait en deux types bien définis, transversal et longitudinal, et que l'on pouvait calculer le rapport des fréquences correspondantes sans faire appel à la connaissance détaillée des interactions entre les ions.

Cette théorie, qui tient compte de la polarisabilité des ions et du champ coulombien créé par les charges en mouvement, conduit à des relations très simples entre les nombres d'onde des vibrations longitudinales (ν_l), transversales (ν_t), et celui de la vibration correspondant à une longueur d'onde pratiquement infinie (ν_s).

Ces relations ont de remarquable qu'elles ne font intervenir aucun paramètre atomique; nous les rappelons ci-dessous :

$$\frac{\nu_l^2}{\nu_s^2} = \frac{n^2+2}{\varepsilon_s+2},$$

$$\frac{\nu_t^2}{\nu_s^2} = \frac{\varepsilon_s}{n^2}\,\frac{n^2+2}{\varepsilon_s+2}.$$

$$\frac{\nu_l}{\nu_t} = \left(\frac{\varepsilon_s}{n^2}\right)^{\frac{1}{2}},$$

ε_s étant la constante diélectrique statique, n^2 le carré de l'indice de réfraction extrapolé pour les grandes longueurs d'onde. Pour appliquer la théorie au cas de la blende SZn, cristal cubique, nous prendrons $\varepsilon_s = 8,3$ ([3]), $n^2 = 5,04$ ([4]),

([4]) M. Parodi, *Thèse*, Paris, 1938.

([1]) *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 673.
([2]) *Theory of dielectrics*, Oxford University Press, 1949.
([3]) N. F. Mott, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford, 1940, p. 12.
([4]) M. Mell, *Z. Physik*, 16, 1923, p. 244.

$\nu_l = 349\,\mathrm{cm}^{-1}$ [5] et nous calculerons la valeur des fréquences ν_t et ν_s. On trouve

$$\nu_t = 271\ \mathrm{cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \nu_s = 329\ \mathrm{cm}^{-1},$$

alors que l'expérience [6] donne pour l'onde tranversale $\nu_t = 274\,\mathrm{cm}^{-1}$.

On voit que l'écart relatif de fréquence entre les deux types de vibrations est relativement élevé, de l'ordre de 20 %, alors que dans les observations précédentes sur le chlorate et le bromate de sodium [7], il n'atteint que 3 % environ. Cela s'explique si l'on considère que dans un cristal tel que la blende, il s'agit d'une vibration de réseau, tandis que dans ces deux derniers cas, les actions coulombiennes doivent être regardées comme une perturbation apportée par le milieu cristallin à un mode de vibration interne bien déterminé des ions complexes ClO_3^- et BrO_3^-, vibrations qui mettent en jeu des forces correspondant à des liaisons homopolaires.

La charge effective e^* des ions S et Zn peut se calculer au moyen de la formule [2] :

$$\varepsilon_s - n^2 = \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \left(\frac{2e^{*2}}{\pi c^2 \mathrm{VM}\nu_t^2}\right),$$

V désignant le volume de la maille, M la masse réduite, c la vitesse de la lumière. On trouve

$$e^* = 0{,}44\, e \qquad (e = \text{charge de l'électron}).$$

L'accord entre les valeurs observées et calculées pour les fréquences est tel qu'il suggère que les actions de Coulomb, dont le rayon d'action est grand devant celui des autres forces interatomiques, jouent un rôle essentiel dans la dynamique des vibrations donnant naissance à un moment dipolaire, pour des réseaux du type de la blende.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude de la fluorescence excitée par le rayonnement α dans le sulfure de zinc, à l'aide d'un photomultiplicateur d'électrons.* Note (*) de MM. **Pierre Leuba** et **Jean-Pierre Anthony**, transmise par M. Maurice de Broglie.

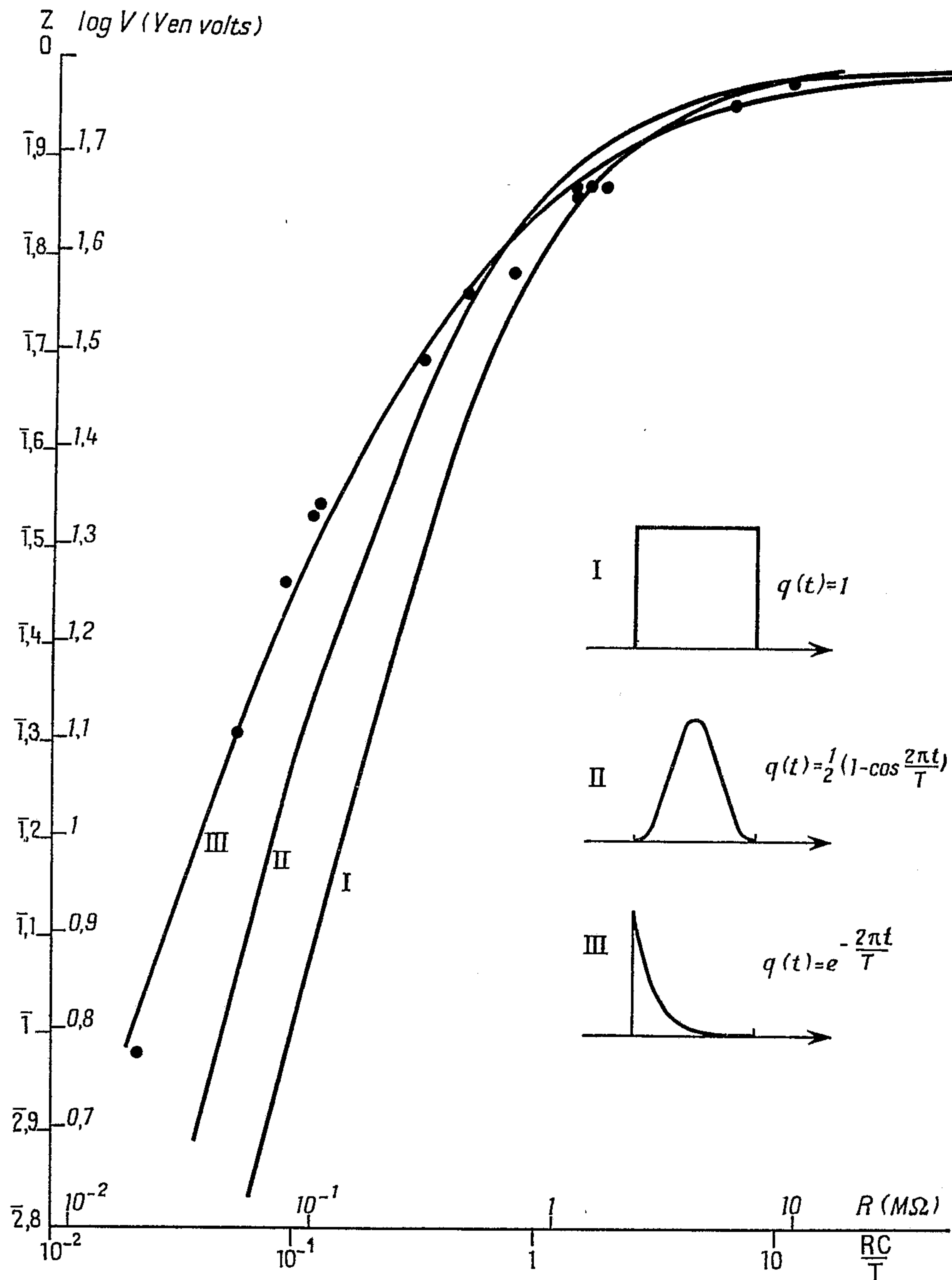
La durée et le profil des impulsions de tension recueillies sur la résistance effective de fuite R de l'électrode collectrice d'un photomultiplicateur dont la cathode est irradiée par les scintillations d'un cristal fluorescent soumis à un

---

(5) J. P. Mathieu et L. Couture-Mathieu, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 33.
(6) L. Couture-Mathieu et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 371.
(7) L. Couture-Mathieu, J. P. Mathieu et H. Poulet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1761.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

rayonnement excitateur, sont en relation étroite avec la durée, caractérisée par un temps T, et le profil des émissions lumineuses, compte tenu de l'effet de la charge d'espace se déplaçant entre la dernière dynode et l'électrode collectrice.



Se donnant arbitrairement la forme des impulsions lumineuses, il est possible de calculer la forme des impulsions de tension, en particulier la

valeur de leur maximum, et ses variations en fonction de R. En admettant que la dernière dynode et l'électrode collectrice forment un condensateur plan de capacité C, et que toutes les charges issues de l'une parviennent à l'autre, le maximum U_M de l'impulsion de tension est égal pratiquement au maximum atteint par la fonction u, solution de l'équation

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{RC} = \frac{q(t)}{C} \qquad (\text{avec } u = 0, \text{ pour } t = 0),$$

$q(t)dt$ désignant la charge quittant la dernière dynode entre les instants t et $t + dt$.

Le calcul de la variation de U_M en fonction de RC/T pour trois formes d'impulsion lumineuse (*fig.* 1) a été effectué. D'autre part, cette variation a été déterminée expérimentalement pour un écran de sulfure de zinc irradié par les particules α du polonium. La mesure consiste à établir à l'aide d'un discriminateur du type décrit par K. I. Roulston [1] le spectre intégral des impulsions produites par les particules α pour différentes valeurs de la résistance R dont on déduit la hauteur moyenne V des impulsions.

La comparaison avec le calcul se fait comme l'indique la figure 1 sur un diagramme à coordonnées logarithmiques.

On constate alors, dans la limite de précision des mesures,

a. que la courbe $z = \log[U_M(RC/T)/U_M(\infty)]$ qui convient le mieux est celle obtenue en admettant que l'impulsion lumineuse décroît comme $\exp[-(2\pi t/T)]$;

b. que la coïncidence des résultats expérimentaux et calculés s'obtient en admettant :

$$U_M(\infty) = 86 \pm 1\,V, \qquad T = (1,7 \pm 0,1).10^{-5}\,s.$$

Le bon accord entre les résultats expérimentaux et la théorie conduit à admettre

a. que les hypothèses faites pour soumettre au calcul le fonctionnement dynamique du photomultiplicateur sont raisonnables;

b. que la répartition dans le temps de l'intensité lumineuse des scintillations du sulfure de zinc activé à l'argent sous l'impact des particules α pouvait être représentée assez bien par un profil à montée rapide, suivie d'une décroissance plus lente à allure exponentielle;

c. que le temps nécessaire pour réduire la scintillation à la moitié de sa valeur initiale (période de la luminescence) est $\tau \sim 2.10^{-6}$ s en bon accord avec la valeur indiquée par H. Kallmann [2].

---

(1) *Nucleonics*, n° 4, 1950, p. 27.
(2) *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 621.

La durée relativement longue des scintillations du sulfure de zinc vis-à-vis du temps de résolution du dispositif expérimental justifie l'approximation qui a été faite en négligeant ce dernier temps dans l'interprétation du résultat.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La thermogravimétrie de l'adsorption par le seul emploi d'un microcalorimètre à quatre éléments.* Note de M. **Edouard Calvet**, présentée par M. Paul Pascal.

Il nous est possible d'obtenir avec un de nos récents microcalorimètres à quatre éléments les deux enregistrements simultanés suivants :

1° Les débits de chaleur dq/dt correspondant à l'adsorption lente d'un liquide (après passage par l'état de vapeur) en fonction du temps t. On déduit $q = f(t)$ par intégration de la courbe enregistrée;

2° Les débits de chaleur relatifs à la vaporisation du liquide adsorbé. Cette courbe est, à un facteur de proportionnalité près, qui est la chaleur latente de vaporisation du liquide, la même que $dp/dt = g(t)$, p étant le poids de liquide adsorbé. Par intégration de cette courbe on déduit $p = \varphi(t)$.

Ces deux courbes enregistrées permettent donc d'obtenir la chaleur différentielle d'adsorption dq/dp en fonction de p.

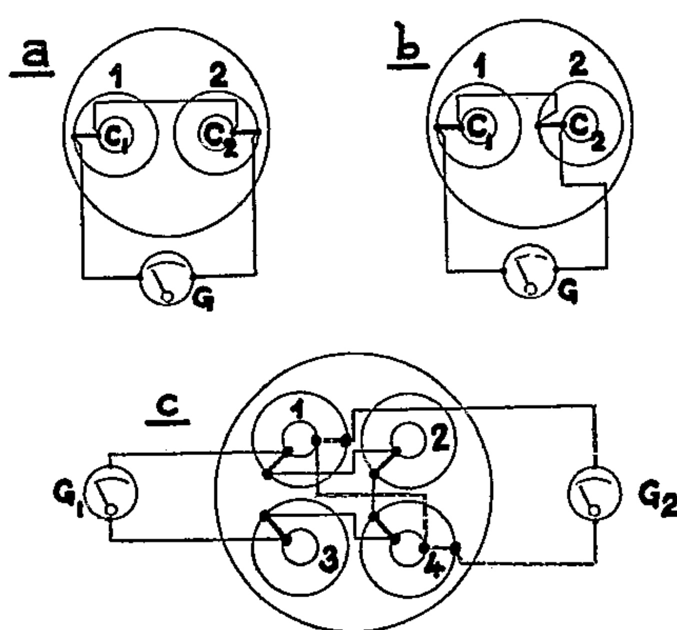
Le microcalorimètre devient donc un instrument considérablement plus sensible que la balance pour la pesée du liquide adsorbé. En effet, nos appareils enregistrent des débits de chaleur de l'ordre de 1/1000 cal/h. Si un tel débit de chaleur est dû à la vaporisation de l'eau, cela représente 1/500 000 g d'eau vaporisée en une heure.

I. Enregistrement du débit de chaleur d'adsorption. — *a. Le montage additionnel de deux éléments microcalorimétriques.* — Au cours de nos précédentes mesures sur les chaleurs d'adsorption [1] nous placions dans la même cellule du calorimètre le liquide et l'adsorbant à faible distance l'un de l'autre afin de faire adsorber la vapeur du premier par le second. On mesurait ainsi l'effet thermique résultant de la vaporisation du liquide et de sa condensation sur l'adsorbant, c'est-à-dire la chaleur d'adsorption à partir du liquide. Mais il fallait interrompre de temps en temps l'expérience pour faire les pesées; l'augmentation de poids après l'adsorption étant de l'ordre du milligramme la précision de la pesée était en général très inférieure à celle de la mesure calorimétrique.

Pour obtenir simultanément les deux enregistrements thermique et gravimétrique il faut placer le liquide et l'adsorbant dans deux éléments calorimétriques séparés; d'où la nécessité de produire la *distillation entre deux cellules calorimétriques* C_1 *et* C_2.

(1) E. Calvet, *J. of Polymer Science*, 6, 1951, p. 37 et 7, 1952, p. 170; *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 964.

Un tel système suppose un montage « additionnel » des thermocouples des deux éléments microcalorimétriques au lieu du système différentiel que nous utilisons habituellement (²). En effet, la chaleur d'adsorption est la somme algébrique de la chaleur de vaporisation du liquide et de la chaleur de condensation sur l'adsorbant, et non la différence. Pour réaliser la montage additionnel des deux éléments calorimétriques, il faut relier le fil provenant de « l'enceinte interne » de la pile thermoélectrique du premier calorimètre (C_1) à celui qui provient de « l'enceinte externe » du deuxième (C_2).



a. Montage différentiel. — *b.* Montage additionnel. — *c.* Montage additionnel-différentiel pour la mesure des chaleurs d'absorption (*trait plein*) et différentiel (*trait pointillé*) pour la pesée.

b. Le montage additionnel-différentiel de quatre éléments calorimétriques. — Le système additionnel précédent est malheureusement deux fois plus sensible qu'un calorimètre simple aux variations de température du bloc métallique dans lequel il se trouve (enceinte externe). En effet, si e_1 et e_2 sont les forces électromotrices produites dans les piles 1 et 2 on a $e_1 = K(t_1 - t_0)$ et $e_2 = K(t_2 - t_0)$ t_1 et t_2 étant les températures des cellules 1 et 2 et t_0 celle du bloc.

Avec le montage additionnel, $E = e_1 + e_2 = K(t_1 + t_2 - 2t_0)$. Soit une variation Δt_0 de la température de l'enceinte externe au cours d'un certain intervalle de temps. Les cellules étant identiques et identiquement placées dans les éléments calorimétriques, une fraction (faible) de Δt_0, soit $\lambda \Delta t_0$, est transmise aux cellules dont les températures deviennent $t_1 + \lambda \Delta t_0$ et $t_2 + \lambda \Delta t_0$. Finalement

$$\Delta E = K(2\lambda \Delta t_0 - 2\Delta t_0) = -2K\Delta t_0(1 - \lambda).$$

Or, t_0 ne peut être maintenue constante pendant de longs intervalles de temps qu'à 1/1000 de degré près dans les meilleures conditions. Il est donc illusoire

(²) E. Calvet, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1902.

avec ce seul système additionnel de compter sur la sensibilité d'un calorimètre qui permet de déceler 10^{-6} degré lorsque l'isothermie idéale est assurée.

La meilleure façon de rendre fidèle ce système, c'est-à-dire indépendant des variations de température de l'enceinte externe, est d'en réaliser un second, identique, placé dans le même bloc métallique, mais servant seulement de témoin et de le monter en différentiel avec le premier. Pour ce second système, on aura les mêmes ΔE que pour le premier et la différence des ΔE sera nulle. La figure C (trait plein) représente le schéma du montage additionnel-différentiel des quatre éléments calorimétriques placés dans un même bloc.

II. *La pesée microcalorimétrique.* — Pour évaluer le débit de chaleur provenant de la vaporisation du liquide, on utilise la deuxième pile thermoélectrique qui sert normalement dans nos appareils à la production de l'effet Peltier. Cette deuxième pile est montée en différentiel avec la pile correspondante d'une cellule témoin et l'ensemble est relié à un deuxième galvanomètre qui inscrit la courbe $dp/dt = g(t)$. La figure C montre le schéma (circuit pointillé) du dispositif différentiel de pesée microcalorimétrique.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les domaines d'inflammabilité des mélanges d'air avec des vapeurs de naphtalène et avec des vapeurs d'anhydride phtalique.* Note de MM. **Lucien Dollé** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Résultats de déterminations expérimentales des domaines et des limites d'inflammabilité, aux pressions inférieures à la pression atmosphérique, pour des mélanges d'air avec des vapeurs de naphtalène de 75 à 350° C et avec des vapeurs d'anhydride phtalique de 125 à 450° C.

On a réalisé un dispositif expérimental permettant la détermination des domaines et des limites d'inflammabilité, aux pressions égales et inférieures à la pression atmosphérique, pour des mélanges d'air avec des composés solides à la température ordinaire et de faible tension de vapeur. Ce dispositif a été utilisé pour le naphtalène et pour l'anhydride phtalique.

L'inflammation du mélange combustible est provoquée par un train d'étincelles électriques de haute fréquence jaillissant entre des électrodes de tungstène distantes de 7 mm. Le tube de combustion, en verre pyrex, a un diamètre intérieur de 25 mm et une longueur de 45 cm. Il est disposé horizontalement, l'inflammation ayant lieu à une des extrémités, et il est maintenu à une température constante. Le mélange combustible gazeux qui y est envoyé est préparé et homogénéisé dans une première partie de l'appareil.

Pour le *naphtalène*, les domaines d'inflammabilité ont été déterminés à neuf températures comprises entre 75 et 350° C. La figure 1 reproduit

quelques isothermes. Les concentrations y sont portées en grammes de combustible pour 100° g d'air sec. Aux températures égales et inférieures à 100° C on ne peut pas, par suite de la condensation de la vapeur de naphtalène, déterminer la limite supérieure d'inflammabilité, qui doit être remplacée par une courbe correspondant à la tension de vapeur du combustible. Une remarque analogue doit être faite pour la limite inférieure

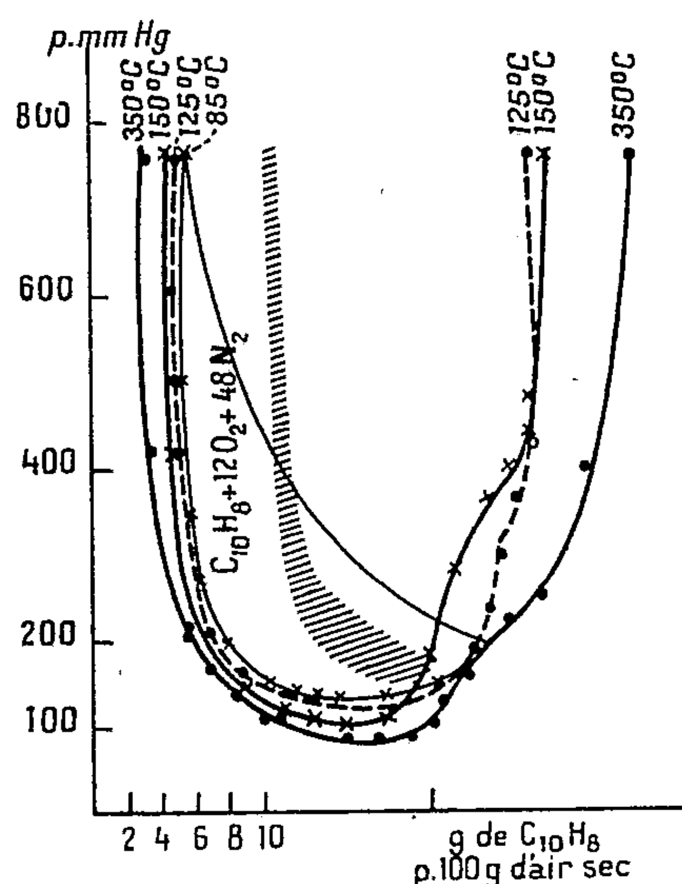


Fig. 1.

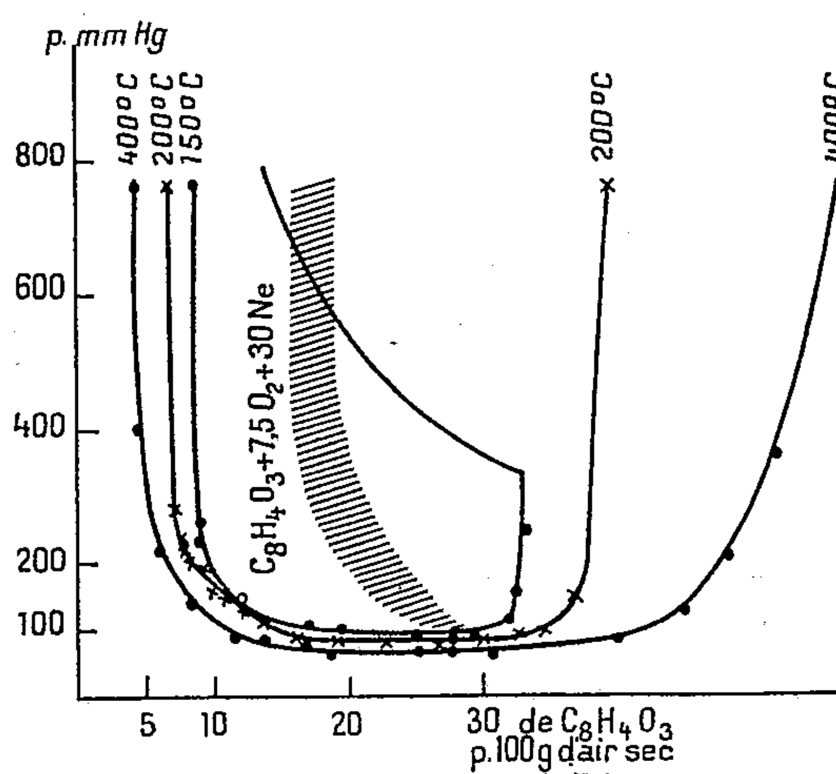


Fig. 2.

à 75° C et aux pressions supérieures à 430 mm de mercure. Aux températures supérieures à 125° C, on constate que la courbe délimitant le domaine d'inflammabilité présente une partie rentrante. Sur le diagramme, la zone hachurée correspond à la transition entre les flammes vertes peu éclairantes pour les faibles concentrations et les flammes jaunes et brillantes pour les fortes concentrations. Elle ne varie pratiquement pas avec la température.

Pour *l'anhydride phtalique*, les isothermes ont également été déterminées à neuf températures allant cette fois de 125 à 450° C. Les domaines d'inflammabilité sont nettement plus étendus qu'avec le naphtalène et les isothermes les délimitant ont une allure bien plus régulière (*fig.* 2). Mais on doit encore faire les mêmes remarques au sujet de la limite supérieure aux températures inférieures à 125° C. La limite entre les flammes peu éclairantes et les flammes jaunes, représentée sur la figure par des hachures, est encore indépendante de la température.

Un Mémoire plus détaillé sera publié dans un autre périodique. Les valeurs numériques des limites d'inflammabilité y seront précisées et

l'on y discutera les résultats obtenus qui seront, en outre, interprétés théoriquement, en particulier du point de vue de la théorie de K. Bechert([1]).

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés de quelques tétrachlorodibromotitanates.* Note de MM. **Jean Byé** et **Willy Haegi**, présentée par M. Paul Pascal.

En mélangeant des solutions nitrobenzéniques ou chloroformiques de tétrachlorure de titane et de bromures d'alcoylammoniums ou pyridiniums, on peut obtenir une précipitation de tétrachlorodibromotitanates rouge orangé.

On connaît quelques hexachlorotitanates jaunes ([1]) et quelques hexabromotitanates rouge foncé ([2]), obtenus en milieu aqueux ou alcoolique, en présence d'un grand excès d'hydracide pour éviter la solvolyse. Aucune étude systématique, comportant la variation du rapport des chlorures aux bromures dans le milieu réactionnel n'a encore été entreprise et aucun composé intermédiaire entre les hexachloro- et les hexabromotitanates n'a encore été signalé. Au lieu d'utiliser un grand excès d'hydracide pour éviter la solvolyse, nous avons recherché l'emploi de solvants aussi inertes que possible vis-à-vis du tétrachlorure de titane, mais susceptibles de dissoudre des bromures à caractère nettement salin. Ces conditions conduisent d'une part à retenir des solvants fortement polaires, mais aussi peu ionisés que possible, et d'autre part à choisir des bromures dont le cathion présente un certain caractère hydrocarboné. C'est ainsi que nous avons été amenés à adopter comme solvants le nitrobenzène et surtout le chloroforme, et à faire réagir le tétrachlorure de titane sur des bromures d'alcoylammoniums ou de pyridiniums. Le chloroforme nous paraît être le solvant le meilleur, car d'une part il dissout abondamment les halogénures d'alcoylammoniums ([3]), et d'autre part, il est miscible au tétrachlorure de titane. Le nitrobenzène dissout mieux les sels de pyridiniums, mais il donne avec le tétrachlorure de titane un solvate solide à la température ordinaire et peu soluble, ce qui oblige à préparer les solutions à chaud si l'on ne veut pas utiliser un trop grand volume de solvant.

La méthode de préparation des tétrachlorodibromotitanates consiste simplement à mélanger des solutions, préparées séparément, de tétrachlorure de titane et de bromure d'ammonium substitué dans le solvant *soigneusement déshydraté*. L'halogéno-titanate mixte précipite sous forme de cris-

([1]) *Z. Elektrochem.*, 4, 1950, p. 239.

([1]) A. Rosenheim et O. Schutte, *Z. anorg. Chem.*, 26, 1901, p. 239.
([2]) W. Seidel et W. Fischer, *Z. anorg. Chem.*, 247, 1941, p. 367.
([3]) J. Peddle et W. Turner, *J. Chem. Soc. London*, 1903, p. 1202.

taux rouge orangé. On le recueille à l'abri de l'atmosphère, sur verre fritté. On le lave, soit au chloroforme, soit au benzène anhydre et le liquide de lavage est éliminé par un courant d'air soigneusement desséché.

L'analyse du précipité a comporté :

a. un dosage simultané de chlore et de brome par le nitrate d'argent, suivi par le potentiel d'une électrode d'argent;

b. un dosage de titane à l'état de TiO_2, par attaque sulfurique suivie de calcination;

c. enfin, pour les sels de base non quaternaires, un dosage de la base par distillation en présence d'un excès de soude, analogue au dosage de l'azote à l'état d'ammoniac selon Kjeldhal. La base était distillée dans une quantité connue d'acide titré, et l'excès d'acide était dosé soit en présence de rouge de méthyle, soit, dans le cas de la pyridine et de la quinoléine, bases trop faibles, par potentiométrie. Les résultats de ces analyses sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Cl %		Br %		Ti %		Base %		
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.	Solvant.
				I. *Ammoniums.*					
Diéthyl..........	28,5	28,3	32,1	31,9	9,6	9,6	29,4	28,7	$CHCl_3$
Triéthyl.........	25,6	24,6	28,8	28,0	8,6	8,4	36,5	36,0	$CHCl_3$
Tétraéthyl.......	23,2	23,2	26,2	25,3	7,8	8,0	–	–	$CHCl_3$
				II. *Pyridiniums.*					
Non substitués....	27,8	27,0	31,3	29,0	9,4	9,8	31,0	31,3	$C_6H_5NO_2$
»	»	26,5	»	30,7	–	–	»	31,9	$CHCl_3$
»	–	–	–	–	–	–	»	29,6	$CHCl_3$
Ethyl...........	25,1	24,7	28,2	27,2	8,5	8,5	–	–	$C_6H_5NO_2$
Butyl...........	22,7	22,6	25,6	24,0	7,7	7,9	–	–	$C_6H_5NO_2$
				III. *Quinoléinium.*					
Non substitués....	23,2	22,8	26,2	23,8	7,8	8,1	42,3	43,6	$CHCl_3$
							»	41,7	$CHCl_3$

On voit que les résultats des analyses s'accordent bien avec la formule théorique adoptée, qui est $TiCl_4Br_2Am_2$, principalement pour les sels d'alcoylammoniums préparés dans le chloroforme.

Par leur coloration rouge orangé, les tétrachlorodibromotitanates se classent bien comme intermédiaires entre les hexachlorotitanates jaunes et les hexabromotitanates rouge foncé. Ils sont très sensibles à l'humidité qui les fait virer d'abord au jaune, puis les décolore. Ils se dissolvent instantanément dans l'eau avec décoloration et leur solution aqueuse précipite en blanc à l'ébullition. La soude et l'ammoniaque provoquent la précipitation de TiO_2 à froid. L'acétone, l'alcool et l'éther, même anhydres, les

transforment plus ou moins rapidement en un solide blanc. Par contre, on peut faire recristalliser certains d'entre eux dans le nitrobenzène. Le chloroforme ne les dissout pratiquement pas.

Si, dans la préparation de ces sels, on utilise un gros excès de tétrachlorure de titane, on obtient des produits beaucoup plus jaunes qui laissent supposer l'existence d'autres composés intermédiaires entre les hexachloro- et les hexabromotitanates.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux hydrocarbures dérivés du diphénylméthane*. Note (*) de MM. **Claude Maquin** et **Henry Gault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avions décrit quelques-uns des résultats que nous avions obtenus par chlorométhylation du diphénylméthane.

L'objet de la présente Note est d'exposer celles de nos recherches qui sont relatives à la synthèse d'une nouvelle série d'hydrocarbures à partir des mono- (I) et di- (II) chlorométhyl-diphénylméthanes.

Le dérivé magnésien du *p*-mono-chlorométhyl-diphénylméthane se double très facilement par ébullition prolongée de sa solution éthérée, en présence de chlorure de magnésium, en donnant le *p*, *p'*-dibenzyldiphényl-1-2 éthane (III). Nous avons, d'autre part, obtenu cet hydrocarbure pur, et avec un rendement de 60 % environ, en faisant réagir directement le dérivé chlorométhylé (I) en solution benzénique à l'ébullition sur son propre magnésien en quantités équimoléculaires.

Cet hydrocarbure distille sans décomposition vers 250° sous 1 mm et recristallise de ses solutions dans l'éthanol ou dans un mélange benzène-méthanol, en belles paillettes blanches fondant à 96°.

Par application de la réaction de Friedel et Crafts, la condensation du *p*-mono-chlorométhyl- diphénylméthane avec différents hydrocarbures aromatiques, nous a conduit à toute une série d'hydrocarbures nouveaux dont voici les principaux :

Par condensation avec le benzène, nous avons obtenu le *p*-dibenzylbenzène, F 87°, que nous avions d'ailleurs déjà préparé par réaction magnésienne ([1]). Rendement : 50 %.

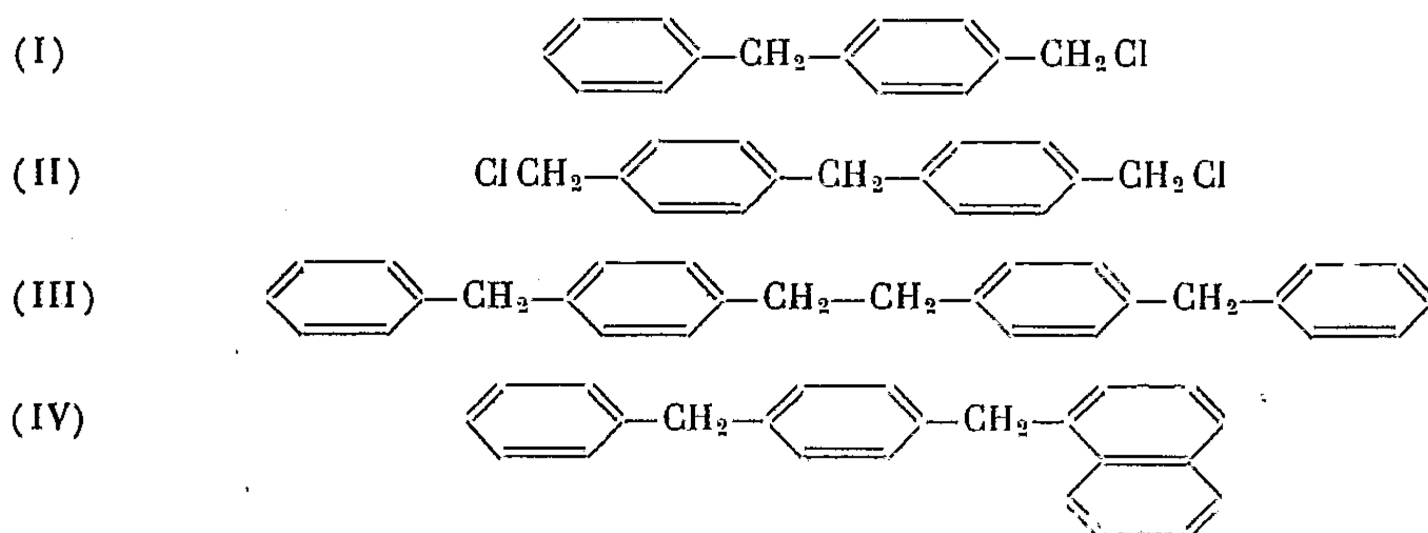
Par condensation avec le naphtalène en solution sulfo-carbonique, nous avons obtenu, avec un rendement de 30 % environ, le (*p*-benzyl)-benzyl-α-naphtyl-méthane, F 87° (IV).

(*) Séance du 19 janvier 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 34, 1952, p. 629.

Cet hydrocarbure donne un picrate par simple fusion avec l'acide picrique, et recristallisation, dans le méthanol, de la masse obtenue.

Nous avons prouvé la structure de cet hydrocarbure par une autre synthèse en condensant le diphénylméthane avec l'α-chlorométhylnaphtalène, synthèse qui fixe la place de la substitution en α sur le noyau naphtalénique.



Nous avons aussi effectué une série de condensations, toujours par application de la réaction de Friedel et Crafts, en vue d'obtenir les premiers termes des hydrocarbures à chaîne droite de la forme

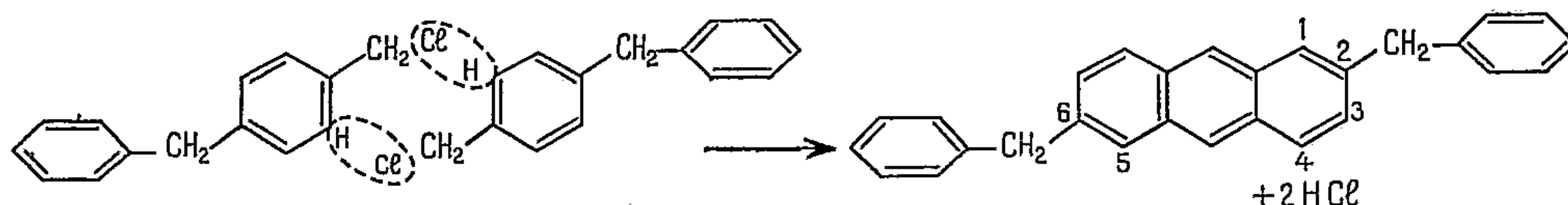


$$C_6H_5-(CH_2-C_6H_4)_n-CH_2-C_6H_5$$

Nous ne sommes pas encore en mesure de donner des indications précises sur les propriétés physiques des produits obtenus, la difficulté de leur préparation étant liée à la séparation pénible des produits accessoires qui se forment au cours de la réaction.

Nous publierons ces résultats dans une Note ultérieure.

Nous devons, cependant, signaler que dans toutes les réactions utilisant le *p*-mono-chlorométhyl-diphénylméthane en présence d'agents condensants du type chlorure d'aluminium, nous avons constaté la formation, en quantité non négligeable, d'un hydrocarbure que nous pensons être le dibenzyl-2-6 anthracène, qui se formerait suivant le schéma :



Ce carbure donne un picrate F 135°.

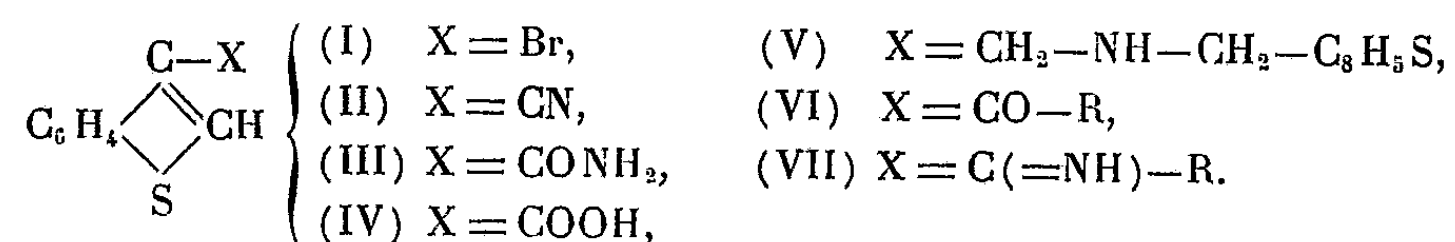
Nous publierons prochainement les résultats de l'étude spectrophotométrique à laquelle nous soumettons actuellement certains de ces hydrocarbures.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le β-cyanothionaphtène et quelques-unes de ses réactions caractéristiques*. Note de M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation du β-cyanothionaphtène à partir du dérivé bromé correspondant s'effectue avec un bon rendement. Le comportement de cette substance vis-à-vis des acides, des alcalis, des réducteurs et des organomagnésiens mixtes ne présente aucune singularité par rapport à celui des nitriles aromatiques.

Étant donné le nombre considérable de publications consacrées au thionaphtène et à ses dérivés, il est assez surprenant que ses nitriles n'aient pas encore été signalés.

Dans la présente Note, je donnerai une brève description du β-cyanothionaphtène (II), produit que j'avais été amené à préparer et à étudier au cours d'un travail sur les cétimines hétérocycliques. Ce nitrile, qui n'avait pu être obtenu à partir de l'aminothionaphtène diazoté ([1]), se forme très facilement par action du cyanure cuivreux sur le β-bromothionaphtène (I). Il présente une réactivité semblable à celle des nitriles aromatiques et se prête à toute une série de synthèses. Les acides ainsi que les alcalis le transforment avec un excellent rendement en acide β-thionaphtène-carbonique (IV), identique à celui qui résulte de la carbonatation du bromure de β-thionaphténylmagnésium ([2]). Ces réactions peuvent être arrêtées, sans difficulté, au stade intermédiaire de l'amide (III).



La réduction catalytique sur le nickel de Raney, en solution alcoolique légérement ammoniacale, conduit à l'amine secondaire, la di-[β-tionaphténylméthyl]-amine (V). L'amine primaire n'a pu être mise en évidence. Enfin l'action des réactifs de Grignard sur le β-cyanothionaphtène permet d'obtenir les β-thionaphténytl-alcoyl (ou aryl)-cétones (VI), identiques à celles qui se forment par condensation du thionaphtène avec les chlorures d'acides en présence de $AlCl_3$ ([1]) ou de $SnCl_4$. Dans certains cas on peut isoler les cétimines intermédiaires (VII).

Partie expérimentale. — *β-cyanothionaphtène* C_9H_5NS (II). — Un mélange de β-bromothionaphtène (21,3 g), de cyanure cuivreux (11 g) et de pyri-

([1]) G. Komppa, *J. pr. Chem.* (2), 122, 1929, p. 319;
([2]) G. Komppa et S. Weckman, *J. pr. Chem.* (N. F.), 138, 1933, p. 109,

dine ($9,4 cm^3$) est chauffé à 220-235°, pendant 16 h. Après refroidissement, la masse finement pulvérisée est agitée avec un mélange d'ammoniaque dilué et de benzène. On lave l'extrait benzénique successivement à NH_4OH et HCl dilués, puis à l'eau. Après avoir chassé le solvant, on entraîne à la vapeur d'eau. Le nitrile, facilement entraînable, passe dans le distillat sous forme de cristaux. Aiguilles incolores F 74° (éther de pétrole). Rdt 12,1 g (76 %). Trouvé : C % 67,58 et 67,50; H % 3,38 et 3,22; N % 8,41 et 9,10; S % 20,21 et 20,13. Calculé : 67, 91; 3,14; 8,80 et 20,12.

Amide de l'acide β-thionaphtène-carbonique C_9H_7ONS (III). — On tiédit au bain-marie un mélange de nitrile (1 g) et d'acide sulfurique à 80 % (10 g). Au bout de quelques minutes, dès qu'il y a eu dissolution complète, on verse dans un excès d'eau. Aiguilles incolores F 198° (alcool). Rdt 0,95 g (86 %).

Acide β-thionaphtène-carbonique $C_9H_6O_2S$(IV). — On dissout le nitrile (1,2 g) dans de la potasse alcoolique (1 g de KOH dans 7 cm^3 d'alcool) et chauffe à reflux pendant 8 h. Après quelques instants de chauffage on voit apparaître un précipité cristallin (amide) qui passe peu à peu en solution. Après avoir ajouté un excès d'eau, on précipite l'acide par HCl dilué et cristallise dans l'alcool aqueux. F 178°. Rdt 1,2 g (93 %).

Di-[β-thionaphténylméthyl]-amine (Chlorhydrate) $C_{18}H_{16}NS_2Cl$ (V). — 2,7 g de β-cyanothionaphtène dissous dans 27 cm^3 d'alcool tiède sont hydrogénés en présence de Nickel de Raney (fraîchement préparé à partir de 6 g d'alliage) et de quelques gouttes d'ammoniaque. L'absorption de la quantité théorique dure 8 h. Après avoir filtré et distillé l'alcool, on reprend le résidu par HCl dilué. Le chlorhydrate peu soluble cristallise dans l'eau chlorhydrique en paillettes nacrées fondant vers 220-235°. Rdt 1,3 g (46 %). Trouvé : C % 62,32 et 62,39; H % 4,65 et 4,79; N % 4,22 et 4,15 % ; S % 19,00. Cl % 10,09. Calculé : 62,51; 4,63; 4,05; 18,52 et 10,27.

β-thionaphtényl-méthyl-cétone $C_{10}H_8OS$[(VI) où R est CH_3]. — Ce dérivé prend naissance par condensation du nitrile (1 mol) avec l'iodure de méthylmagnésium (3 mol), en solution éthérée. Au cours de la décomposition du complexe magnésien à l'aide d'une solution de NH_4Cl la cétimine s'hydrolyse spontanément en cétone que l'on purifie par entraînement à la vapeur d'eau et cristallisation dans l'éther de pétrole. F 64°. Le rendement ne dépasse pas 15 % de la théorie. J'ai préparé cette même cétone, avec un rendement de 54 %, par l'interaction des quantités équimoléculaires de thionaphtène, de chlorure d'acétyle et de chlorure stannique, à 0°. *Phénylhydrazone* $C_{16}H_{14}N_2S$. Paillettes presque incolores F 97° (alcool). Trouvé : C % 71,77 et 71,68; H % 5,22 et 5,35; N % 9,84 et 10,29. Calculé : 72,18; 5,26 et 10,52.

β-thionaphtényl-ter. butyl-cétimine $C_{13}H_{15}NS$ [(VII) où R est $C\equiv(CH_3)^3$]. — En faisant agir le chlorure de *ter.* butylmagnésium sur le β-cyanothio-

naphtène dans les conditions indiquées pour la synthèse précédente on obtient, après décomposition du complexe magnésien, la cétimine que l'on purifie par distillation sous pression réduite et cristallisation dans l'éther de pétrole. Elle bout à 186° sous 18 mm et fond à 68°. Rdt 75 % de la théorie. Trouvé : C % 71.91 et 71,93; H % 6,85 et 6,86; N % 6,61 et 6,72; S % 14,20 et 14,23. Calculé : 71,89; 6,91; 6,45 et 14,75. Cette cétimine très stable peut être chauffée avec l'acide chlorhydrique concentré sans subir d'altération. L'inertie qu'elle présente vis-à-vis des réactifs habituels de la fonction imine la rapproche de son isologue oxygéné, la β-benzofuryl-*ter*.butyl-cétimine ([3]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'α-céto et α-amino-alcools à partir de cyanhydrines. I. Cyanhydrine de la cyclohexanone*. Note de Mme **Irène Elphimoff-Felkin**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des organo-magnésiens sur la cyanhydrine de la cyclohexanone, dont la fonction alcool est préalablement bloquée par le dihydro-2.3 pyranne, conduit avec un bon rendement aux imines correspondantes (II). Celles-ci sont facilement transformées d'une part en α-cétols (III) par hydrolyse acide, d'autre part en α-amino-alcools (IV) par réduction au moyen de $LiAlH_4$ suivie d'hydrolyse.

L'étude de l'extension des cycles carbonés ([1]), ([2]) nous a amené à élaborer une méthode de synthèse des cétones du type ⬡ C(OH)—CO—R (III) notamment en vue de déterminer si ces composés sont susceptibles de subir la transposition de Faworski en se transformant en α-cétols isomères avec extension de cycle.

Bien que certains cétols de forme (III) soient déjà connus, il n'existe pas à notre connaissance de méthode générale permettant d'effectuer leur synthèse avec de bons rendements, tout particulièrement dans les cas où R est un alcoyle.

Nous avons tout d'abord tenté de préparer ces composés par l'action des magnésiens sur la cyanhydrine de la cyclohexanone, matière première d'un accès très facile. Même en effectuant cette réaction dans les conditions considérées comme les plus favorables ([3]) (dans un mélange d'éther et de benzène, d'abord à froid, puis à chaud), nous n'avons pu isoler dans notre cas que 20 à 25 % d'acétylcyclohexanol (III, $R = CH_3$), la réaction conduisant en majeure partie à des produits résultant de la coupure de la molécule par le réactif.

([3]) M. Martynoff, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 878.

([1]) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 551.

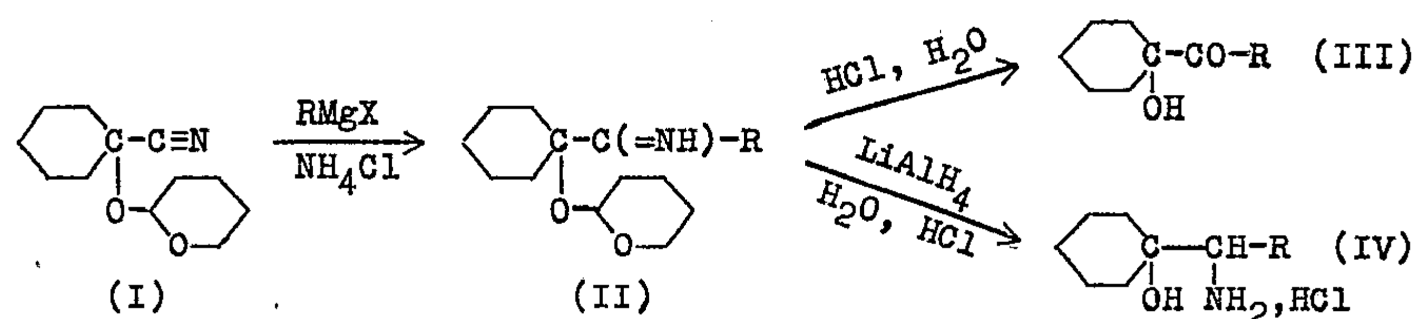
([2]) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1314; 233, 1951, p. 964.

([3]) A. M. Khaletzki, *J. Chim. Gén. U.R.S.S.*, 15, 1945, p. 524; *Chem. Abstr.*, 40, 1946, p. 4696.

Il est intéressant de remarquer que les cyanhydrines des cétones ne sont pas les seuls nitriles qui donnent lieu à la formation de produits de coupure avec les organo-magnésiens : les mêmes phénomènes ont été constatés dans le cas de nombreux amino et céto-nitriles. Les mauvais rendements en produits cétoniques ont été expliqués, dans le cas des cyanhydrines, par une dissociation préalable de la molécule sous l'influence du réactif ([4]). Pour rendre la dissociation moins probable, nous nous sommes proposé de bloquer l'hydroxyle de la cyanhydrine étudiée. A cette fin nous avons choisi la méthode de blocage des hydroxyles au moyen du dihydro-2.3 pyranne, lequel comme on le sait ([5]) forme avec les alcools des éthers tétrahydropyranniques par une réaction d'addition. Ces éthers présentent le grand avantage de régénérer très facilement en milieu acide les alcools dont ils dérivent et d'être stables vis-à-vis des réactifs organo-magnésiens ([6]). Le blocage au moyen du dihydropyranne ne semble pas avoir été employé jusqu'à présent dans le cas des cyanhydrines.

Nous avons constaté que le dihydro-2.3 pyranne réagit avec la cyanhydrine de la cyclohexanone en formant le cyano-1 (2'-tétrahydropyranoxy)-1 cyclohexane (I) et que celui-ci réagit normalement avec les organo-magnésiens en conduisant tout d'abord aux cétimines correspondantes (II). Les cétimines se forment toujours d'une façon intermédiaire lors de l'action des organo-magnésiens sur les nitriles, cependant elles sont généralement peu stables en série aliphatique.

La possibilité d'isoler les cétimines (II) présente un intérêt considérable, ces composés pouvant servir de matières de départ dans différentes synthèses. Nous les avons transformés d'une part en α-cétols (III) d'autre part en α-aminoalcools (IV) :



Les cétimines (II) s'hydrolysent rapidement en milieu hydroacétique d'abord en α-tétrahydropyranoxy-cétones correspondantes, puis en α-cétols (III, $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5); cette dernière hydrolyse est beaucoup plus rapide en présence d'acide chlorhydrique aqueux. Sous l'action d'un excès de $LiAlH_4$ les mêmes cétimines (II) sont réduites en amino-éthers correspondants

---

([4]) J. Geurden, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 35, 1926, p. 253.

([5]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1, 1934, p. 971.

([6]) W. E. Parham et E. L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4187.

qui se transforment facilement en amino-alcools (IV, $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5). Toutes ces réactions se font avec de bons rendements.

La méthode décrite constitue donc une méthode avantageuse de synthèse aussi bien des cétols (III) que des amino-alcools (IV). Nous poursuivons l'étude de cette réaction; nous pensons qu'elle peut être étendue à d'autres cyanhydrines notamment à celles dérivant de différentes cétones cyclaniques.

Le cyano-1 (2'-tétrahydropyranoxy)-1 cyclohexane (I), $C_{12}H_{20}O_2N$, $É_{14}$ 145-146°, préparé par la méthode habituelle, est dissous dans l'éther et additionné lentement et en agitant à une solution molaire de RMgX dans l'éther, maintenue à 0°. Après repos de 10 mn à la température ambiante, la solution est décomposée en présence de NH_4Cl. Les cétimines (II), traitées par l'acide chlorhydrique, conduisent aux cétols (III) $R = CH_3$ (7), C_6H_5 (1), et C_2H_5; ce dernier donne une semicarbazone $C_{10}H_{19}O_2N_3$ qui fond à 220°.

La solution éthérée de la cétimine (II), obtenue après décomposition du complexe magnésien et séchée sur SO_4Mg, est réduite par un excès de $LiAlH_4$; après repos, le complexe est décomposé par une petite quantité de glace, la solution éthérée est décantée et additionnée d'acide chlorhydrique en faible excès. Les chlorhydrates (1), (2) des amino-alcools (IV) ($R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5) précipitent d'abord à l'état d'huile. Les rendements en cétols et en amino-alcools varient de 60 à 80 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le diphényl-*1.2 *butadiène-*1.3. *Son utilisation pour la préparation du tétraphényl-*1.2.9.10 *anthracène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Jean Weill-Raynal**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Description du diphényl-1.2 butadiène-1.3. Sa condensation diénique sur la naphtoquinone-1.4 fournit la diphényl-1.2 anthraquinone-9.10. Par phénylation et réduction du quinol ainsi formé, on obtient le tétraphényl-1.2.9.10 anthracène dont on a étudié la photooxydation.

Nous avions attribué les positions 1.2.9.10 aux phényles d'un tétraphénylanthracène obtenu à partir de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, I, par une suite de réactions assez compliquées (1). Notre raisonnement impliquant des hypothèses un peu hasardées sur le mécanisme des transformations intermédiaires intervenues, nous nous sommes proposé de le justifier en réalisant la synthèse de l'hydrocarbure par une méthode sans ambiguïté. A cet effet, nous avons choisi d'opérer par phénylation d'une méso-anthraquinone dans laquelle les phényles des cycles latéraux étaient déjà en place, en l'espèce la diphényl-1.2 anthraquinone-9.10, X, non encore décrite. La méthode qui nous a paru convenir le mieux pour préparer cette anthraquinone, a consisté en la conden-

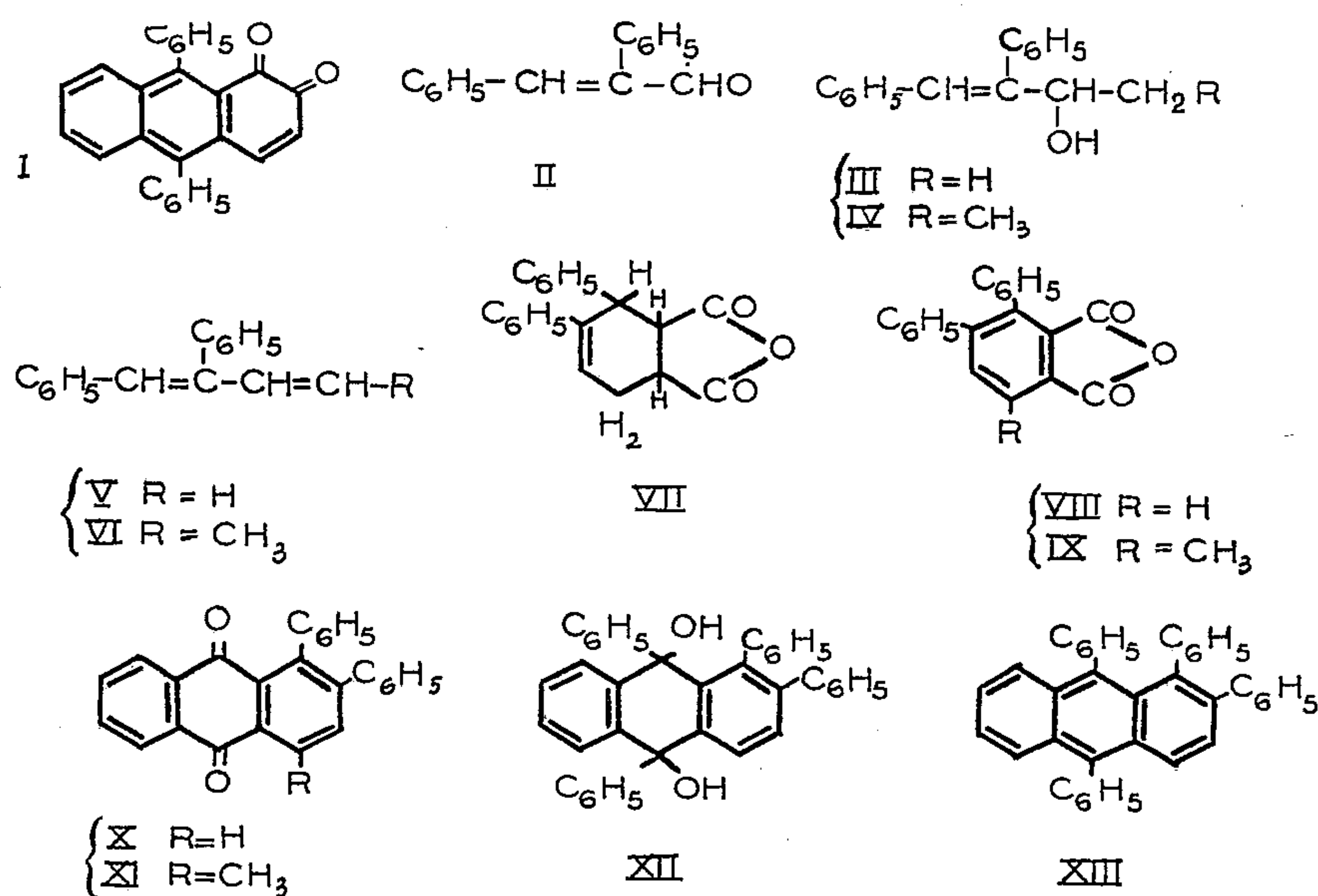
(7) O. Wallach, *Liebigs Ann.*, 389, 1912, p. 191.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

(1) A. Étienne et J. Weill-Raynal. *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 301.

sation diénique du diphényl-1.2 butadiène-1.3, V, non encore préparé, sur la naphtoquinone-1.4.

H. Burton ([2]) avait déjà tenté de préparer ce diphényl-butadiène à partir de l'aldéhyde α-phénylcinnamique, II; en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium, il pensait obtenir le diphényl-1.2 hydroxy-3 butène-1, III, lequel aurait dû fournir, par déshydratation, le diphényl-1.2 butadiène-1.3, V. Cependant l'auteur indique qu'il n'a pu réaliser la première condensation, l'aldéhyde α-phénylcinnamique restant inattaqué. Par contre, il signale que l'iodure d'éthylmagnésium a donné, avec ce même aldéhyde, l'homologue supérieur, le diphényl-1.2 hydroxy-3 pentène-1, IV, qui se déshydrate spontanément par chauffage en l'homologue du diphényl-1.2 butadiène-1.3, le diphényl-1.2 pentadiène-1.3, VI.



Ce manque de réactivité de l'iodure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde α-phénylcinnamique nous a paru inexplicable; nous avons repris cette étude en effectuant la préparation du réactif de Grignard et sa condensation sur l'aldéhyde, II, en atmosphère d'azote, de manière à éviter toute oxydation par l'air au cours de la réaction de durée assez longue (une quinzaine d'heures). Dans ces conditions, nous avons constaté que l'aldéhyde, II, réagit complètement et nous avons obtenu, après hydrolyse, une huile incristallisable constituée en majeure partie par le carbinol, III. En effet, la distillation sous vide de cette huile en présence d'hydroquinone, dont les propriétés antioxygène et

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 748.

antipolymérisante sont bien connues, nous a donné par déshydratation le diphényl-1.2 butadiène-1.3, V, $C_{16}H_{14}$, F_{inst} 45°, $É_{1,5}$ 134°.

Ce butadiène donne très facilement les réactions d'addition diénique : ainsi, avec l'anhydride maléique, un des philodiènes les plus réactifs, il fournit, à la température ambiante, en présence de très peu de chloroforme, l'anhydride diphényl-3.4 tétrahydro-1.2.3.6 phtalique-1.2, VII, $C_{20}H_{16}O_3$, F_{inst} 155°, qui peut être déshydrogéné par le soufre à 250° en l'anhydride diphényl-3.4 phtalique-1.2, $C_{20}H_{12}O_3$, F_{inst} 156-157°, VIII. Ces deux anhydrides n'avaient pas encore été décrits. Avec la naphtoquinone-1.4, le butadiène, V, ne réagit pas, ou très lentement, à froid, mais par contre, au reflux du nitrobenzène, il se condense avec déshydrogénation simultanée de l'adduct, en la diphényl-1.2 anthraquinone-9.10, $C_{26}H_{16}O_2$, F_{inst} 232°, X.

Le phényllithium réagit sur cette anthraquinone pour donner le tétraphényl-1.2.9.10 dihydroxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène, $C_{38}H_{28}O_2$, F_{inst} 172°-173°, XII, qui peut être réduit par l'iodure de potassium acétique en tétraphényl-1.2.9.10 anthracène, XIII, identique à l'hydrocarbure préparé à partir de la diphényl-9.10 anthraquinone-1.2, I. Ce résultat permet de fixer, sans aucun doute, les positions des phényles de ce dernier en 1.2.9.10 et justifie le mécanisme des réactions décrites antérieurement ([1]).

Cet hydrocarbure, jaune très pâle, a les propriétés suivantes. Très peu fluorescent en solution, il possède cependant le spectre d'absorption ultraviolet caractéristique des anthracènes, et par irradiation prolongée (2 h) d'une solution diluée dans le sulfure de carbone (1/1000), il donne un photooxyde, cristallisable dans l'acétate d'éthyle, F_{inst} 235°, qui se décompose à partir de 180° en restituant 75 % de l'oxygène fixé. Ce dernier résultat s'accorde avec celui signalé par Ch. Dufraisse et L. Velluz, dans l'étude du tétraphényl-1.4.9.10 anthracène ([3]), d'après lequel les phényles fixés sur les benzos de l'enchaînement anthracénique n'ont pas d'influence labilisante particulière vis-à-vis de l'oxygène des photooxydes.

Enfin, nous avons établi que le diphényl-1.2 pentadiène-1.3, VI, qui réagit sur l'anhydride maléique au reflux du nitrobenzène, ainsi que l'ont signalé E. Bergmann, L. Haskelberg et F. Bergmann, ([4]) pour donner l'anhydride diphényl-3.4 méthyl-6 phtalique-1.2, IX, fournit dans des conditions analogues, avec la napthoquinone-1.4, la diphényl-1.2 méthyl-4 anthraquinone-9.10, XI, $C_{27}H_{18}O_2$, F_{inst} 214°, par addition diénique et déshydrogénation simultanée de l'adduct formé.

([3]) *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 790.

([4]) *J. Org. Chem.*, 7, 1942. p. 303.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des mélanges boehmite-hydrargillite*. Note de M. **Charles Legrand**, Mme **Léa Tertian** et M. **Robert Tertian**, transmise par M. Louis de Broglie.

Les méthodes de diffraction de rayons X par réflexion et par transmission conduisent aux mêmes résultats, et leur sensibilité dépend du domaine de concentration. L'influence des dimensions des cristallites est nette quoique assez faible.

L'étude des phases solides comportant plusieurs constituants relève de la diffraction des rayons X lorsque les méthodes chimiques sont mises en échec. Dans le cas des mélanges boehmite, $Al_2O_3\,1\,H_2O$-hydrargillite $Al_2O_3\,3H_2O$, en particulier dans les bauxites, le dosage de l'eau en présence d'oxydes hydratés ne permet pas une estimation précise des deux constituants.

Nous avons exécuté les diagrammes étalons nécessaires au dosage radiocristallographique en comparant deux méthodes expérimentales. D'autre part, nous avons examiné l'influence des dimensions des cristallites. Les clichés Debye et Scherrer ont été obtenus :

1° En utilisant une méthode de diffraction par réflexion avec une chambre en retour à incidence variable (1). Les diagrammes ont été effectués avec un angle d'incidence $\alpha = 20°$ et la radiation $CuK\alpha$. Les raies comparées correspondaient à $d = 2{,}34$ Å pour la boehmite et $d = 2{,}37$ Å pour l'hydrargillite. Les intensités relatives de ces raies convenaient à de bonnes mesures pour des concentrations de boehmite dans l'hydrargillite variant de 5 à 30 %.

2° Une autre série de diagrammes a été obtenue en opérant par transmission en utilisant des couches plan-parallèles d'environ 1 cm² de surface et d'épaisseur 0,3 mm; un système de balayage permettait d'intéresser une grande partie de la surface à la diffraction. Dans ce cas, les raies considérées correspondaient à $d = 6{,}1$ Å pour la boehmite et $d = 4{,}85$ Å pour l'hydrargillite. Ces raies possédant des intensités sensiblement égales pour des mélanges à 50 % de chacun des constituants, les mesures les plus précises concernent les mélanges dont la composition varie entre 20 et 80 %. Les mélanges ont été réalisés avec une même espèce de boehmite dont le grain moyen était de l'ordre de 1 μ mais avec trois sortes d'hydrargillite dont les grosseurs de grains se répartissaient autour des valeurs moyennes : 1 μ, 5 μ et 25 μ.

Pour les mélanges à faible teneur en boehmite, examinés par réflexion on a représenté (*fig.* 1) les variations du rapport :

$$\frac{\text{intensité de la raie de boehmite}}{\text{intensité de la raie d'hydrargillite}}$$

en fonction de la teneur en boehmite du mélange.

(1) Ch. Legrand, *Bulletin Soc. Min. et Cr.*, 74, 1951, p. 20.

Les courbes ont une allure à peu près parabolique. Pour les mélanges étudiés par transmission, cette représentation ne peut convenir; les branches infinies vers lesquelles on tend quand les concentrations dépassent 50 % sont éliminées si l'on considère le rapport $\mathcal{J}_B/(\mathcal{J}_B + \mathcal{J}_H)$.

Sur la figure 2, la droite qui passe par l'origine correspond aux mélanges de type parfait; les points relatifs aux hydrargillites les plus grossiéres en sont

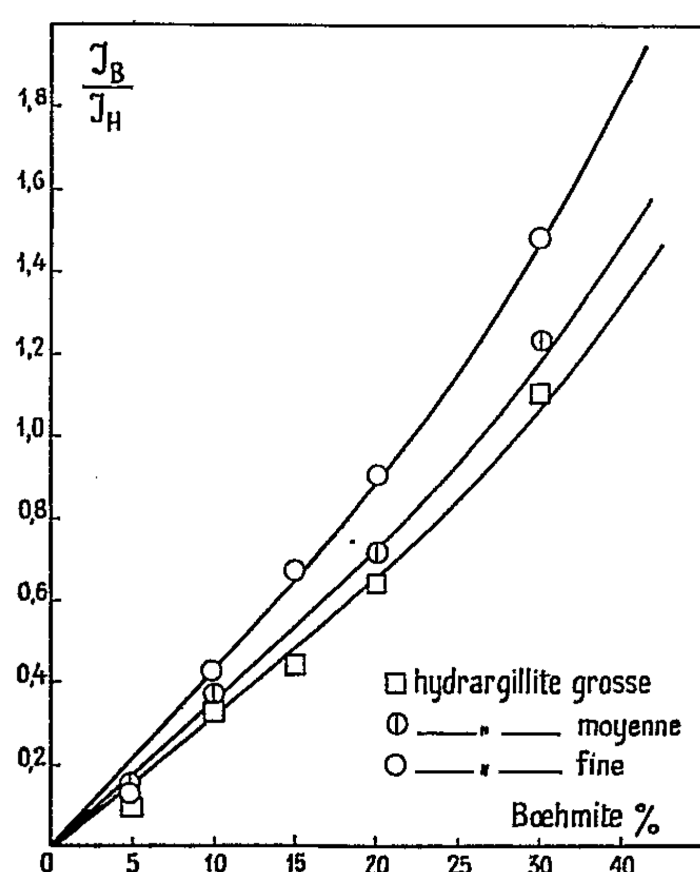


Fig. 1.

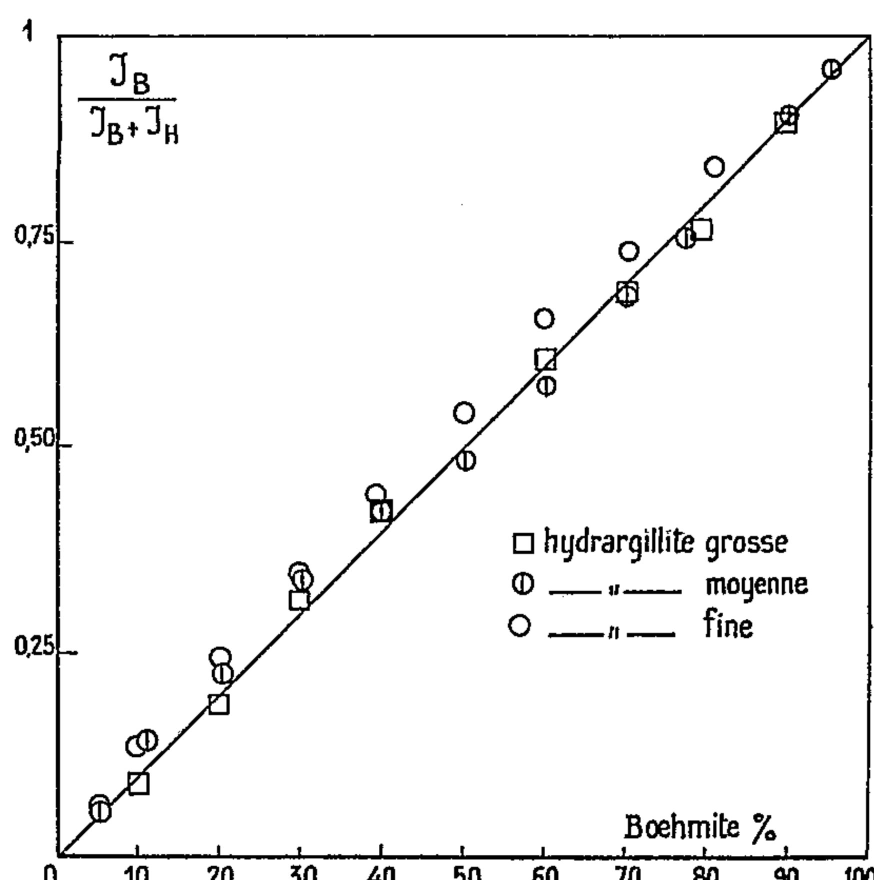


Fig. 2.

très voisines mais pour l'hydrargillite fine ils sont nettement au-dessus de la droite. Sur la figure 1, la courbe relative à l'hydrargillite fine est également au-dessus des deux courbes. Certaines conclusions peuvent être tirées de cette étude.

1° Les deux méthodes employées paraissent d'égale valeur; pour une détermination précise dans un certain domaine de concentrations, il faut choisir celle qui fournit le groupe de raies présentant des intensités de même ordre de grandeur;

2° les méthodes permettent d'enregistrer l'intensité diffractée par un volume suffisant du mélange pour éliminer les erreurs dues aux hétérogénéités possibles;

3. Il est possible de détecter de petites quantités de l'un des constituants dans l'autre (1 %). Avec des raies judicieusement choisies, cette limite pourrait encore être abaissée. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par l'un de nous (2) avec les mélanges rutile-anatase et, par Rooksby (3) pour CaOMgO.

(2) Ch. Legrand, *J. Rech. Bellevue*, n° 19, 1952, p. 181.

(3) *Analyst.*, 70, 1945, p. 166.

Quand l'absorption propre de chacun des constituants est très voisine, la sensibilité est très bonne; en effet, dans ce cas l'absorption différentielle dont Brentano ([4]) a souligné l'importance, ne joue aucun rôle. Ce facteur n'est, pourtant, pas toujours prépondérant; par exemple nous avons montré ([5]) que la sensibilité de la méthode radiocristallographique était assez mauvaise pour des mélanges calcite-PO_4Ca_3 ou calcite-silice, où le rôle important revenait à l'extinction primaire. Pour les alumines étudiées, aucun de ces facteurs n'explique la diminution relative de l'intensité diffractée par l'hydrargillite quand son grain devient plus fin.

4. Il semble en général, difficile d'étudier au moyen d'une seule méthode les intensités diffractées par les mélanges dans toute l'étendue des concentrations : le raccord des résultats est une opération délicate. L'influence de chaque facteur devra être observée séparément et de nombreux résultats expérimentaux devront être réunis pour permettre de dégager quelques règles relatives aux intensités diffractées par les mélanges pulvérulents.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude et interprétation de la diffusion des rayons* X *aux petits angles par la cellulose.* Note (*) de M. **Gérard Fournet** et Mme **Paulette Antzenberger**, transmise par M. Charles Mauguin.

L'intensité en valeur absolue du rayonnement X diffusé aux petits angles par la ramie peut s'expliquer en admettant l'existence de zones mieux ordonnées, allongées dans le sens de la fibre et dont le diamètre, dans un plan perpendiculaire est de l'ordre de 50 Å. Le volume occupé par ces « zones » peut être compris entre 1 et 25 % du volume total.

Au moyen d'un appareil précédemment décrit ([1]) nous avons étudié l'intensité du rayonnement diffusé dans le plan équatorial par des fibres de ramie naturelle sèche et mouillée. Les angles explorés correspondent à des distances de Bragg comprises entre 300 et 0,85 Å. Nous avons déterminé les intensités en valeur absolue en comparant l'intensité aux grands angles (toutes corrections faites) avec la somme des carrés des facteurs de structure atomique relative à un groupe $C_6H_{10}O_5$.

Dans le cadre de cette Note, nous traiterons uniquement la diffusion aux petits angles. Les courbes 1 et 2 sont respectivement relatives à la ramie sèche et à la ramie mouillée; les intensités rapportées à un groupe $C_6H_{10}O_5$ sont en unités électrons. L'absorption de l'eau provoque un accroissement de l'intensité diffusée (d'environ 3 fois pour une distance de Bragg équivalente de 200 Å)

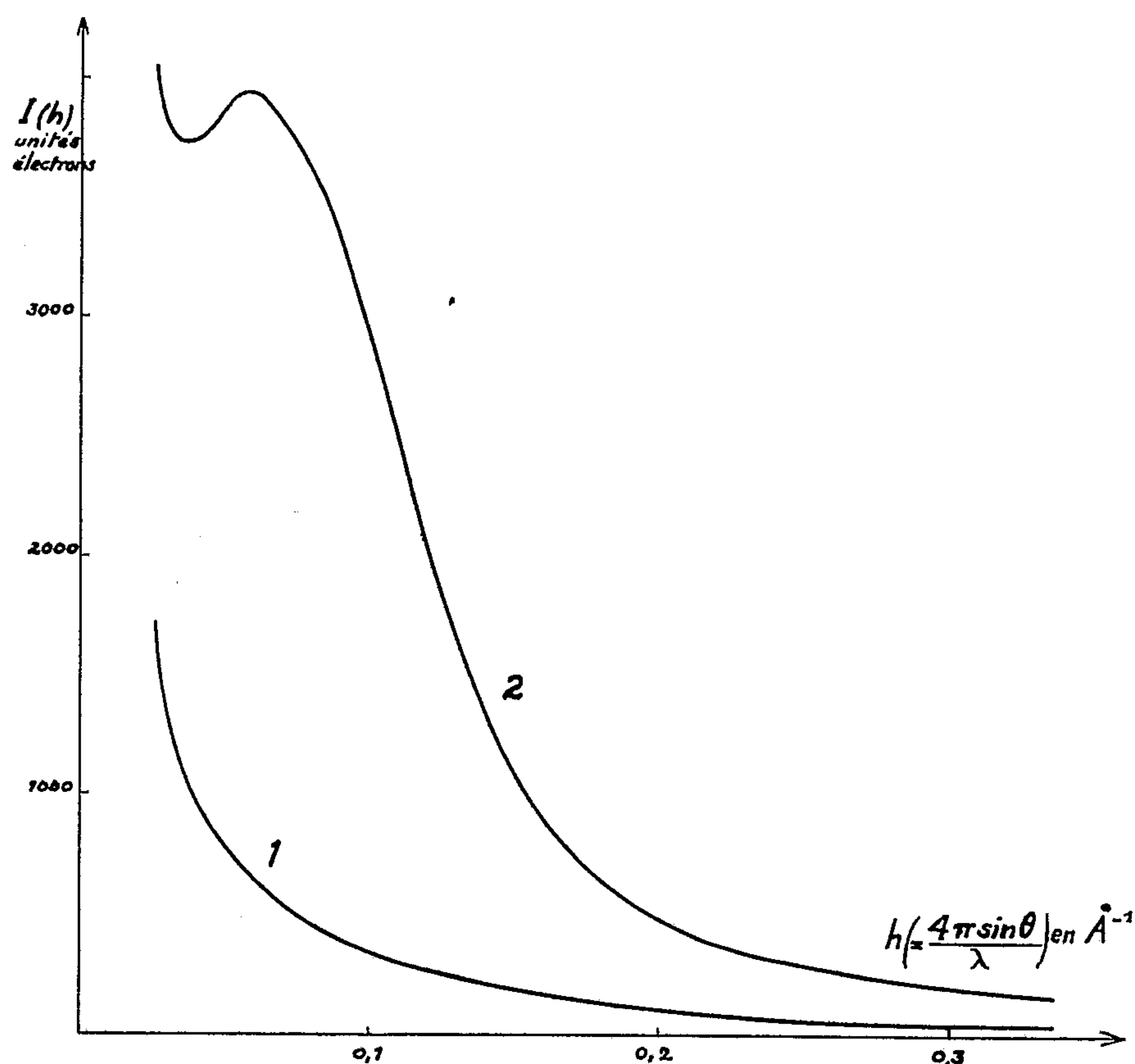
([4]) Brentano, *J. Appl. Phys.*, 20, 1949, p. 1215.

([5]) Ch. Legrand, J. Barraud et P. Cartier, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2624.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

([1]) G. Fournet, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 74, 1951, p. 37.

et modifie la forme de la courbe de diffusion (apparition d'une très faible bosse vers 100 Å). Signalons que récemment ([2]) une forme de courbe analogue à été signalée pour différentes celluloses artificielles mouillées.



Il est difficile de donner des renseignements précis sur la structure de la ramie. La forme de la courbe obtenue pour la cellulose sèche suggère l'idée de l'existence de « particules » éloignées. On peut préciser cette idée et supposer que ces « particules » sont, soit des trous, soit des zones de densité électronique plus ou moins forte que le reste de la substance, c'est-à-dire des zones plus ou moins bien ordonnées. La connaissance des valeurs absolues de l'intensité et de la densité massique ([3]) de la ramie permet de calculer des ordres de grandeur quand on suppose que les particules, allongées le long de l'axe moyen de fibre, ont une longueur de l'ordre de 1 000 Å : les trous occuperaient une fraction de l'ordre de 5.10^{-4} du volume total; l'autre hypothèse

---

([2]) D. Heikens, P. H. Hermans et A. Weidenger, *Nature*, 170, 1952, p. 369.

([3]) P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of cellulose fibres* (*Elsevier*, 1949, p. 192 et 265).

implique l'existence de « particules » mieux ordonnées au sein d'une « pâte » cellulosique : la fraction de volume occupée par ces particules varierait de 1 à 10 % suivant les valeurs choisies pour la différence de densité massique entre « particules » et pâte. Une troisième hypothèse où les « particules » ne possèdent plus de frontière nette avec la pâte conduit à une valeur de l'ordre de 25 % pour la fraction de volume occupée par les particules; le diamètre de ces particules serait d'environ 50 Å.

L'accroissement d'intensité dû à l'humidification provient d'une augmentation des hétérogénéités de densité électronique. Si l'on suppose que les trous considérés dans la première hypothèse se sont remplis d'eau, la courbe 2 s'obtiendrait en divisant par un facteur 7 les ordonnées de la courbe 1 : l'existence de trous n'explique donc pas l'accroissement d'intensité observé expérimentalement. Les seconde et troisième hypothèses permettent par contre un accord avec les faits expérimentaux : la densité électronique des régions bien ordonnées ne peut que rester la même ou croître faiblement tandis que la densité des zones moins bien ordonnées diminue, ces zones ayant gonflé au contact de la vapeur d'eau. La légère bosse indique alors qu'il existe probablement un ordre à petite distance entre les zones bien ordonnées.

L'étude de la diffusion des rayons X ne peut fournir que des données limitées et fragmentaires mais qui peuvent être précises quand on connaît les intensités en valeur absolue. Nous croyons que c'est l'étude de la diffusion *aux petits angles* qui est susceptible d'apporter le maximum de renseignements sur la structure de la cellulose à une échelle de 100 Å. La méthode de mesure de l' « indice de cristallinité » ([3]), qu'il semble difficile de justifier théoriquement, peut conduire par ailleurs à des résultats d'interprétation délicate : c'est ainsi qu'en appliquant cette méthode à l'argon soit gazeux, soit liquide, au voisinage de la pression d'ébullition à 150° K, nous avons trouvé respectivement 32 % et 62 % de parties cristallines.

Nos résultats complets paraîtront dans un autre Recueil.

GÉOLOGIE. — *Quelques caractères de la sédimentation du Jurassique supérieur de l'Est de la France, déduits de représentations graphiques.* Note (*) de M. **Maurice Dreyfuss**, transmise par M. Pierre Pruvost.

J'ai décrit dans une Note précédente ([1]) un procédé graphique destiné à éclairer certains aspects de la sédimentation. Mon but initial était d'étudier le Jurassique supérieur du Jura franc-comtois; mais il n'était pas possible de faire abstraction du vaste bassin maritime dont faisait partie la Franche-Comté à cette époque. Aussi ai-je réalisé, en grande partie à l'aide des

(*) Séance du 19 janvier 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 307.

descriptions publiées, une quarantaine de diagrammes concernant l'Est de la France (Est du bassin de Paris, Bourgogne, Mâconnais, Alsace, Jura) le Jura helvétique et la Souabe.

Leur examen montre qu'au cours de cette période aucun soulèvement n'est intervenu dans la région immergée, sauf peut-être très localement au Bononien supérieur ([2]). La subsidence constitue donc un phénomène progressif; elle n'en est pas pour autant régulière et continue, et plusieurs traits fondamentaux de la sédimentation semblent résulter de ses variations.

Le Callovien est peu puissant dans le Sud du bassin de Paris, la Bourgogne, la Souabe et une grande partie du Jura; ses dépôts (dalle nacrée, oolithes ferrugineuses, marnes à Pholadomyes) témoignent d'une mer peu profonde, 15 à 30 m paraissant des chiffres raisonnables; au cours de l'étage, la subsidence est donc très réduite dans ces régions, de l'ordre de 5 à 10 m par zone au maximum. Dans l'Est du bassin de Paris, au contraire, succèdent au minerai de Poix ou à la dalle oolithique des dépôts argileux ou marneux puissants de plus de 80 m, formés dans des eaux profondes de 30 à 50 m; ce qui implique pour le Callovien moyen et supérieur une subsidence totale d'au moins 100 m, dont 15 à 20 m, assez brusquement, à la limite des zones à *macrocephalus* et à *anceps*.

De semblables conditions continuent au Divésien : une région pratiquement sans subsidence s'étend du plateau de Langres au Nivernais et au Mâconnais; une autre encore va de la Souabe au Haut-Jura et au Jura méridional. Entre ces deux secteurs s'étend, de la Haute-Alsace à la bordure orientale de la Bresse, une bande caractérisée par une subsidence brusque de 20 à 30 m vers la fin de la zone à *athleta*, puis plus lente pendant le dépôt des marnes à *renggeri*, dont la puissance atteint environ 80 m vers Montbéliard.

Le Callovien et le Divésien ne correspondent donc pas, malgré les apparences, à des périodes de régression; pendant ces étages, on peut distinguer deux types de régions :

a. les unes sont *stables*, et se comportent comme des hauts-fonds, où la « surface d'équilibre » ([3]) coïncide en moyenne avec le fond de la mer. L'eau y est fort agitée ([4]); balayages du fond, remaniements, oolithes ferrugineuses ne sont pas sans rappeler les conditions régnant actuellement dans la Manche et une partie de la mer du Nord ([5]);

([2]) Par exemple, dans le Boulonnais, sous réserve de l'exactitude de mes déterminations bathymétriques.

([3]) *Loc. cit.*

([4]) *Cf.* M. Dreyfuss, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1951, p. 98-100.

([5]) J. Bourcart, *in* Géol. des terrains récents de l'Ouest de l'Europe, *Soc. Belge de Géol.*, 1947, p. 14-43; Pratje, *N. Jahrb. f. Min. Centralb.*, 1930, p. 289.

b. les autres sont le siège de *déformations* qui se produisent *vers le bas*; ces mouvements commencent par une brusque subsidence, pouvant atteindre 20 à 30 m, et se poursuivent ensuite plus lentement, à raison de 100 m par zone environ au maximum. La brusque subsidence initiale a pour conséquence une sédimentation régulière.

Au cours de l'Argovien, tous les graphiques témoignent d'une subsidence plus ou moins considérable :

a. dans les régions qui étaient stables au cours du Divésien, la subsidence, toujours supérieure à 50 m, dépasse souvent 100 m et atteint même 250 m dans le Jura suisse. C'est le domaine des faciès argoviens, marnes à spongiaires et calcaires hydrauliques;

b. dans les autres secteurs, une diminution de la subsidence (30 m au maximum par zone) marque la fin du Divésien, et parfois le début de l'Argovien ([6]) : les dépôts correspondants sont les « couches à chailles » des auteurs. Puis la subsidence reprend, à une vitesse, en général, inférieure à 50 m par zone (exceptionnellement : plus de 100 m en certains points de la Meuse).

Tout se passe comme si la diminution de profondeur de la mer par remblaiement ([7]) et la reprise d'une subsidence *modérée* constituaient conjointement des conditions indispensables à l'installation, puis au développement des récifs de coraux. L'analyse des termes supérieurs du Jurassique, que nous ne décrirons pas ici, confirme cette opinion.

Les récifs ne constituent donc pas, comme on l'admet souvent, la preuve du soulèvement d'une région : ce qui est, d'ailleurs en accord avec les observations sur les coraux actuels. Il en résulte que l'émersion des Vosges et de la Forêt Noire est probablement plus tardive que l'Argovien ([8]) : une suite de récifs, prolongeant ceux du Jura et se poursuivant jusqu'en Lorraine, constituerait une barrière faunique suffisante pour expliquer les différences entre les faunes françaises et celles de la Souabe dans les étages plus récents ([9]).

Les exemples ci-dessus montrent quels genres de problèmes peuvent être abordés grâce aux méthodes graphiques; l'emploi simultané de plusieurs méthodes restant nécessaire pour obtenir des résultats plus complets dans l'analyse des formations sédimentaires.

([6]) M. Dreyfuss, *Bull. Soc. Hist. Nat. du Doubs*, n° 54, 1950, p. 33-42.

([7]) *Cf.* M. Dreyfuss, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 1, 1951, p. 511-530.

([8]) M. Gignoux, *Géologie stratigraphique*, 1936, p. 355.

([9]) *Voir* un exemple analogue *in* M. Dreyfuss, *Bull. Soc. Hist. Nat. du Doubs*, n° 54, 1950, p. 5.

GÉOLOGIE. — *Observations préliminaires sur la constitution géologique de la bordure orientale de la cuvette tchadienne.* Note de M. **Jacques Gsell**, transmise par M. Pierre Pruvost.

J'ai entrepris l'étude de la zone orientale du bassin du Tchad, encore très peu connue et difficilement accessible; elle s'étend des confins du Tibesti, au Nord, jusqu'à la dorsale cristalline de l'Oubangui, au Sud. Le socle cristallin y est recouvert par des séries de grès (primaires, secondaires, tertiaires), d'autant plus difficiles à distinguer que les points fossilifères y sont rares et très éloignés les uns des autres :

a. Gothlandien marin de la série des Tassilis à *Harlania*, au Borkou, Erdi Ma, Ennedi (Fritel, 1925; Dalloni, 1934);

b. Carbonifère inférieur ou Continental post-tassilien à Lycopodiales, à Défirou (Corsin, 1934) et au Djebel Ouenat (Menchikoff, 1926);

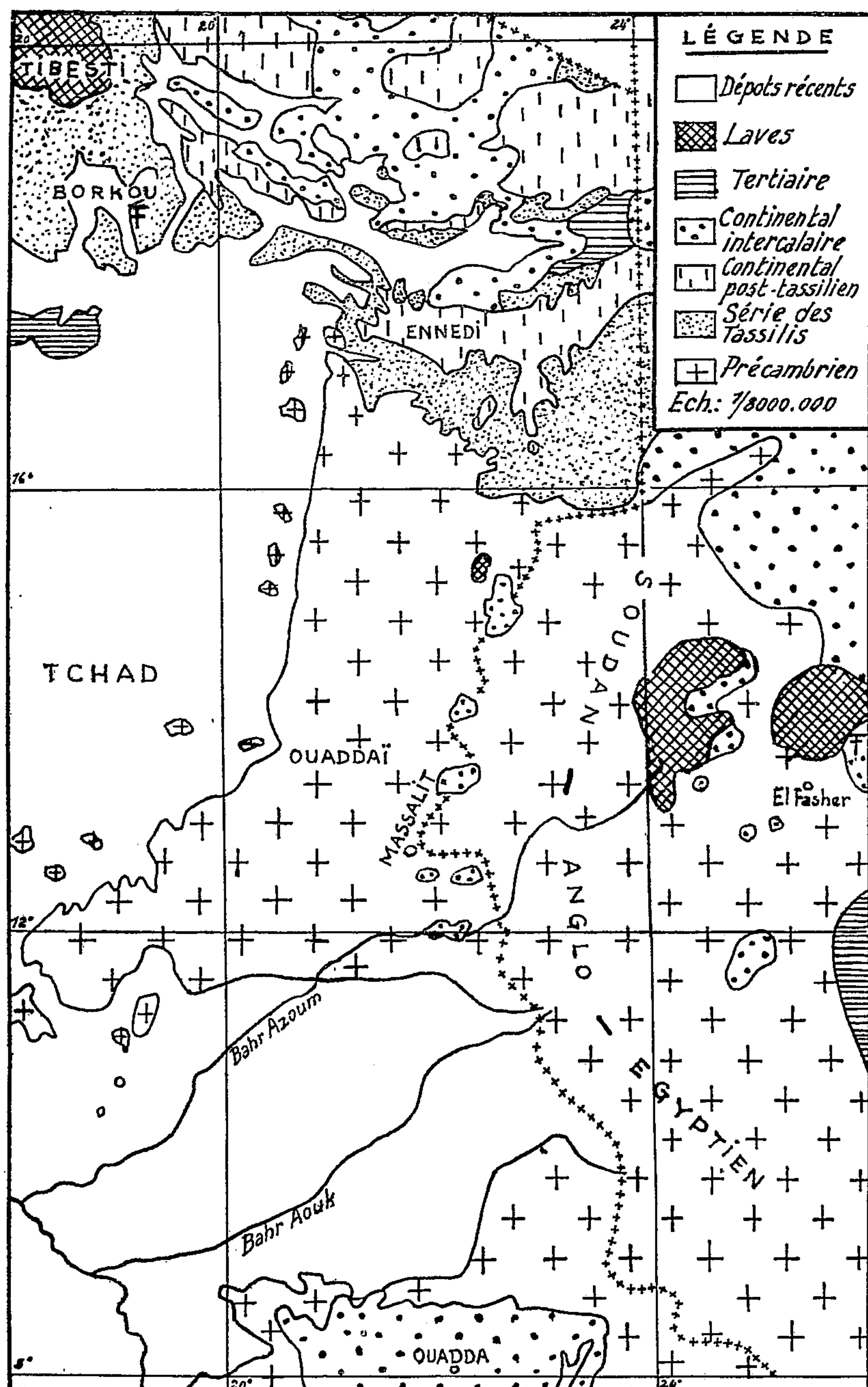
c. Continental intercalaire à *Weichselia*, au Nord (Tibesti, Ennedi) et à l'Est (El Fasher, Edwards, 1926).

Dans l'Ouaddaï, j'ai observé (1951, 1952), des lambeaux de grès non fossilifères, dits grès du Massalit, pouvant atteindre 100 m d'épaisseur, dont la nature et l'âge ont un intérêt scientifique et économique (recherche du diamant).

a. Position des grès. — Les lambeaux de grès ne dominent pas le paysage. Ils occupent les creux d'une topographie ancienne qui a souvent été remise à jour par l'érosion. Je les ai observés, en particulier, à mi-pente du versant oriental des quartzites de l'Hadjer Gourgnes. Les points élevés sont constitués par les roches du socle qui émergent sous forme d'inselbergs. C'est la position topographique ordinaire des grès de Nubie et jamais celle du Primaire.

b. Origine des grès. — Ces grès sont généralement tendres et kaolineux, avec conglomérat de base et lits d'argilites intercalés, que l'on retrouve identiques en Oubangui oriental dans le plateau gréseux de Mouka-Ouadda-N'Délé. J'ai étudié ces matériaux, ainsi que les grès primaires et les grès de Ouadda-N'Délé, conservés dans les collections du laboratoire de Géologie du Muséum d'Histoire Naturelle. *Seuls*, les grès du Massalit, ceux de N'Délé et ceux du Continental intercalaire sont presque entièrement formés de grains éoliens, dépolis et mats. Au Musée du Congo Belge de Tervueren, grâce à nos confrères belges, MM. J. Cahen et L. Lepersonne, j'ai pu comparer les grès du Massalit et de N'Délé avec eux du Karroo du Congo Belge. Nous avons constaté qu'il faut renoncer à toute idée de rapprochement.

c. Conclusion. — La cuvette du Tchad constitue une unité complètement indépendante de celle du Congo Belge. Leur situation topographique,



leur constitution lithologique et leur origine surtout éolienne, font des grès du Massalit et de N'Délé des témoins avancés d'une même formation, le Continental intercalaire, si étendu au Soudan-Anglo-Egyptien.

PÉTROGRAPHIE. — *Trois nouveaux affleurements de syénites à néphéline et eudialyte au Nord-Ouest de l'Adrar des Iforas (Sahara soudanais).* Note de M. **Roman Karpoff**, présentée par M. Charles Jacob.

Trois affleurements bien groupés de syénites à néphéline, accompagnées en un endroit par des phonolites, existent au Nord-Ouest de l'Adrar des Iforas où je les ai découverts en novembre 1942. Ce sont, à l'Est, la partie méridionale de l'Adrar Tidjerazrazzé (9 km², puis, à 25 km vers l'Ouest, les rochers du Tirkine (3 km²) et, au Sud-Ouest, l'Adrar Tadhak (120 km²). Ainsi disposées aux sommets d'un triangle, ces syénites sont séparées par une couverture plus récente de grès et d'argiles à ossements de Reptiles datant sans doute du Crétacé inférieur, par des marnes, des calcaires lacustres et du reg; elles recoupent des bancs très plissés de schistes et de quartzites pharusiens ([1]) en bordure de l'Adrar Tadhak. Leur âge, imprécis, pourrait être antécambrien ou paléozoïque d'après le degré avancé de l'érosion antérieure au Crétacé, et qui a mis à jour un faciès porphyroïde dans l'Adrar Tadhak et le Tirkine, affleurements où apparaît, d'autre part, une orientation arquée très nette, sans écrasement, des tablettes de feldspaths.

L'intérêt de ces gisements réside non seulement dans leur pétrographie, mais aussi dans leur situation, près du centre d'une ellipse presque circulaire qui comprend tous les autres affleurements de syénites à néphéline connus dans cette partie de l'Afrique : Bou Agrao récemment étudié par Mme E. Jérémine ([2]), Rio de Oro ([3]), îles de Los ([4]), Gold Coast ([5]), Ouadaï ([6]) et Tibesti ([7]). C'est donc un jalon intermédiaire que celui qui va être décrit.

Les syénites à néphéline du Tadhak et du Tirkine sont très semblables. La roche est toujours une foyaïte, leucocrate, avec quantités variables d'albite ou d'oligoclase, de microcline ou d'orthose réunis en perthites aplaties; la néphéline est incolore, grise, verdâtre ou orangée et reste en creux sur les surfaces exposées aux intempéries; on trouve en faibles quantités la cancrinite, un minéral isotrope qui peut être l'analcime, la calcite et l'apatite. Les minéraux colorés sont l'augite assez rare, l'ægyrine très belle, une série d'amphiboles sodiques (hastingsite, barkévicite, arfvedsonite), la biotite, le sphène en tablettes atteignant 1 cm de côté, la magné-

([1]) R. Karpoff, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 640.
([2]) *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 74, 1949, p. 119-147.
([3]) Quiroga, *Ann. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 18, 1889.
([4]) A. Lacroix, *Comptes rendus*, 142, 1906, p. 681.
([5]) N. R. Junner et H. F. Harwood, *G. C. Geol. Surv.*, n° 4, 1928.
([6]) M. E. Denaeyer, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1197.
([7]) M. Dalloni, *Mém. Acad. Sc.*, 61, 1934.

tite ou titanomagnétite, enfin la sodalite bleue très rare (Tirkine). On trouve de belles pegmatites où la néphéline atteint 11 cm de côté, des boules de néphéline palmée d'un caractère particulier (Nord du Tadhak), de nombreux filons mésocrates de microsyénite et des filons roses, très altérés, d'orthose et de muscovite remplaçant un minéral complètement disparu. Aucune lave n'a été observée.

Les foyaïtes du Sud de l'Adrar Tidjerazrazzé sont minéralogiquement beaucoup plus complexes, leurs éléments ne sont pas orientés, et elles sont entourées ou coupées par des phonolites qui, vers le Nord-Ouest, s'épanouissent dans l'Adrar In t'Finar, tandis que, vers le Sud, elles se prolongent par le culot du Tin Teborak, puis par un long affleurement sur la rive droite de l'oued In Ibrahim, enfin, par un essaim de dykes verts dans le Pharusien d'In Assadjé (7).

Les foyaïtes du Tidjerazrazzé, à côté des éléments déjà cités dans les deux autres gisements, renferment des plages d'eudialyte aux fissures de couleur pourpre, un peu de zircon, de la haüyne incolore, de rares aiguilles jaunes peut-être d'astrophyllite, et assez souvent du mésotype orangé, produit d'altération de la néphéline. Ces minéraux se retrouvent dans les pegmatites aux longs cristaux d'ægyrine verte perpendiculaires aux épontes, ou aux taches brunes d'eudialyte. Le microcline est rare, contrairement à l'orthose pigmentée.

Les phonolites sont très belles et se mélangent à des foyaïtes dans le Tin Teborak. Comme minéraux rares, on y trouve de l'eudialyte, de la haüyne, de l'astrophyllite, de la catapléite; la fluorine apparaît en petites plages; l'ænigmatite a été rencontrée. On voit donc apparaître des laves qui sont des tahitites et des tinguaïtes passant aux microfoyaïtes.

Dans l'Adrar In t'Finar la phonolite, quelquefois orbiculaire, renferme des débris anguleux de foyaïte; des rhyolites en dykes semblent être plus récentes.

Enfin, dans ses trois gisements, la foyaïte renferme des enclaves foncées de nature variée qui, au Sud-Est du Tidjerazrazzé, constituent une véritable brèche éruptive à débris de phonolite dans un ciment grenu. Il pourrait s'agir ici de la paroi d'un volcan fortement érodé, à cheminée de foyaïte, lui-même coupé par une deuxième génération de phonolites. La succession est encore plus complexe dans le neck du Tin Teborak.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur le kaolin d'origine hydrothermale de Ploëmeur (Morbihan).* Note de M. **Jean Nicolas**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Depuis les travaux de Rogers et Kerr en 1930 (1), on a généralement

(1) *U. S. Geolog. Survey Prof.*, Paper 165.

tendance, dans la littérature pétrographique, à considérer le kaolin *sensu stricto* comme un produit d'altération dû aux eaux descendantes chargées ou non de sels divers. Par contre, on attribue plus communément aux phénomènes hydrothermaux ou pneumatolytiques le pouvoir d'engendrer la nacrite ou la dickite; ces variétés appartenant au groupe du kaolin diffèrent par leurs propriétés physiques.

Dans une Note précédente ([2]), j'ai déjà mis en évidence l'existence de kaolin d'origine hydrothermale à Plémet (Côtes-du-Nord). Les présentes observations concernent les gisements de Ploëmeur (Morbihan).

Deux carrières importantes y sont actuellement exploitées. Le kaolin s'est formé aux dépens d'une granulite typique qui affleure largement au voisinage. Toutes deux sont parcourues par un réseau très dense de filonnets quartzeux se raccordant à deux filons principaux. L'un de ceux-ci orienté Nord Nord Est-Sud Sud Ouest, traverse dans le sens de la largeur le gîte situé à proximité du hameau de Kergantic. Il est en partie dégagé, mesure 10 à 15 m de largeur au pied avec une hauteur de 20 à 25 m, qui correspond à la profondeur actuelle de la carrière.

A la base de ce filon, on constate par endroits, dans le quartz même, la présence d'enclaves de granulite entièrement kaolinisée. J'ai pu dégager et ramener un bloc qui contenait une de ces enclaves. Seuls des minéraux de la granulite, le quartz et la muscovite paraissaient à première vue inaltérés.

La présence de ce filon de quartz et l'existence dans ce dernier d'enclaves kaolinisées, nous permet évidemment de tirer des conclusions intéressantes quant à la genèse même du kaolin.

Les phénomènes hydrothermaux qui présidèrent à la mise en place du filon sont ceux-là même qui, agissant localement sur le granite, déterminèrent la kaolinisation. On constate, d'ailleurs, que la teneur en kaolin de la roche décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne des filons de quartz principaux ou des apophyses qui s'en échappent.

L'étude de la paroi quartzeuse entourant les enclaves à l'aide des différentes techniques utilisées par G. Deicha ([3]), a donné les résultats suivants :

A. Essais par écrasement : aucun dégagement gazeux.

B. Observation de frottis au microscope (gross. × 2 000) : présence d'inclusions aqueuses, quelquefois alignées, quelquefois disposées sans ordre. Les libelles sont agités de mouvements browniens. Le rapport libelle/cavité permet de situer la température maximum de formation au voisinage de 150°.

([2]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1862.

([3]) *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1950, p. 57; *Bull. Soc. fr. Minéral.*, 73, 1950, p. 439 et 75, 1952, p. 237.

C. Décrépitoscopie : la décrépitation se produit au-dessus de 100°, le dégagement devient déjà très abondant au-dessus de 130°.

Le kaolin extrait de l'enclave a été étudié suivant les techniques habituelles :

L'examen au microscope polarisant du kaolin très pulvérulent, aux grossissements les plus forts, a révélé la présence de particules très fines de kaolinite. Cette finesse extrême des cristaux n'a permis aucune mesure optique précise.

Le spectre de poudre obtenu à l'aide des rayons X est caractéristique des minéraux du groupe du kaolin. La clarté de l'ensemble, la finesse et surtout le renforcement de certaines raies, pouvaient indiquer la présence de dickite, mais la courbe d'analyse thermique différentielle est celle d'une kaolinite *sensu stricto*, avec un crochet endothermique à amplitude maximum vers 550° et un pic exothermique à 1000°. La courbe de déshydratation confirme ce résultat et ne laisse subsister aucun doute : le minéral appartenant à l'enclave emprisonnée dans le quartz est bien une kaolinite typique.

Les mêmes études appliquées au kaolin du gîte donnent des résultats identiques.

Le minéral essentiel du gisement de kaolin de Ploëmeur, est donc une véritable kaolinite. Sa formation est en relation avec des venues hydrothermales d'origine profonde. La présence des enclaves kaolinisées dans le filon de quartz permet, d'ailleurs, d'éliminer l'idée de toute action possible des eaux de surface. La température de formation, semble n'avoir pas dépassé 150°, ce qui concorde avec les résultats obtenus par différents chercheurs, ces dernières années, sur l'altération des feldspaths, par voie aqueuse, au Laboratoire.

MÉTÉOROLOGIE. — *Représentation de la circulation atmosphérique générale pour une coupe aérologique méridienne à travers les deux hémisphères.* Note de M. **Valéry Mironovitch**, présentée par M. Charles Maurain.

Pour la construction de cette coupe, on a utilisé le matériel aérologique disponible jusqu'à l'année 1952 comprise en attribuant un poids considérable aux données des observations et des expéditions récentes (la liste des sources et toutes les indications bibliographiques seront publiées ultérieurement). Étant donné la grande concentration des observations de l'hémisphère austral autour du méridien 150° Est (Australie), nous avons choisi ce dernier comme axe de notre coupe. Du fait que le champ isobarique en altitude aux environs du 50e méridien Ouest ressemble à celui au voisinage du 150° Est, la coupe construite peut être considérée comme représentative pour l'Ouest Pacifique et l'Ouest Atlantique.

Les coupes pour les deux saisons (*fig.* 1 et 2) donnent la configuration dans le plan méridien des surfaces isobariques principales, la position des tropopauses et les isoplèthes du vent géostrophique zonal. Au voisinage de l'Équateur, où la formule du vent géostrophique n'est plus valable, il a fallu se contenter des observations directes du vent et des nuages.

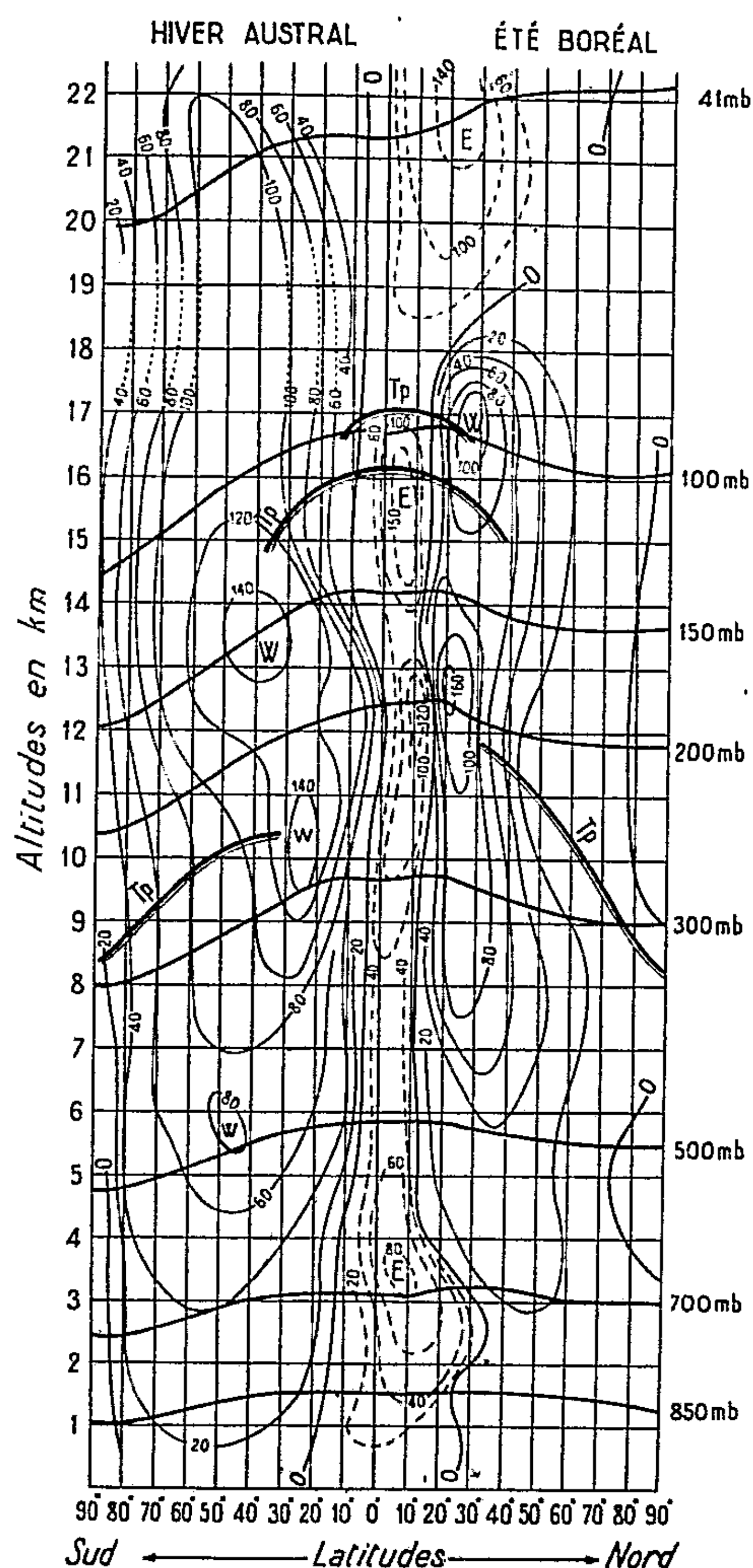


Fig. 1.

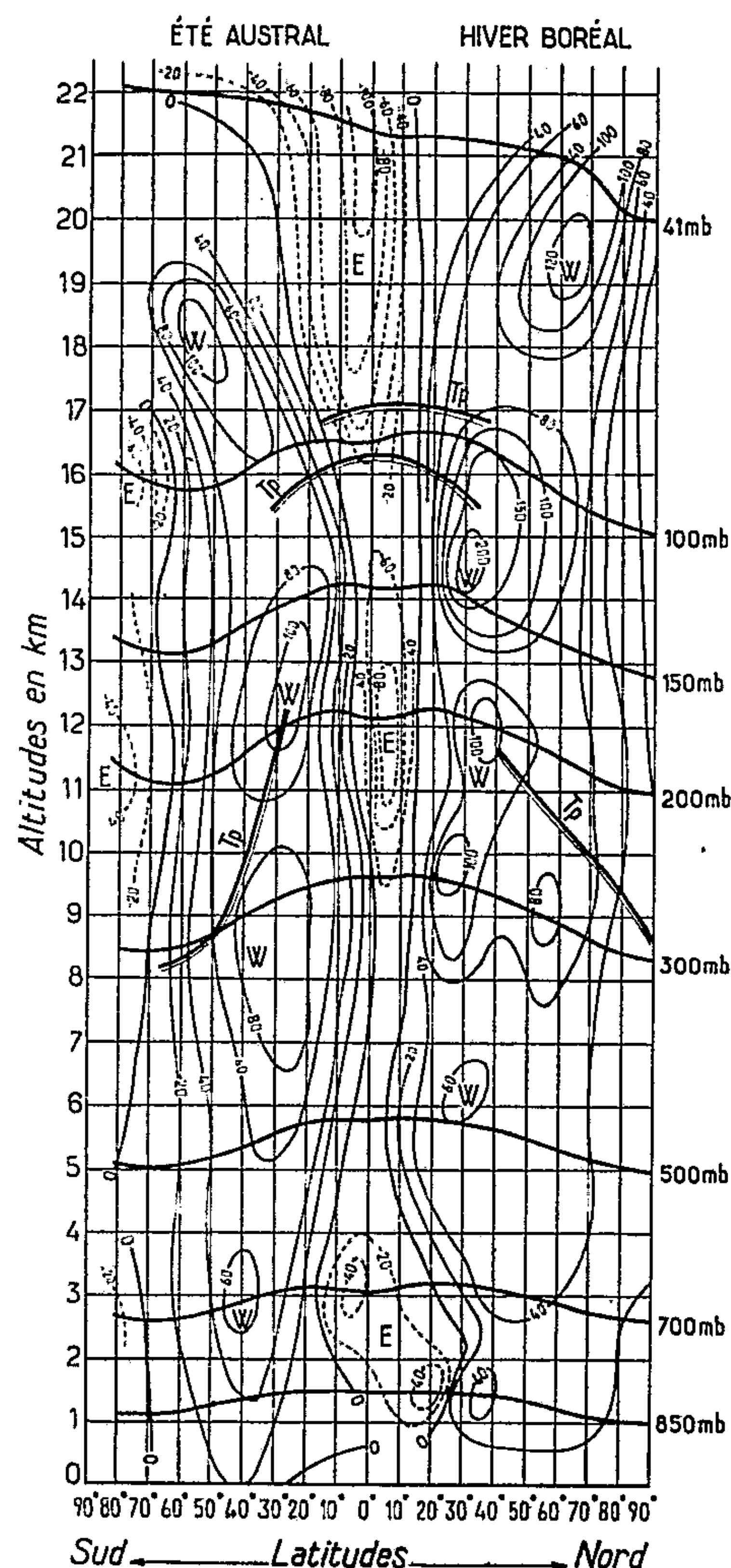


Fig. 2.

Coupe verticale le long du 15e méridien Est à travers les deux hémisphères.
Traits continus épais : traces dans le plan de coupe des surfaces isobariques principales.
Traits continus minces : isoplèthes de la composante d'Ouest du vent géostrophique en km/h.
Traits discontinus : isoplèthes de la composante d'Est du vent géostrophique en km/h.
Traits doubles : tropopause. — *Traits en pointillé :* allure probable des isoplèthes.

On notera les faits suivants :

1. La différence considérable de la structure isobarique et thermique de l'atmosphère dans les deux hémisphères, l'hémisphère Sud étant de beaucoup le plus froid des deux (différence de 10° en été, 5 à 6° en hiver).

Il en résulte une pente plus raide des surfaces isobariques dans l'hémisphère Sud où les vents sont donc beaucoup plus violents.

2. La modification profonde de la structure thermique de l'atmosphère survenant entre 18 et 21 km; l'aspect différent des surfaces isobariques de part et d'autre de cette limite le témoigne avec éloquence.

Pendant l'été boréal (*fig.* 1) au niveau de 20 km environ, le pôle Nord est l'endroit le plus chaud de l'atmosphère terrestre, alors que le pôle Sud en est le vrai pôle froid. Pendant l'hiver boréal (*fig.* 2), les conditions s'inversent. Ces conditions doivent se maintenir également au-dessus de 20 km dans toute l'ozonosphère. En effet, la cause principale du réchauffement estival de ces couches est l'absorption, par l'ozone, de la radiation du soleil qui ne se couche pas; en même temps, le pôle opposé entièrement privé des rayons solaires se refroidit continuellement.

3. La structure complexe des courants aériens zonaux. Les vents d'Ouest dominent et présentent plusieurs concentrations en forts « jets de courant » très caractéristiques. Ces « jets » d'Ouest, qui ont été également mis en évidence par les observations synoptiques et aérologiques, jouent un grand rôle dans la circulation générale et dans les processus de cyclogenèse. Nos coupes montrent que les vents d'Est forment également des « jets » qui sont localisés dans l'hémisphère estival au voisinage de l'Équateur et qui passent d'une hémisphère à l'autre avec le changement de saisons.

4. La structure feuilletée et discontinue de la tropopause. La tropopause normale (polaire) T_p subit une rupture à l'endroit du « jet » où le vent d'Ouest atteint son maximum.

Il est évident que la structure dynamique du « jet » doit être particulièrement instable, réalisant les conditions favorables pour la naissance des perturbations (théorie de Queney) et aussi présentant un endroit dangereux pour l'aviation.

Au voisinage de l'Équateur, on peut distinguer deux tropopauses T'_p et T''_p (tropicale et équatoriale), ce qui explique la structure complexe de la basse stratosphère à ces latitudes.

Ajoutons, en concluant, que vu la pénurie d'observations dans la haute atmosphère, ces coupes ne donnent qu'une solution qualitative et approchée du problème.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de l'uracile sur les chromosomes du* Vicia Faba *L.* Note (*) de Mme **Micheline Deysson**, présentée par M. René Souèges.

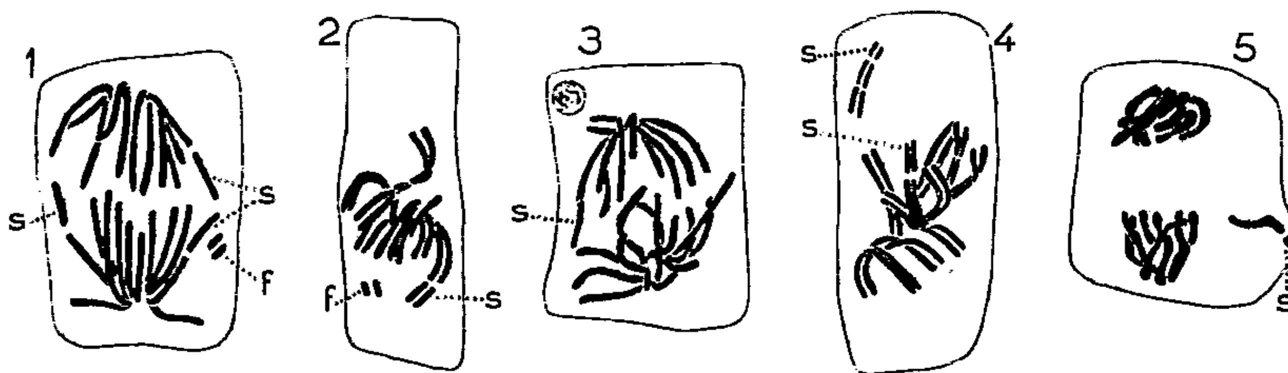
L'uracile provoque, dans les cellules des méristèmes radiculaires du *Vicia Faba* L., des fragmentations chromosomiques. L'effet observé semble moins spécifique que

(*) Séance du 19 janvier 1953.

chez l'*Allium Cepa* L, ; cependant, le phénomène le plus fréquent consiste en la formation d'une paire de fragments chromosomiques très courts qui se distinguent nettement des satellites.

Dans une Note précédente (¹) nous avons indiqué que, sous l'influence d'un traitement prolongé par l'uracile, on observe, dans de nombreuses cellules de méristèmes radiculaires de l'*Allium Cepa* L., un type de fragmentation particulier qui ne porte que sur un seul chromosome. Poursuivant l'étude de ce phénomène, et désirant notamment rechercher si cette fragmentation est vraiment spécifique d'un chromosome déterminé, nous nous sommes adressée à la Fève, dont les six paires de chromosomes ont fait récemment l'objet d'une description précise (²) et peuvent être assez facilement distinguées les unes des autres.

Nous avons donc fait germer des graines de *Vicia Faba* en atmosphère humide, puis nous les avons placées sur du liquide de Knop au demi, additionné d'uracile (0,50 %) pendant huit à dix jours, les témoins étant placés, pendant le même temps, sur une solution de Knop diluée au demi. Les méristèmes examinés après ce traitement ont montré un nombre plus ou moins élevé de cellules possédant un micronoyau surnuméraire, ainsi que des images de mitose avec un chromosome fragmenté. Une étude approfondie nous a



permis de constater ici que, si certains des micronoyaux surnuméraires proviennent de fragments de chromosomes, comme ceux que nous avons observés chez l'*Allium*, d'autres ont pour origine, soit un chromosome entier, soit une paire de chromosomes qui n'ont pas subi la migration anaphasique (*fig.* 4 et 5). Il est d'ailleurs facile de classer les micronoyaux en deux groupes d'après leur taille. Ces micronoyaux semblent incapables d'entrer à nouveau en cinèse (*fig.* 3); ils se conservent un certain temps sans subir de dégénérescence pycnotique. L'interprétation de ces expériences est rendue délicate, chez la Fève, par le fait que des micronoyaux surnuméraires ont également été observés chez les témoins. Des recherches récentes (³) ont d'ailleurs bien mis en évidence la fragilité des chromosomes du *Vicia Faba* et ont établi l'existence de fragmentations chromosomiques spontanées, favorisées par l'immersion des cellules.

L'étude de la taille des micronoyaux dans trois méristèmes traités par l'uracile et deux méristèmes témoins a fourni les résultats suivants :

(¹) M. Deysson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 650.

(²) J. H. Tjio et A. Levan, *Ann. Estac. exper. de Aula Dei*, 2, 1950, p. 21.

(³) A. Levan et T. Lotfy, *Hereditas*, 36, 1950, p. 470; B. Kihlman et A. Levan, *Hereditas*, 37, 1951, p. 382.

	Uracile.			Témoins.	
Noyaux surnuméraires très petits	29	73	135	3	8
Noyaux surnuméraires très volumineux........	4	55	34	28	42

Les micronoyaux surnuméraires de très petite taille, exceptionnels chez les témoins, sont donc, au contraire, en proportion dominante sous l'influence de l'uracile.

Dans une autre série d'expériences, nous avons placé des plantules de Fève dans une boîte de Pétri, sur une feuille de papier filtre humide et nous avons recouvert l'extrémité de leurs racines de cristaux d'uracile pendant 48 h. Une technique semblable avait été utilisée par Battaglia ([4]) pour l'étude de l'influence des acides nucléiques; d'après Battaglia, ces acides, dont les solutions saturées n'exercent aucune action, provoquent de cette façon une pycnose des noyaux dans certaines régions, probablement celles qui étaient en contact avec les cristaux, et quelques troubles mitotiques non spécifiques. Dans les mêmes conditions, nous avons observé, sous l'influence de l'uracile, des plages pycnotiques; les mitoses étaient peu nombreuses, mais les proportions des différents stades ne présentaient aucune modification par rapport aux témoins. Au cours de ces expériences, nous n'avons jamais observé de cellules à micronoyaux surnuméraires chez les témoins, tandis que, sous l'influence de l'uracile, nous avons compté, par exemple, dans un méristème 74 cellules possédant un micronoyau surnuméraire très petit et 35 cellules possédant un micronoyau surnuméraire plus gros, ainsi que plusieurs méta- et anaphases présentant des fragments chromosomiques isolés.

En conclusion, l'uracile provoque donc, dans les cellules des méristèmes radiculaires du *Vicia Faba*, comme dans celles de l'*Allium Cepa*, des fragmentations chromosomiques mais l'effet produit semble moins spécifique. Nous pouvons cependant rapporter avec certitude à l'action de l'uracile la formation d'une paire de fragments chromosomiques très courts et indiquer que ces fragments (F) se distinguent nettement des satellites (S) qui sont, chez la Fève, beaucoup plus longs (*fig.* 1 et 2).

ALGOLOGIE. — *Quelques données nouvelles concernant la paroi des planocytes d'*Hæmatococcus pluvialis *Flot.* Note de M. **Jean Motte**, présentée par M. Roger Heim.

L'enveloppe des planocytes d'*Hæmatococcus pluvialis* offre une cuticule externe, mince et réfringente, séparée du corps cellulaire par une zone épaisse traversée par de fins tractus protoplasmiques rayonnants.

C'est cette observation que relatent Hazen, Peebles et Printz. Blochmann et Elliott ajoutent, sans en donner de raison valable, que cette cuticule est cellulosique. Quant à la zone sous-jacente, elle serait pour West, Oltmanns et Fritsch, mucilagineuse ou gélatineuse.

Cependant, Wollenweber refuse d'admettre que la couche pariétale

([4]) E. Battaglia, *Caryologia*, 2, 1950, p. 325.

externe soit cellulosique. Quant à la couche interne, son indice de réfraction est voisin de celui de l'eau, mais sa constitution demeure problématique et il est impossible d'affirmer qu'il s'agit d'une zone aqueuse plutôt que d'un mucilage dilué. Par ailleurs Mevius note que les réactions de la cellulose aussi bien que celles de la pectine appliquées à la région pariétale des planocytes considérés demeurent négatives.

Ces données, incomplètes ou contradictoires, méritaient d'être revues.

1° *Couche pariétale externe.* — Elle est homogène, élastique et parfaitement perméable. L'action des solutions hypertoniques (glycérine, saccharose, chlorure de sodium, etc.) contractent et déforment le corps cellulaire, mais ne la modifient en aucune façon.

Elle n'est pas colorée par le chlorure de zinc iodé, le rouge congo, le bleu coton, le rouge de ruthénium, le bleu de méthylène, le rouge neutre. Elle n'est donc ni cellulosique, ni callosique, ni pectique.

Maintenue 1 mn dans l'eau bouillante, elle ne se dissout pas et n'apparaît pas modifiée. Par contre, elle est dissoute à froid, en 2 mn environ, par la liqueur de Labarraque. Elle est également soluble dans les acides forts : rapidement dans l'acide lactique, moins dans les acides chlorhydrique et sulfurique. Dans ce dernier sa rigidité s'atténue peu à peu, elle se déforme et flotte autour du corps cellulaire, puis s'efface. Ces caractères définissent généralement la chitine.

2° *Couche pariétale interne.* — Parfaitement transparente, elle n'est normalement apparente que par son aire dont les contours sont dessinés par les constituants cellulaires qui la limitent. Les fins tractus protoplasmiques qui la traversent se voient sur le vivant et sans coloration. On les distingue plus aisément sur des préparations fixées et colorées (vapeurs d'acide osmique, fuchsine acide+vert de méthyle). Ils sont ramifiés en direction centrifuge et s'étalent sur la face interne de la couche pariétale externe où ils figurent, par leurs extrémités plus épaisses, un réseau irrégulier.

Une série de pressions exercées sur la lamelle peut rompre ces tractus. Le corps cellulaire central, toujours suspendu à la couche pariétale externe par les conduits flagellaires plus résistants, s'arrondit alors comme s'il était libéré au sein d'un milieu liquide. La contraction de ce corps, provoquée par l'immersion dans une solution hypertonique, donne également l'impression de se produire en milieu liquide.

L'action prolongée de la solution de rouge de ruthénium qui colore en rose cette région pariétale interne s'inscrit aussi en faux contre l'idée d'une consistance solide. Au bout de quelques heures, en effet, sous l'effet du réactif, le cytoplasme commence à se désorganiser. Ses vacuoles se renflent et bourgeonnent, faisant saillie dans la couche pariétale interne, puis éclatent. Leur cavité est immédiatement comblée par la substance colorée en rose qui se comporte à la manière d'un liquide.

Le chlorure de zinc iodé et le rouge congo ne colorent pas cette région. Elle manifeste par contre une nette affinité pour le rouge de ruthénium. Mais l'examen des préparations colorées par ce réactif permet de reconnaître que les éléments colorés sont, en réalité, des microgranules très activement mobiles dans un liquide incolore. Ces granules peuvent adhérer à la couche pariétale externe. On a alors la « perlschnurartige Kette » de Wollenweber et de Mevius. Mais, contrairement à ce qu'avaient pensé ces auteurs, ces grains ne sont qu'accolés à la couche externe.

Le bleu de méthylène agit de façon analogue. Il précipite et colore des grains dont les dimensions, très irrégulières, sont plus grandes que dans le cas précédent. De ce fait, ils sont moins nombreux. Certains sont immobiles et adhèrent à la couche pariétale externe, les autres sont faiblement mobiles dans un liquide incolore. Ils sont fluides et peuvent fusionner lorsqu'ils viennent en contact.

Le rouge neutre précipite et colore des grains d'aspect solide qui viennent adhérer à la couche pariétale externe. En même temps ce colorant précipite et colore, dans les aires vacuolaires, des granules mobiles que rien, si ce n'est leur situation, ne permet de distinguer des grains que je viens de décrire.

Enfin l'exposition en goutte pendante, pendant 1 mn, à la vapeur d'eau bouillante, précipite, dans la couche pariétale externe, des microgranules incolores animés du mouvement brownien.

Ainsi, la couche pariétale externe est la paroi cellulaire au sens strict, constituée par une substance qui, si elle n'est pas la chitine, s'en rapproche par ses propriétés. Elle est intérieurement doublée par un réseau protoplasmique relié au corps cellulaire par de fins tractus protoplasmiques.

La couche interne ne doit pas être considérée comme pariétale. Elle n'est pas de consistance gélatineuse, moins encore, solide, mais constituée par une suspension colloïdale très fluide de mucilage occupant les régions demeurées vacantes entre la couche pariétale externe et le corps cellulaire. Cette suspension flocule sous l'action d'agents physiques ou chimiques. Les réactions de la couche interne l'apparentent au vacuome auquel on ne peut, toutefois, l'assimiler complètement, car, dans les formes planocytiques que j'ai étudiées, cette région n'est pas modifiée sous l'action des solutions hypertoniques.

PHYTOCHIMIE. — *Détection des glucosides digitaliques.* Note de M. **Marcel Frèrejacque** et Mme **Marguerite Durgeat**, présentée par M. Roger Heim.

Au cours de nos recherches sur les poisons digitaliques nous avons mis au point quelques réactions colorées qui sont utilisables pour détecter *sur papier*

de minimes quantités de ces composés. La sensibilité de ces réactions est de l'ordre de quelques microgrammes. Nos procédés s'inspirent en partie d'un travail anglais récent ([1]). Une goutte de la solution de digitalique à examiner est déposée sur une bandelette de papier, puis le solvant est éliminé dans une étuve à 60°. On pulvérise ensuite sur le papier le réactif révélateur.

1. *Réactif au paradiméthylaminobenzaldéhyde* (aldéhyde : 0,25 g; alcool : 25 cm³; acide phosphorique : 5 cm³). Le papier, après pulvérisation, est porté à l'étuve à 60°; la révélation est terminée en quatre minutes.

Les digitaliques essayés qui donnent une réaction positive, c'est-à-dire une tache bleue, plus ou moins violacée, sont les suivants : digitoxine, gitoxine, oléandrine, adynérine, cymarine, hongheloside A, cryptograndoside A, et un digitalique extrait des graines de *Corchorus capsularis* ([2]).

Les digitaliques essayés ne donnant pas de réaction positive sont les suivants : thévétine, nériifoline, hongheline, ouabaïne, tanghinine, protanghinine, tanghiférine, mansonine et *digitalinum verum*.

La réaction n'est donc positive qu'avec les digitaliques renfermant un désose dans la partie glucidique de leur molécule; elle est équivalente à la réaction de Keller-Kiliani, mais d'un emploi plus commode. Il est remarquable que la strophanthidine, génine de la cymarine, donne avec le réactif utilisé ci-dessus une tache lilas qui présente une intense fluorescence jaune en lumière de Wood. Cette fluorescence n'est pas donnée par la cymarine, dans les mêmes conditions; on doit en conclure que les réactions colorées observées ne sont pas précédées d'une hydrolyse des digitaliques testés.

2. *Réactif à la vanilline* ([3]) (vanilline : 0,25 g; alcool : 25 cm³; acide phosphorique : 5 cm³). On opère dans les mêmes conditions que ci-dessus; la révélation est terminée au bout de 7 minutes. Ici encore les digitaliques à désose donnent une tache bleue; les autres digitaliques essayés ne sont pas révélés, sauf ceux se rattachant à la tanghinine qui donnent une tache verte assez fugace. Cette coloration verte est due à la génine et non à la partie glucidique de la molécule. Observée en lumière de Wood, cette tache présente une fluorescence jaune alors que les taches des glucosides dérivant de la gitoxigénine donnent une fluorescence bleue.

3. *Réactif à la paranitraniline* (paranitraniline : 0,5 g; alcool 40 cm³; acide chlorhydrique : 10 cm³). — On pulvérise le réactif, puis on sèche durant *une* minute à 60°. On pulvérise à nouveau sur la bande séchée une solution d'acide periodique (periodate de sodium : 0,25 g; eau : 25 cm³; acide acétique : V gouttes) et abandonne à froid.

([1]) J. T. Edward et D. M. Waldron, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3631.

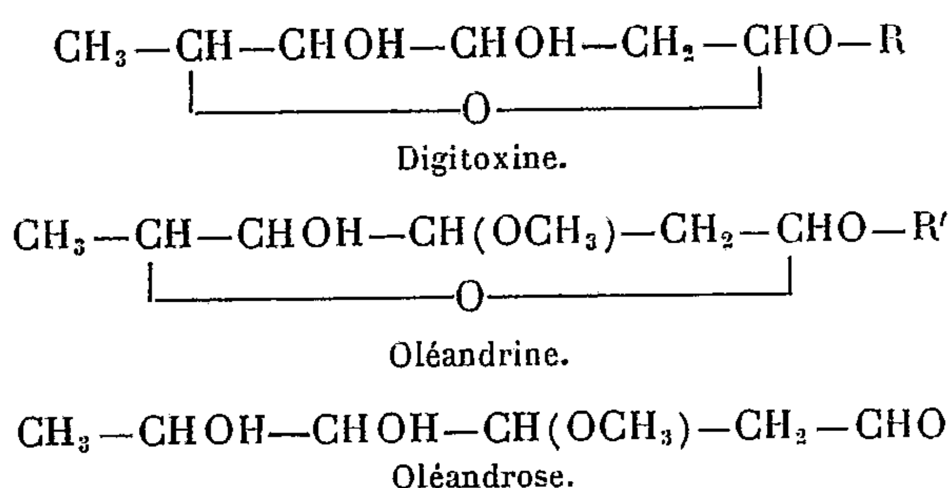
([2]) Ce composé est peut-être identique à la corchsularine, brièvement décrite récemment par M. A. Khalique et M. Ahmed, *Nature*, 170, 1952, p. 1019.

([3]) *Cf.* J. A. Sanchez, *J. Pharm. Chim.*, 8e série, 24, 1936, p. 549.

Parmi les digitaliques cités plus haut, seuls trois d'entre eux sont révélés par ces réactifs ([4]), la digitoxine, la gitoxine et le glucoside extrait de *Corchorus capsularis*, qui donnent naissance à une belle tache jaune d'or.

Il est intéressant de remarquer que ces trois hétérosides renferment dans leur partie glucidique des désoses qui ne portent pas de substitution sur le carbone 3.

Ceci concorde avec ce qu'on sait du mode d'oxydation de l'acide periodique : si l'on schématise les formules de la digitoxine, de l'oléandrine et de l'oléandrose comme il est indiqué ci-dessous, on voit que la digitoxine et l'oléandrose seuls possèdent des oxhydryles vicinaux libres.



Effectivement, alors que la digitoxine et l'oléandrose sont détectables par l'acide periodique et la paranitraniline, l'oléandrine ne l'est pas.

A côté des réactifs nitrés bien connus qui détectent *tous* les digitaliques ayant une génine à 23 atomes de carbone, les nouveaux réactifs que nous signalons nous paraissent devoir être de quelque utilité, puisqu'ils permettent d'obtenir rapidement quelques renseignements sur la constitution d'un digitalique nouveau.

PHYSIOLOGIE. — *Vitesse de renouvellement des phosphatides du foie chez le Rat soumis à un régime riche en cholestérol, continu ou interrompu.* Note (*) de M. **Guy Clément**, Mlle **Éliane Le Breton**, MM. **Marc Pascaud** et **Maurice Tubiana**, présentée par M. Robert Courrier.

Un régime au cholestérol prolongé pendant 10 mois ralentit le renouvellement des phosphatides hépatiques chez le Rat; le ralentissement est comparable à celui observé par d'autres Auteurs après 30 h de régime seulement. Une remise au régime normal d'une durée atteignant 35 jours n'entraîne pas le retour à une vitesse de renouvellement normale en dépit d'une disparition progressive de la stéatose.

([4]) Un échantillon de cymarine obtenu à partir de graines de *Strophanthus Kombé* donnait cependant une faible réaction positive; recristallisée dans l'eau, la cymarine n'a plus donné cette réaction. On doit en conclure que, à côté des 5 digitaliques déjà connus, les graines de *S. Kombé* contiennent un autre hétéroside non encore isolé.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

Le problème du foie gras dans ses rapports avec la cirrhose et l'hépatome fait l'objet d'un ensemble de recherches que nous poursuivons à l'échelle cellulaire [1]. Ayant montré que le foie gras obtenu avec un régime riche en cholestérol n'évolue jamais vers la cirrhose et l'hépatome, même en présence d'un cancérigène (Jaune de beurre), nous avons voulu voir si certaines réactions importantes avaient leurs caractéristiques modifiées dans ce type de foie gras.

Les résultats qui figurent ici concernent la vitesse de renouvellement, étudiée à l'aide du ^{32}P, des molécules de phosphatides du tissu hépatique. Nous avons comparé le foie normal au foie gras pendant le régime au cholestérol, puis après cessation de ce régime.

Contrairement à Perlman et Chaikoff [2], qui ont abordé ce problème sur le foie gras obtenu après 30 h de régime, nous avons étudié l'influence d'un tel régime prolongé 8 à 10 mois (grosse infiltration graisseuse du foie), puis l'effet d'un retour au régime normal durant des temps variables.

Technique. — On utilise des rats mâles Wistar de 8 à 11 mois, de 180 à 200 g. Le régime standard complet et équilibré est ou n'est pas additionné de 5 % de cholestérol amorphe. Le rat, après un jeûne de 24 h, reçoit par voie intrapéritonéale 200 μc (30×10^6 imp/mn) de radiophosphate de sodium sans entraîneur. Après 4 h, le foie est prélevé, broyé aux ciseaux, les lipides extraits au Kumagawa et les phosphatides précipités en milieu éther acétone en présence de $MgCl_2$. Les phosphatides sont alors débarrassés des impuretés phosphoriques radioactives entraînées; notre technique, inspirée de celle de Hahn et Tyren [3], comporte dix lavages de la solution éthérée par HCl N/10 + $MgCl_2$ 5 ‰. Des essais pratiqués sur 30 rats prouvent que l'on élimine la quasi-totalité de ces impuretés et que les erreurs liées à la présence des traces de radiophosphates sont négligeables. Au cours des lavages, nous avons mis en évidence une hydrolyse, nette dès le 8e lavage, portant sur les liaisons esters entre les divers constituants de la molécule et affectant un, deux ou les trois types de liaisons. On admet qu'il n'y a pas hydrolyse préférentielle d'une catégorie de phosphatides ayant une vitesse de renouvellement particulière. L'activité spécifique (A.S.) exprime le nombre d'impulsions par minute par microgramme de phosphore comptées au compteur G-M.

Résultats et discussion. — Le tableau ci-après indique les valeurs moyennes des résultats obtenus.

---

(1) J. Chauveau, G. Clément, J. Clément et E. Le Breton, *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 305.

(2) *J. Biol. Chem.*, 128, 1939, p. 735.

(3) *Arkiv för Kemi Mineralogi och Geologi*, 21 A, II, 1946, p. 21.

Séries.	Rats. Régime.	Rats. Nombre.	Moyenne des A. S. du P acido-soluble plasmatique.	Moyenne des A. S. des phosphatides hépatiques.	Moyenne des rapports des A.S.
I........	Normal	8	227	156	0,82
II.......	Cholestérol continu	9	228	117	0,52
III......	Cholestérol 10 mois puis normal 7 jours	4	475	269	0,54
	» 15 »	3	209	85	0,41
	» 35 »	4	284	147	0,51
	(III global)		333	175	0,50

Nos constatations expérimentales peuvent se résumer ainsi :

1° chez le Rat normal, le pourcentage de radiophosphore retrouvé dans les phosphatides (A. S. × nombre de μ grammes de phosphatides de foie) est comparable à celui trouvé par Chaikoff ([2]) 4 h après injection du ^{32}P;

2° la vitesse de renouvellement apparaît diminuée chez les rats soumis, depuis 10 mois, au régime à 5 % de cholestérol : l'A. S. des phosphatides hépatiques a pour moyenne 156 chez les rats au régime normal (série I) et 117 chez les rats au cholestérol (série II). Cette différence est statistiquement significative (probabilité d'erreur inférieure à 4 % d'après le test de Student-Fisher). Le fait est plus net si l'on compare les rapports des A. S. : A. S. (P. phosphatidique hépatique)/(P. acido-soluble plasmatique) dont la moyenne passe de 0,82 à 0,52 (probabilité d'erreur inférieure à 1 %). Remarquons que le ralentissement observé dans la vitesse de renouvellement est du même ordre après un régime prolongé 10 mois ou administré seulement durant 30 h;

3° la comparaison des A. S. du P. plasmatique et du P. hépatique exclut l'hypothèse selon laquelle l'abaissement du pourcentage de ^{32}P retrouvé dans les phosphatides hépatiques serait lié à un passage plus rapide des molécules nouvellement synthétisées dans le sang et montre qu'il s'agit bien d'un ralentissement de la vitesse de synthèse elle-même;

4° le retour au régime normal des rats pendant 7, 15 ou 35 jours bien que comportant une disparition nette et progressive de la stéatose, ne semble pas entraîner la réapparition d'une vitesse de renouvellement normale ([4]). La différence entre les rapports des A. S. chez les rats soumis au régime normal (série I), ou au cholestérol interrompu (série III globale) reste statistiquement significative; elle ne l'est plus entre les animaux soumis au régime cholestérol continu (série II), ou interrompu (série III).

([4]) Un Mémoire détaillé, en collaboration avec J. Clément et M. Vermes, donnera l'ensemble des résultats, les analyses chimiques et les examens anatomo-pathologiques (*Arch. Sc. Physiol.*, 1953).

L'étude, actuellement en cours, des modifications de la vitesse de synthèse des phosphatides au niveau des différentes structures cellulaires hépatiques nous permettra de préciser le mode d'action du cholestérol sur la synthèse des phosphatides et de comprendre la lente disparition de cette action lors du retour à un régime normal supprimant les manifestations apparentes de la stéatose.

PHYSIOLOGIE. — *Propriétés de la globine-oxydase et son action oxygénante chez l'animal.* Note de M. **J. André Thomas** et Mme **Annette Alfsen-Blanc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'injection de globine-oxydase au Chien anoxique est capable d'accroître le taux de saturation du sang en oxygène jusqu'au niveau physiologique, pour une pression partielle constante d'oxygène alvéolaire qui, par elle-même, serait insuffisante pour entretenir la vie. Le Chien, sans l'injection, serait sûrement mort : à cause de celle-ci, il survit sans troubles.

L'étude de l'enzyme pulmonaire qui catalyse la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine et que nous avons proposé d'appeler : la globine-oxydase ([1]), a été poursuivie *in vitro* et chez l'animal.

1° L'extrait enzymatique assez purifié est inactivé par le cyanure de potassium. Il donne la réaction des groupements sulfhydrilés, qu'il soit actif ou inactivé par veillissement. Son activité n'est donc pas due à la présence des radicaux -SH. Comme confirmation indirecte des résultats de la spectrographie, montrant la présence de cuivre dans l'extrait, nous avons cherché si ce métal modifiait l'activité de notre oxydase. L'oxyde de cuivre pulvérulent, insoluble, renforce l'activité et même réactive en partie l'extrait devenu inactif par vieillissement. Le sesquioxyde de fer, par contre, est sans action.

2° *Action oxygénante* in vivo. — Notre fraction globine-oxydase est-elle active dans l'organisme; peut-elle être sans danger?

A. L'injection intraveineuse, en une minute environ, au Chien normalement oxygéné, anesthésié (*kemithal*), de 5 cm^3 d'extrait non dilué, ne produit ni schok, ni intoxication; l'animal n'accuse pas de modifications de son électrocardiogramme, de sa pression artérielle, de sa respiration, de sa température.

B. Le Chien est rendu progressivement anoxique par respiration artificielle d'air convenablement chargé d'azote (sonde trachéale et pompe Palmer).

La courbe de saturation du sang en oxygène est suivie à l'oxymètre : l'anoxie est poussée jusqu'à un taux dangereux, mortel à la longue chez le Chien et les conditions respiratoires qui ont déterminé ce taux sont maintenues inchangées

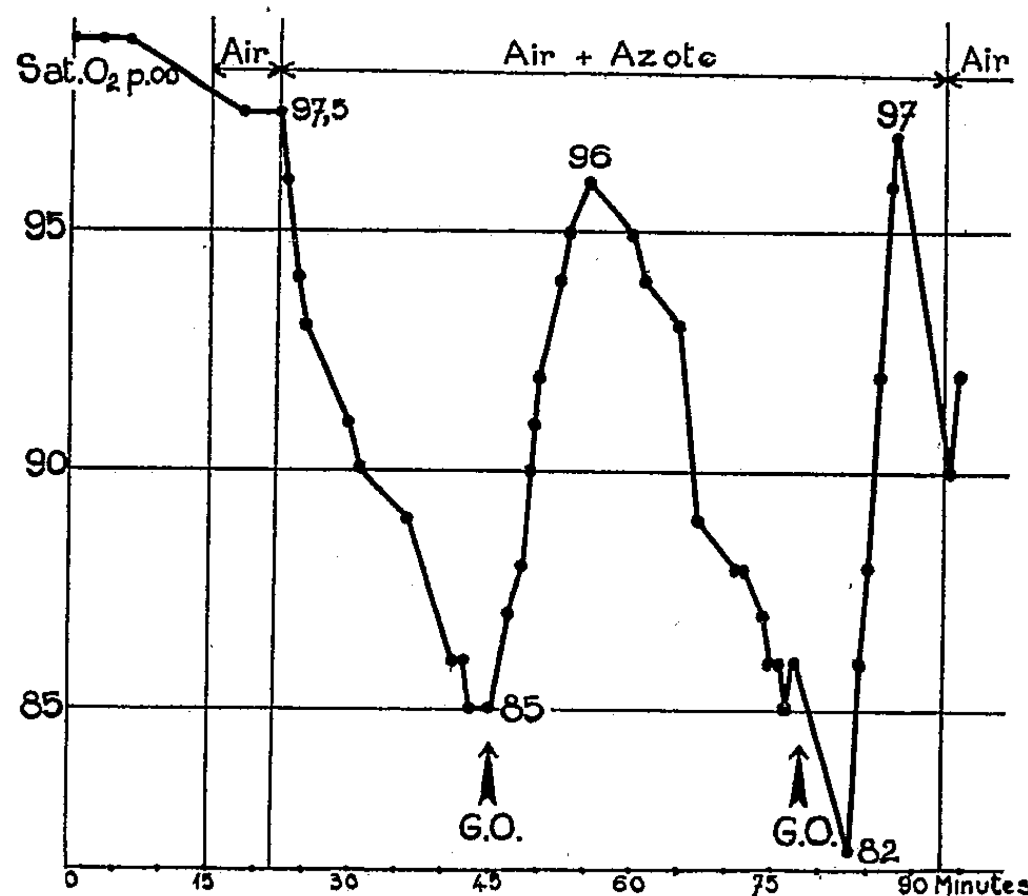
---

([1]) J. André Thomas et A. Alfsen-Blanc, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1537, *voir* aussi : **235**, 1952, p. 318 et **234**, 1952, p. 992.

pendant toute l'expérience. La seule modification est d'injecter dans la veine fémorale de l'animal anoxique, la globine-oxydase. Si notre hypothèse de son activité dans l'organisme est fondée, la saturation du sang en oxygène doit s'accroître. C'est ce qui se passe en effet.

a. Lorsque l'injection d'extrait non dilué est faite brutalement chez le Chien anoxique (82 %), la courbe d'oxymétrie remonte en 2 mn et se stabilise autour de 90 %. Mais après quelques minutes, le Chien meurt brusquement.

b. Si l'injection est poussée en 2 mn, avec 2$^{cm^3}$ d'extrait dilués dans le liquide de Ringer, la courbe monte en 2 mn de 85 à 96 % puis décroît en 13 mn jusqu'à 82 % comme si l'enzyme s'inactivait : les conditions d'anoxie jouent alors à nouveau. On renouvelle à ce moment la même injection : la courbe remonte à 97 % (*courbe*).



Courbe de saturation du sang en oxygène d'une chienne de 18 kg, asphyxiée par respiration artificielle d'un mélange d'air et d'azote, dans des conditions constantes, pendant 76 mn. La saturation tombe à 85 et 82 % et se relève à 96 et 97 % à la suite de 2 injections de globine-oxydase : G. O. Survie parfaite.

c. Quand 2 à 5 $^{cm^3}$ d'extrait, dilués dans 50 $^{cm^3}$, sont injectés goutte à goutte, les courbes remontent en 2 mn de 85 % à 96 ou 97 %. L'action oxygénante se prolonge pendant toute la durée du goutte à goutte (32 à 50 mn), mais cesse peu après l'arrêt de celui-ci. Le Chien (4 chiens), bien qu'il ait respiré un air asphyxique pendant un délai mortel, se réveille rapidement sans troubles, et survit normalement.

Discussion. — Ces résultats et ceux publiés antérieurement semblent établir que la globine-oxydase, ayant le cuivre comme métal actif, est l'enzyme pulmonaire qui, dans l'organisme, catalyse la fixation de l'oxygène sur l'hémoglobine. L'injection de l'enzyme à l'animal anoxique est capable

d'accroître le taux de saturation du sang en oxygène, jusqu'au niveau physiologique, pour une pression partielle constante d'oxygène alvéolaire qui, par elle-même, serait insuffisante pour entretenir la vie. Si l'enzyme concentré est administré trop rapidement ou trop massivement pendant une anoxie grave, la mort survient après réoxygénation : ce phénomène doit être élucidé, il entre vraisemblablement dans le cadre de la pathologie connue de la réoxygénation brutale de l'anoxique par inhalation d'oxygène. Dans des conditions plus physiologiques d'utilisation, la réoxygénation se maintient pendant toute la durée de l'injection de doses faibles de globine-oxydase. Un court délai est exigé pour le cheminement de l'enzyme jusqu'à l'oxygène pulmonaire, puis l'enzyme paraît inactivé dans le sang au fur et à mesure de son utilisation; les chiens maintenus en atmosphère asphyxique pendant un délai mortel, survivent parfaitement.

L'action de la globine-oxydase peut rendre compte des mécanismes encore obscurs de la physiologie respiratoire : variations d'affinité de l'hémoglobine pour l'oxygène, respiration d'animaux comme les Pinnipèdes, les Cétacés, les Hibernants, etc. Enfin, il est rationnel de prévoir une thérapeutique de l'anoxie chirurgicale et médicale par simple injection intraveineuse.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'effet inhibiteur spécifique des β-galactosides dans la biosynthèse « constitutive » de la β-galactosidase chez* E. Coli. Note de M. **Jacques Monod** et Mme **Germaine Cohen-Bazire**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La biosynthèse de la β-galactosidase chez les mutants à galactosidase « constitutive » d'*Escherichia coli* est inhibée par les β-galactosides.

Il est logique de supposer que l'effet d'induction qui caractérise les systèmes enzymatiques « adaptatifs » est une manifestation d'une propriété générale, commune à tous les systèmes formateurs d'enzymes; propriété qui serait *masquée* dans les systèmes constitutifs parce que, dans ce cas, l'inducteur serait un produit normal du métabolisme cellulaire (1), (2), (3), (4). Cette généralisation de la notion d'induction spécifique conduit à prévoir qu'un *effet d'inhibition spécifique* pourrait se manifester lorsque la biosynthèse d'un enzyme constitutif aurait lieu en présence d'un analogue ou d'un dérivé de l'inducteur endogène.

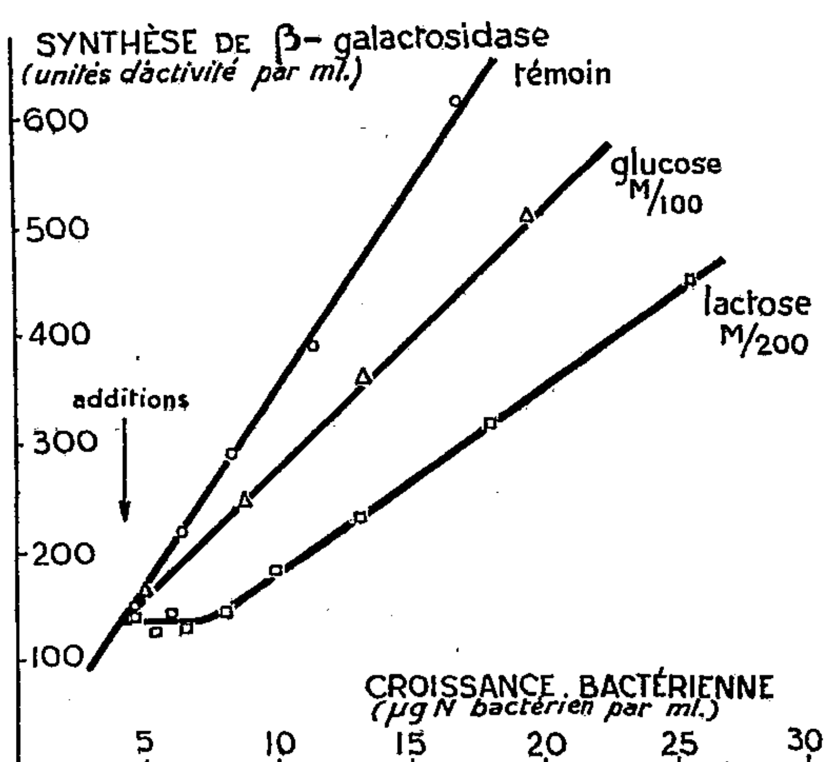
---

(1) J. Monod, *Growth*, 11, 1947, p. 223-289.
(2) S. Spiegelman, In *The Enzymes*, Sumner and Myrbäck, Academic Press, New-York, 1951, p. 267-306.
(3) Vogel et Davis, *Fed. Proceed.*, 2, 1952, p. 485.
(4) J. Monod et M. Cohn, *Adv. Enzymol.*, 13, 1952, p. 67-119.

Nous avons cherché à mettre un tel effet en évidence dans la biosynthèse constitutive de la β-galactosidase chez le mutant L^c (5), (6) d'*Escherichia coli* (souche ML).

On sait que chez la forme normale (L^i) d'*E. coli* ML la β-galactosidase est essentiellement inductible, que seuls les galactosides non substitués sont doués de pouvoir inducteur, mais que le pouvoir inducteur n'est pas nécessairement associé à la propriété de substrat de l'enzyme (7). On sait aussi que les propriétés de l'enzyme constitutif sont identiques à celles de l'enzyme induit (4).

Nous avons suivi l'évolution du taux différentiel de synthèse (8) de la β-galactosidase dans des cultures croissant [à 37° en milieu synthétique additionné de maltose (2 ‰) comme aliment carboné] en présence des diverses substances essayées. Les conditions générales d'expérience : milieux, mesures de croissance, titrages de la β-galactosidase, ont été décrites ailleurs (8). Les glucides suivants ont été essayés à des concentrations allant de M/100 à M/1000 : glucose, mannose, sorbose, galactose, saccharose, tréhalose, mélibiose, lactose, néolactose (β-galactosido-altrose), β-méthyl-galactoside, β-butyl-galactoside, phényl-β-D-thiogalactoside.



La figure donne quelques exemples typiques des résultats obtenus. Le taux différentiel de synthèse, dans les témoins, est relativement élevé et constant. Il n'est pas modifié notablement par l'addition de glucides non galactosidiques. Au contraire, l'addition d'un β-galactoside (lactose, par exemple) ou de galactose, se traduit par une inhibition d'abord totale (au moins aux fortes concentrations) suivie d'une reprise, à taux réduit,

(5) J. Lederberg, In *Genetics in the 20 th Century*, MacMillan, New-York, 1951.

(6) G. Cohen-Bazire et M. Jolit, *Ann. Inst. Pasteur* (sous presse).

(7) J. Monod, G. Cohen-Bazire et M. Cohn, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585-599.

(8) J. Monod, A. M. Pappenheimer et G. Cohen-Bazire, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 648-660.

de la synthèse, ce qui confère aux courbes obtenues une allure caractéristique. Le glucose, à forte concentration, exerce également une action inhibitrice, mais cette inhibition, qui ne dépasse guère 30 % et demeure constante, ne peut se confondre avec l'effet caractéristique des β-galactosides. Le mélibiose (α-galactoside, inducteur, mais non substrat de la galactosidase) est sans action notable. Le phényl β-D-thiogalactoside [ni inducteur, ni substrat, mais appartenant au complexe (8) de l'enzyme] ne provoque pas non plus l'effet caractéristique. L'activité inhibitrice caractéristique semble donc restreinte aux β-galactosides proprement dits et au galactose.

Ces résultats mettent donc en évidence un effet d'inhibition spécifique très marqué; mais ils apparaissent paradoxaux au premier abord, puisque les corps doués d'activité inhibitrice spécifique sont, non seulement des substrats de la β-galactosidase, mais aussi, pour la plupart (néolactose et galactose exceptés), des inducteurs très efficaces de la synthèse de l'enzyme dans les souches normales (inductibles). Cette contradiction peut s'expliquer cependant, si l'on admet que, comme Pollock (9) l'a montré pour la pénicillinase, l'inducteur exogène n'agit pas directement, à l'état libre, mais sous une forme modifiée. Ce que l'on sait sur l'induction de la β-galactosidase suggère également qu'un « métabolisme d'induction » transforme les galactosides en un dérivé commun, seul actif. On conçoit, s'il en est ainsi, qu'un même corps puisse, suivant les conditions, jouer le rôle de précurseur du dérivé intracellulaire actif (effet d'induction) ou d'inhibiteur compétitif de son activité inductrice fonctionnelle (effet d'inhibition).

Quoi qu'il en soit de ces interprétations, les observations que nous venons de résumer, si elles sont généralisables, ce que nous avons des raisons de croire, auraient, pour principal intérêt, de révéler un effet spécifique qui permettrait d'intervenir expérimentalement dans la biosynthèse des enzymes constitutifs.

BIOLOGIE MARINE. — *Étude expérimentale du peuplement de surfaces rocheuses immergées, en Méditerranée occidentale.* Note de M. **Pierre Huvé**, présentée par M. Louis Fage.

Le peuplement des surfaces rocheuses immergées a été étudié expérimentalement dans différentes parties du monde, mais c'est à notre connaissance la première fois qu'il est abordé en Méditerranée.

Depuis août 1950, nous avons immergé des surfaces expérimentales à Banyuls-sur-Mer, dans la zone littorale superficielle (— 0,60 m), en un

(9) *Brit. J. exp. Path.*, 31, 1950, p. 739.

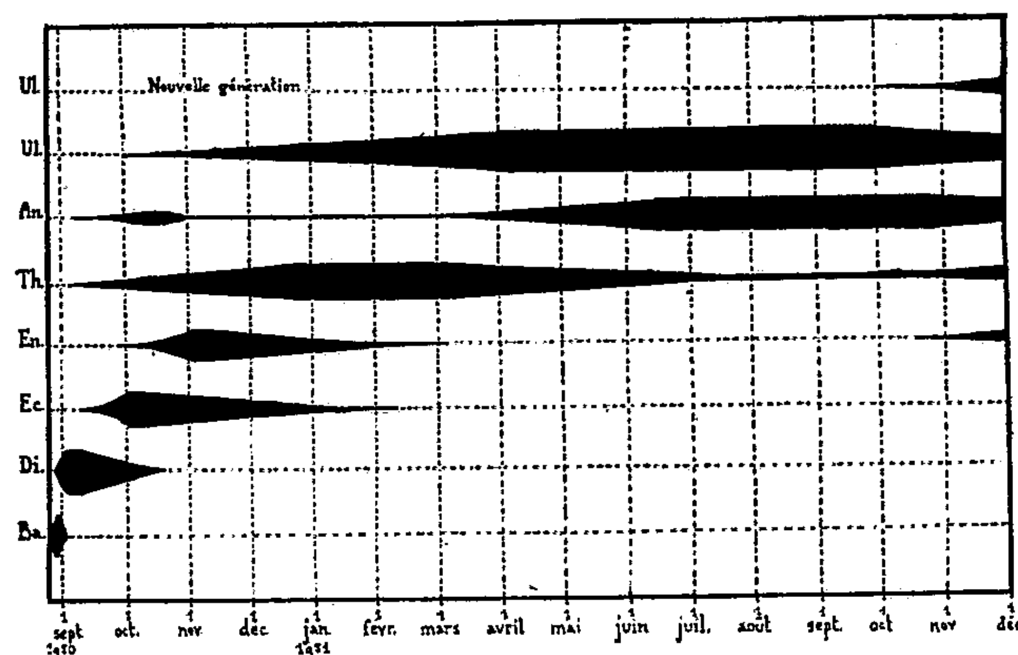
lieu relativement agité et à tendance nitrophile. La succession des peuplements peut être ainsi résumée :

Dès les premiers jours : un film bactérien se constitue, favorisé par le dépôt, surtout par adsorption, de fines particules organiques.

Une semaine d'immersion : remplacement par une population typique de Diatomées coloniales dans laquelle apparaissent déjà quelques germinations d'algues.

Un mois d'immersion : des algues Ectocarpacées forment maintenant la population dominante. Les thalles encroûtants d'algues calcaires s'étendent dans le plan du substrat. Les premières populations animales sessiles (Hydraires, Bryozoaires, Annélides) apparaissent.

Deux mois d'immersion : les Entéromorphes dominent, mais il faut noter la présence d'une population de jeunes Ulves. La plupart des organismes animaux ont disparu du plan du substrat, recouverts peu à peu par les algues (thalles calcaires surtout).



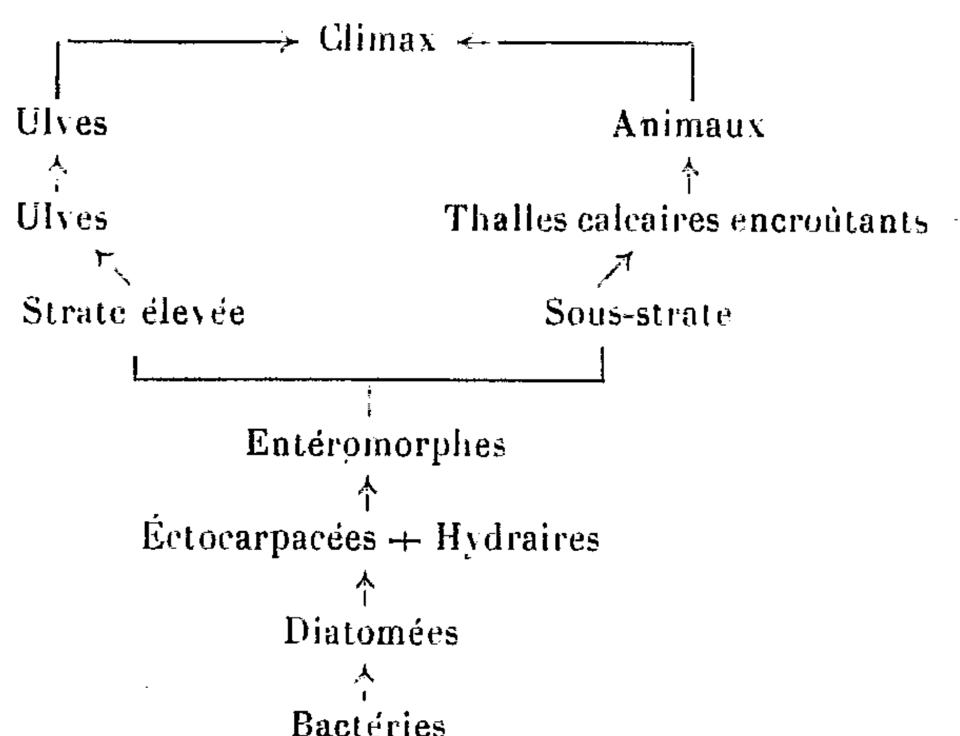
Fixation des organismes marins sessiles à Banyuls-sur-Mer (zone littorale superficielle, — 0,60 m). L'épaisseur du trait est en rapport avec l'importance de la surface recouverte par l'organisme considéré. Il n'est pas tenu compte des épibioses. Ba. = Bactéries; Ec. = Ectocarpacées; Th. = Thalles calcaires; Ul. = Ulves; Di. = Diatomées; En. = Entéromorphes; An. = Animaux.

Trois mois d'immersion : la « conquête » du substrat par les thalles encroûtants calcaires se poursuit. Les Ulves s'accroissent. Quelques rares animaux sessiles, favorisés par le hasard, ne sont pas encore totalement recouverts.

Cinq à sept mois d'immersion : un rideau d'Ulves, dont la base sert de support à des populations d'Hydraires, forme la « strate-élevée ». En « sous-strate » règnent des conditions comparables à celles d'un sous-bois; à ce niveau, les thalles calcaires, privés de leur optimum lumineux, ralentissent leur croissance et sont à leur tour recouverts par les animaux sessiles.

Un an d'immersion : en « strate-élevée », les frondes des Ulves supportent de nombreux épiphytes. En « sous-strate », les populations animales

(Hydraires, Bryozoaires encroûtants, etc.) favorisées indirectement par le nouveau micro-climat créé par les Ulves, ont largement colonisé le substrat et sont alors, à ce niveau, dominantes.



Le passage d'une phase à la suivante n'est pas brusque, mais graduel : il y a chevauchement des différentes phases entre elles. Les organismes des phases initiales ne doivent pas être considérés comme totalement éliminés. Leurs populations ont été simplement, par le jeu des interactions, chassées du plan du substrat initial et nous les retrouvons alors, en épibiose du 2e ou du 3e degré, en proie aux mêmes luttes pour l'accaparement du support.

Les germes (d'origine sexuée ou asexuée) des organismes sessiles se fixent dans la limite de la place disponible, puis évoluent et accroissent leurs dimensions. Toute place libre, dans les conditions de cette expérience, étant rapidement occupée, les empiètements mutuels des organismes sont inévitables. La « concurrence » prend ici l'aspect d'une lutte pour la conquête du terrain disponible. Les espèces à croissance rapide, ou mieux adaptées aux conditions écologiques locales, éliminent leurs voisines, soit par « gêne mécanique », soit par « recouvrement », soit par modification d'un ou plusieurs facteurs écologiques du micro-climat considéré.

Cette succession tend vers un « climax », régi par les facteurs climatiques locaux, que l'on peut croire définitif. Les facteurs édaphiques (hydrodynamiques dans le milieu marin) peuvent limiter à un stade donné l'évolution de la série progressive normale, d'où une sorte de pseudo-équilibre. Les facteurs nitrophiles aboutissent au remplacement, à un stade donné, d'un peuplement climacique par un peuplement nitrophile hors cycle.

Dans un prochain travail, nous détaillerons l'analyse qualitative et

numérique de ces peuplements et nous envisagerons l'influence de divers facteurs (physiques, chimiques, biologiques) sur le développement et le devenir de ces différentes populations.

RADIOBIOLOGIE. — *Modification, due à une irradiation générale par les rayons* X, *de l'utilisation du glycogène du foie pendant le jeûne.* Note (*) de Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Une irradiation générale par les rayons X modifie l'utilisation du glycogène du foie au cours du jeûne. Des doses fortes (2 000 r) et moyennes (1 000 r) toutes léthales, ont des effets immédiats : elles augmentent le glycogène. Les doses fortes agissent à la fois en préservant les réserves existantes et en favorisant la gluconéogénèse. Avec les doses moyennes, le deuxième mécanisme seul est conservé. Des doses subléthales (500 r) n'ont pas d'effet immédiat. Ces résultats se retrouvent aussi bien chez la Souris que chez le Cobaye.

De nombreux travaux (1) ont montré que l'irradiation générale du corps ralentit la glycogénèse hépatique. En analysant le phénomène, nous observions (2) que ce n'est pas la transformation du glucose en glycogène qui est gênée par l'irradiation : cette transformation est normale. L'anomalie n'apparaît qu'en période de jeûne, lorsque tout le glucose ingéré est absorbé et que l'organisme ne dispose plus comme substrat que des réserves communes aux glucides, aux protides et aux lipides. Or, à l'inverse de ces données North et Nims (3) ainsi que Ely et Ross (4) ont trouvé que l'irradiation préserve le glycogène au cours du jeûne, bien plus, qu'elle rétablit un taux de glycogène normal lorsque le foie a été vidé de ses réserves par un jeûne préalable.

Nous avons repris les expériences de North et Nims en envisageant pour expliquer l'opposition de nos résultats et des leurs : 1° Une différence dans les espèces animales (ces auteurs travaillaient sur le Rat, nous sur le Cobaye); 2° Une différence dans les doses d'irradiation qui étaient léthales dans les expériences de Nims (2 000 r), subléthales dans les nôtres (500 r).

D'autre part, pour tenter de préciser par quel mécanisme l'irradiation préserve le glycogène hépatique, nous avons modifié les expériences de Nims de la manière suivante : au lieu de titrer le glycogène au terme de 48 h de jeûne, l'irradiation étant faite à un moment quelconque de cette

(*) Séance du 12 janvier 1953.

(1) Aubertin et Beaujard, *Bull. Soc. Méd. Hôp. Paris*, 28, 1909, p. 722; Rother, *J. Strahlent*, 27, 1928, p. 197; Pannewitz, *G. Fortsch. a. d. Gebtd. Röntgenstrahlen*, 36, 1927, p. 74; R. Koch et Bohlander, *Strahl.*, 85, 1951, p. 331.

(2) M. Lourau et O. Lartigue, *J. Physiol.*, 43, 1951, p. 593.

(3) *Fed. Proc.*, 8, 1949, p. 119; *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 280.

(4) *J. Cell. a. Compar. Physiol.*, 37, 1951, p. 163.

période, nous irradions toujours au temps 0, au début du jeûne, et nous suivons la disparition du glycogène en sacrifiant nos animaux à des intervalles réguliers entre 4 et 48 h. L'irradiation et les titrages ont été faits selon (²). Notre matériel était composé de 150 souris mâles de race pure (RAP albinos) et de 64 cobayes (mâles hybrides communs) s'alimentant librement jusqu'au début de l'expérience, ou au contraire recevant comme en (²), 1 g de glucose par voie buccale, l'irradiation n'étant faite que lorsque tout le glucose ingéré est absorbé. Ce procédé ne modifie ni le sens, ni la grandeur de nos résultats qui, selon la dose d'irradiation, se divisent en trois groupes :

1° Avec des doses fortes, qui sont largement léthales (2 000 r), il est exact, comme l'ont constaté North et Nims, que le glycogène du foie soit augmenté. La seule restriction est que les taux de glycogène ne restent pas normaux, mais seulement supérieurs à ceux des témoins (*fig.* 1).

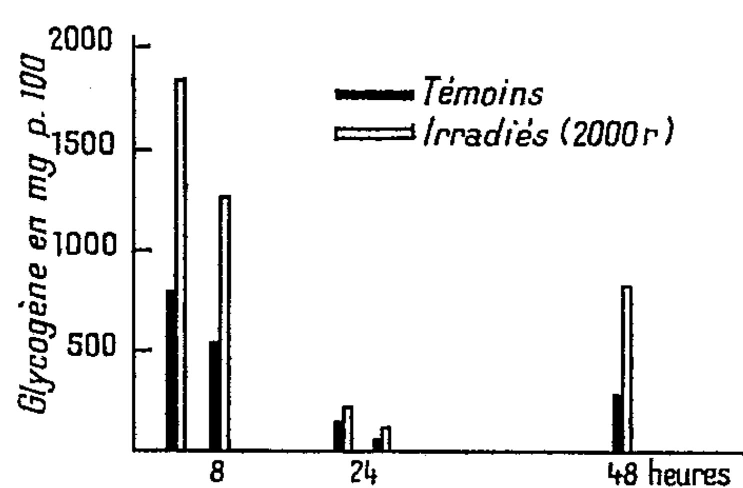


Fig. 1.

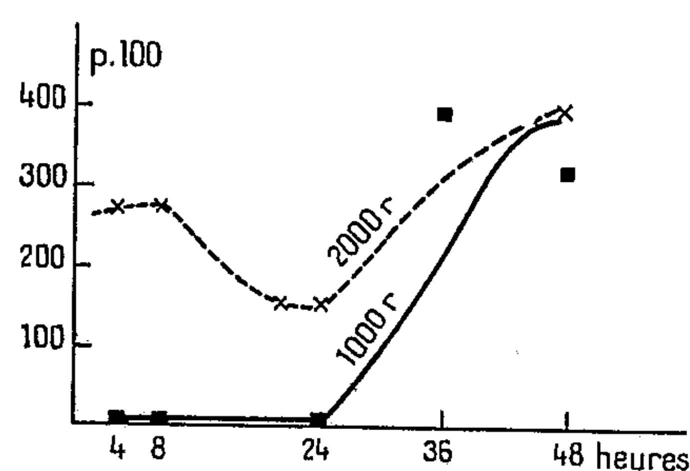


Fig. 2.

Fig. 1. — Glycogène hépatique au cours du jeûne.

Fig. 2. — Augmentation du glycogène hépatique après une irradiation générale du corps chez la Souris.

Un fait significatif est que l'augmentation du glycogène par rapport aux témoins présente un minimum aux environs de la 24ᵉ heure (courbe 2). Ce fait suggère que l'augmentation provient de deux mécanismes, l'un immédiat, l'autre exigeant plusieurs heures avant de donner son effet. On pense pour le premier à la diminution de l'utilisation des glucides que démontrent des expériences récentes (⁵) pour le deuxième à l'augmentation du catabolisme protidique (⁶) augmentation qui est très importante et qui fournit un substrat abondant pour la gluconéogénèse.

2° Les effets produits par des doses moyennes de rayons X (1000 r) confirment l'existence de deux mécanismes distincts. Avec cette dose de

(⁵) G. Hevesy et A. Forssterg, *Nature*, 168, 1951, p. 692.

(⁶) M. H. Ross et J. O. Ely, *Cancer Research*, 8, 1948, p. 285; *Am. J. Roentgenol.*, 62, 1948, p. 723.

rayons, le premier effet disparaît, mais non le deuxième (*fig.* 3); ce n'est que lorsque la gluconéogénèse a commencé à fonctionner, au bout de 36 h, que le glycogène augmente.

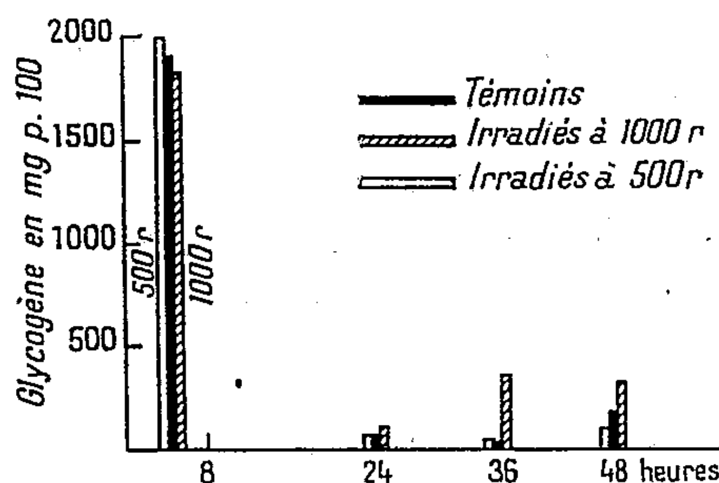


Fig. 3. — Glycogène hépatique au cours du jeûne.

3° Les doses de rayons X plus faibles, 500 r ne produisent aucun effet, ni chez la Souris ni chez le Cobaye. Ceci confirme nos expériences antérieures dans lesquelles nous n'avons montré que les doses subléthales de rayons X n'ont aucun effet immédiat sur la glycogénèse : c'est seulement vers le 6e jour que se manifeste le trouble de synthèse que nous avons décrit (2).

RADIOBIOLOGIE. — *Influence du régime alimentaire sur la radiosensibilité du Cobaye.* Note de M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Des cobayes recevant, en plus des protéines qui leur sont nécessaires, un supplément de chou sont moins sensibles aux effets d'une irradiation totale par les rayons X, que ceux dont le régime est complété par des carottes.

L'influence des aliments non protidiques et plus particulièrement du chou, sur les réactions de l'organisme aux rayons X avait déjà été mise en évidence par Tsukamoto (1) lors d'une étude sur les modifications du métabolisme des glucides après irradiation du foie. Récemment Lourau et Lartigue (2) ont montré que, pour une même dose de rayons X, la mortalité de cobayes nourris avec de la betterave était supérieure à celle d'animaux nourris avec du chou. Ces auteurs pensent que la betterave serait toxique pour les cobayes irradiés; il apparait, en effet, d'après leurs travaux, que la dose demi-léthale (150 r) des cobayes nourris avec de la betterave est inférieure à celle généralement admise (250 r).

Dans une série d'expériences où nous avions utilisé ces animaux en

(1) *Strahlentherapie*, 18, 1924, p. 320.
(2) *Experientia*, 6, 1950, p. 25.

complétant leur régime avec du chou ([3]), nous avions constaté que leur radiosensibilité semblait diminuée de manière importante.

En vue de vérifier l'action favorable du chou, nous avons utilisé des cobayes mâles, provenant d'un même élevage, adultes de 4 à 5 mois et pesant 400 à 500 g. Ces animaux sont divisés en deux groupes; tous deux ont un régime de base composé de son et d'avoine qui est supplémenté en chou vert pour l'un des groupes, en carotte pour l'autre. L'apport hydrique étant largement suffisant, les cobayes ne reçoivent pas d'eau à boire. Les animaux restent à ce régime pendant 15 à 21 jours puis sont irradiés par paires avec un appareil à rayons X dont les caractéristiques sont les suivantes : 180 kV, 10 mA, pas de filtre, la distance anticathode animal est de 55 cm et le débit de 65 ± 5 r/mn.

Les résultats que nous avons obtenus, encore qu'ils ne portent que sur un faible nombre d'animaux, sont particulièrement probants. Nous les avons résumés dans le tableau suivant :

	Choux.			Carottes.		
Dose en roentgens.	Nombre d'animaux.	Nombre de décès.	Survie (%).	Nombre d'animaux.	Nombre de décès.	Survie (%).
1 000	16	14	12,5	0	–	–
500	16	1	93,5	14	12	14
300	12	0	100	12	6	50

Si le son et l'avoine sont remplacés par un aliment synthétique équilibré, les résultats sont identiques.

La répartition des décès pendant la période de postirradiation est la même dans les deux groupes; le maximum de mortalité se situe entre le 12e et le 16e jour avec quelques morts isolées à partir du 9e jour et quelques décès tardifs jusqu'au 20e jour.

Pour des mortalités identiques, la chute de poids est toujours moins sensible chez les animaux nourris avec du chou que chez ceux nourris avec de la carotte, bien que les phénomènes anorexiques soient les mêmes dans les deux groupes. Au 13e jour, les cobayes qui reçoivent de la carotte ont perdu 20 % de leur poids pour 500 r et 10 % pour 300 r. A la même date, les cobayes qui reçoivent du chou ont perdu 15 % de leur poids pour 1000 r, 2 % pour 500 r et ont augmenté de 4 % pour 300 r.

Les autopsies pratiquées dans les deux groupes n'ont montré que des lésions classiques.

Cette baisse de radiosensibilité provoquée par les régimes contenant du chou peut être en rapport avec le pouvoir goitrogène de cet aliment; les cobayes qui mangent du chou ont, en effet, une hypertrophie thyroï-

([3]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2020.

dienne au moment de leur irradiation. Il faut toutefois constater que l'hypothyroïdie due à la thyroïdectomie ou aux antithyroïdiens n'a jamais provoqué que des radioprotections très discrètes ou inexistantes; on sait que la majorité des goitrogènes sont des antioxydants et il n'est pas possible, chez nos animaux, d'éliminer l'hypothèse d'une action directe de ces corps sur l'effet oxydant des rayons X.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Un aspect biochimique du cristallin de rat au cours d'un régime riche en galactose et dans le diabète alloxanique.* Note de MM. **Jean Nordmann** et **Paul Mandel**, transmise par M. Maurice Javillier.

Chez des Rats, soit soumis à un régime riche en galactose sans autre glucide, soit atteints de diabète alloxanique, on observe au moment de l'apparition des opacifications cristalliniennes comme à la période qui précède cette opacification une baisse du phosphagène, de l'ATP et du rapport ATP/ADP. Ces faits viennent confirmer l'hypothèse que la réduction de l'énergie disponible du cristallin peut être en cause dans l'apparition de la cataracte.

Au cours de recherches antérieures nous avons mis en évidence une réduction du catabolisme des glucides dans le cristallin au cours du vieillissement [1]. Nous avons pensé que ce phénomène auquel se trouve lié une diminution de l'ATP (ac. adénosine triphosphorique) et du phosphagène et qui reflète l'abaissement des disponibilités énergétiques du cristallin, est susceptible d'expliquer certaines modifications dans le métabolisme des protides pouvant aboutir à la formation d'une cataracte.

Il nous a donc paru intéressant de rechercher si un trouble général du métabolisme des hydrates de carbone dont on sait qu'il peut provoquer une opacification cristallinienne, se traduit chez un sujet jeune par des variations analogues.

Nos essais ont porté sur 450 Rats dont 116 témoins. 250 Rats ont été soumis à un régime contenant pour 100 g : Galactose 68, Caséine 15, Saindoux 8, Mélange salin 4, Huile de foie de morue 2, Sciure de bois 3, Vitamine B selon Handler [2]; un premier lot a été nourri ainsi pendant 2 semaines, deux autres durant 10 et 8 jours. Dans la première série, tous les animaux présentaient à la fin de l'expérience un début de cataracte; dans les autres séries les cristallins étaient à peine opacifiés dans 20 % des cas.

Un autre lot de 84 Rats a été rendu diabétique par une injection d'alloxan. Tous les animaux ont présenté une glycosurie importante pendant toute la durée de l'expérience, qui a été de 4 mois pour le premier lot, de 2 mois pour le deuxième lot. Le contrôle biomicroscopique des cristallins a révélé

(1) J. Nordmann et P. Mandel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 834.
(2) *Nutrition*, 31, 1946, p. 141.

dans le premier lot un très grand nombre d'opacités cristalliniennes, dans le deuxième il y en avait environ 10 %.

Voici le résultat de nos investigations chimiques :

	Poids moyen cristallin.	Durée.	P total.	P PO_4.	P Phosphagène.	P ATP.	P nucléotide de l'ATP.
Témoin	0,040	–	63,00	4,81	2,5	14,99	7,21
	0,037	–	72,4	4,30	2,94	15,8	7,73
Galactose	0,0428	15 jours	54,85	4,2	1,24	5,97	4,47
	0,0390	8 »	51	5,50	0,682	9,58	5,44
	0,0388	8 »	54,8	5,24	1,44	9,19	6,33
Alloxane	0,0480	4 mois	64,8	4,03	1,48	6,67	4,07
	0,0438	2 »	73,4	5,29	1,81	11,2	6,54

L'examen du tableau montre que dans la surcharge en galactose et dans le diabète alloxânique il y a dès les premiers stades de l'opacité cristallinienne et même avant son apparition, une réduction nette du phosphagène et de l'ATP De même, le rapport P labile/P nucléotidique de l'ATP se trouve réduit, traduisant en plus de la réduction absolue une diminution relative de l'ATP. Cette diminution dans la teneur des composés riches en énergie peut être à la base du trouble du métabolisme des protides qui aboutit à la cataracte. Notons en effet que Frohman et Kinsey (3) ont constaté une diminution de la pénétration du glycocolle marqué dans les zones du cristallin pauvres en ATP.

On conçoit dès lors que chez le sujet âgé la réduction des disponibilités en énergie crée un terrain favorable à l'opacification.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'inhibition de l'oxydation de la* L(—)*proline par la cyclophorase au moyen d'arsenicaux trivalents.* Note de MM. **Jean Roche**, **Nguyen van Thoai** et **Pierre Ricaud**, transmise par M. Maurice Javillier.

Peters, Sinclair et Thompson ont montré que les composés arsenicaux trivalents monosubstitués inhibent diverses oxydations enzymatiques participant au cycle tricarboxylique, en particulier celle de l'acide pyruvique (1). L'inhibition de l'oxydation des aminoacides par les mêmes corps a été peu étudiée; on a signalé cependant que des doses relativement fortes d'arsenic diminuent l'oxydation de la proline par la cyclophorase du rein de Lapin (2).

(3) *Arch. Ophtal.*, 48, 1952, p. 12.

(1) R. A. Peters, M. M. Sinclair et R. M. S. Thompson, *Biochem. J.*, 40-4, 1946, p. 516.

(2) J. V. Taggart et R. B. Krakaur, *J. biol. Chem.*, 177, 1949, p. 641.

Ce complexe enzymatique, quand il provient des mitochondries hépatiques du Rat, nous a paru beaucoup plus sensible à l'action de l'arsénite de sodium et de la chlorovinyldichlorarsine (lewisite), et nous avons étudié l'inhibition, au moyen de ces deux composés, de l'oxydation de la L(—)proline par cette cyclophorase.

Les essais ont été poursuivis dans l'appareil de Warburg à 35° et en atmosphère d'O_2. 0,3 cm³ de tampon aux phosphates de sodium, 0,1 M(pH 7,4) + 0,2 cm³, SO_4Mg 0,04 M + 0,1 cm³ KCl, 1,0 M + 0,03 cm³ d'ATP, 0,015 M + 0,3 cm³ L(—) proline 0,1 M ont été additionnés de 1 cm³ d'homogénat de foie de Rat (³). En l'absence d'inhibiteur, le volume a été complété à 2,8 cm³ par de l'eau bidistillée. CO_2 dégagé dans l'oxydation est absorbé par 0,2 cm³ KOH à 10 %.

Le quotient respiratoire moyen de ce système est de 2,1 microatomes d'O_2 par heure et par milligramme d'homogénat sec. La cyclophorase hépatique de Rat est donc aussi active que celle du rein de Lapin.

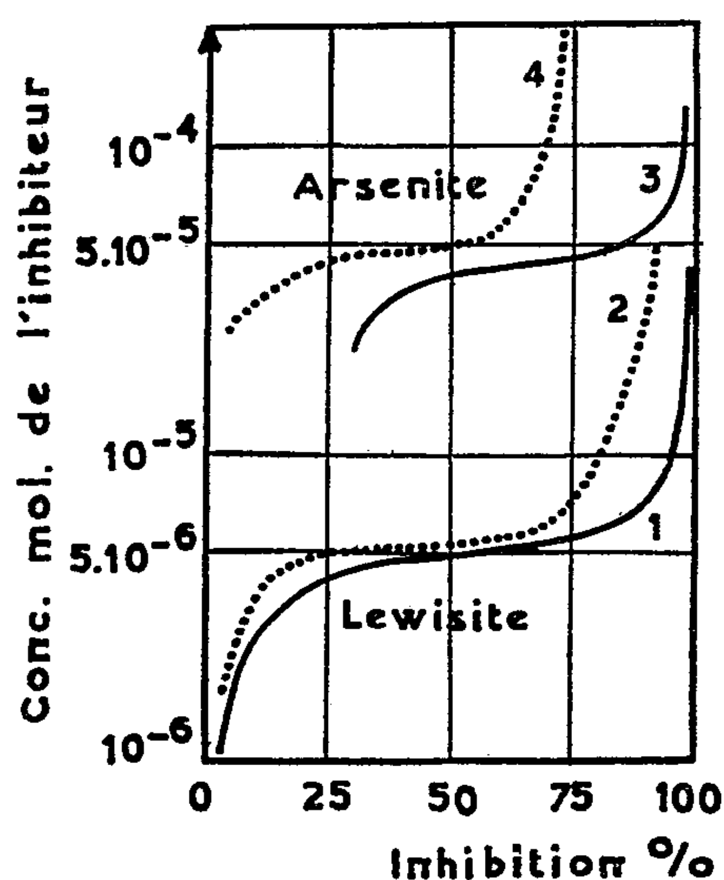


Fig. 1.

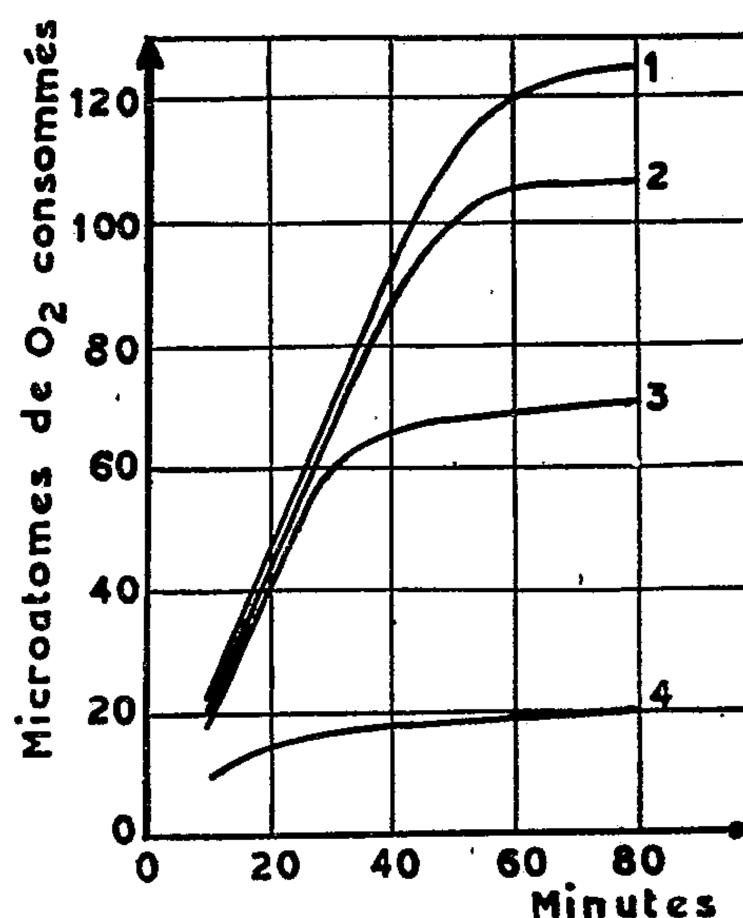


Fig. 2.

Fig. 1. — Inhibition de la consommation d'O_2 en fonction de la concentration en arsenical. 1 : lewisite présente au début de la réaction; 2 : lewisite introduite en cours de réaction; 3 : arsénite de sodium présent en début de la réaction.

Fig. 2. — Consommation d'O_2 en fonction du temps. 1 : système non inhibé; 2 : arsénite 2.10^{-5} M; 3 : lewisite 5.10^{-6} M; 4 : arsénite ou lewisite aux mêmes concentrations, présent avant le début de la réaction.

Comme le montre l'examen de la figure 1, les arsenicaux trivalents sont très toxiques pour la cyclophorase hépatique de Rat, dont l'inhibition est

(³) Préparé selon A. L. Lehniger et E. P. Kennedy, *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 733.

d'ailleurs sensiblement plus importante quand ils sont présents avant le début de l'oxydation. Dans tous les cas, l'inhibition ne provoque pas un abaissement de la valeur du quotient respiratoire, mais un arrêt pratiquement total de la consommation de O_2, après un temps plus ou moins long de respiration normale (*fig.* 2) qui limite l'inhibition.

Cette période d'induction, qui précède le blocage de l'oxydation de la L(—) proline dépend de la dose d'arsenical et accessoirement du moment de son introduction.

La sensibilité aux arsenicaux trivalents de la cyclophorase de foie de Rat lors de l'oxydation de la L(—) proline par celle-ci est comparable à celle de la pyruvate-oxydase du cerveau de Pigeon. Un rôle important paraît devoir être attribué à des groupements sulfhydrylés de l'enzyme ([1]). Toutefois le processus d'inhibition est différent de celui affectant la pyruvate-oxydase, car, dans l'action de celle-ci, le quotient respiratoire s'abaisse fortement et se maintient à une valeur fixe pendant un certain temps après le début de l'intoxication par les arsenicaux. On peut penser que, dans le cas des mitochondries du foie de Rat, ces dérivés peuvent agir sur une réaction autre que l'oxydation de l'acide aminé, et dont l'évolution régirait cette dernière.

Conclusions. — L'oxydation de la L(—) proline par la cyclophorase de foie de Rat est particulièrement sensible aux inhibiteurs arsenicaux trivalents. Le processus d'inhibition paraît indiquer que l'évolution de la réaction d'oxydation est réglée par un autre processus sur lequel porterait initialement l'inhibition.

IMMUNOLOGIE. — *Antigènes communs aux toxines* septicum *et* histolyticum. Note de Mmes **Maylis Guillaumie, Anne Kréguer, Madeleine Geoffroy** et **Geneviève Reade**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La nocivité *in vivo* de quantités importantes de toxine *histolyticum* est supprimée par le sérum anti-*septicum* de titre élevé fourni par des chevaux ayant reçu de nombreuses injections de toxine *septicum* élaborée en bouillon Vf par la souche Feunten.

En recherchant les propriétés antitoxiques *in vivo* du sérum de nombreux chevaux ayant reçu des injections réitérées soit de toxine *septicum*, soit d'anatoxine *histolyticum*, nous avons établi les faits suivants :

a. L'action léthale de la toxine histolytique est neutralisée par le sérum anti-*septicum* de la plupart des chevaux *hyperimmunisés* après plusieurs mois d'injections de *toxine*

([1]) R. A. Peters et R. W. Wakelin, *Biochem. J.*, 40-4, 1946, p. 513.

septicum centrifugée ([1]). L'activité hétérologue anti-*histolyticum* d'un tel sérum diminue lorsqu'on ajoute à celui-ci de la toxine *septicum*. Inversement, l'activité anti-*septicum* du même sérum décroît en présence de toxine *histolytique :* plus la quantité de toxine introduite dans le sérum est grande, plus le titre anti-*septicum* baisse ([2]).

b. La toxine vibrion septique est inhibée par le sérum anti-*histolyticum* de beaucoup de *chevaux réceptifs longuement préparés* par des injections d'*anatoxine histolytique*. Un tel sérum perd une grande partie de son activité hétérologue anti-*septicum* lorsqu'il est mis en contact avec une quantité importante de toxine histolytique; réciproquement, son activité anti-*histolyticum* devient faible lorsqu'il est additionné de toxine *septicum*.

Voici les titres du sérum de deux chevaux encore en immunisation. L'un de ces chevaux reçoit uniquement des injections de *toxine septicum :* le sérum prélevé 13 mois après la première injection titre 1800 U. I. anti-*septicum* (sept.), 200 à 300 U. I. anti-*histolyticum* (hist.). Avant l'immunisation, le sérum de ce cheval ne neutralisait pas la toxine histolytique Le deuxième cheval ne reçoit que des injections d'*anatoxine histolytique :* le sérum récolté le 14ᵉ mois de l'immunisation titre 2 000 U. I. anti-hist., 40 à 60 U. I. anti-sept.; ce sérum est anti-hémolytique et très anti-collagénasique vis-à-vis de la toxine histolytique.

Les neutralisations croisées que nous mettons en évidence autorisent à penser que les toxines *septicum* et *histolyticum* ont des antigènes léthaux communs. Nos résultats incitent à supposer que la toxine *septicum* contient en quantité importante l'antigène léthal nécrosant qui existe à l'état dominant dans la toxine histolytique. Une telle opinion est encore étayée par les données numériques que nous avons rassemblées en titrant le sérum de dix chevaux ([3]) préparés, d'abord, contre l'anatoxine histolytique (première immunisation), puis contre les antigènes *septicum* (deuxième immunisation); elle est corroborée par les résultats obtenus au cours de la quatrième immunisation qui a été déterminée chez un de ces dix animaux, chez le cheval 384. Les propriétés caractéristiques du sérum prélevé à ce cheval pendant quatre immunisations successives peuvent être succinctement énumérées ainsi :

Durant la première immunisation : injection d'anatoxine histolytique; quatre mois après la première injection, le sérum du cheval est faiblement anti-histolyticum *in vivo* (son titre atteint seulement 10 à 25 U. I.); *in vitro*, il est fortement anti-hémolytique, anti-collagénasique et anti-gélatinolytique vis-à-vis de la toxine histolytique. Les injections d'anatoxine

([1]) *Ann. Inst. Past.*, **72**, 1946, p. 814; **83**, 1952, p. 360. Dès que le titre antitoxique *in vivo* du sérum d'un cheval en immunisation dépasse 100 unités internationales (U.I.) par centimètre cube, le cheval est systématiquement saigné et injecté tous les mois dans les conditions habituelles. Volume de sang prélevé mensuellement : 12 à 14 l.

([2]) *Ann. Inst. Past.*, **84**, 1953 (sous presse).

([3]) *Revue d'Immunologie*, **16**, 1952, p. 257.

histolytique sont alors supprimées et remplacées par des injections de toxine *septicum* centrifugée. Durée de cette deuxième immunisation : 33 mois. Les sérums successivement prélevés manifestent *in vivo* une activité anti-*histolyticum* importante (le titre s'élève jusqu'à 250 U. I.). La production de l'anti-collagénase régresse rapidement. Le cheval est, ensuite, soumis pendant 12 mois à une troisième immunisation : à des injections de toxine *œdematiens* type A formolée. Résultats : l'immunité anti-*histoyticum* baisse beaucoup ainsi que l'immunité anti-*septicum*; l'immunité anti-*œdematiens* se développe intensément ([3]).

Exemples. — 1° Le sérum récolté 7 mois après la première injection d'anatoxine *œdematiens*, titre, *in vivo* : 5 à 10 U.I. anti-hist., 2 U.I. anti-sept., 4000 à 6000 U.I. anti-*œdematiens* (œd.) Ce sérum contient une anti-gélatinase spécifique : à la dose de 0,002 cm³, il supprime totalement *in vitro* l'activité de trois doses minima gélatinolytiques de toxine *œdematiens* type A ([4]), le titrage étant fait en présence de gélatine du commerce [comme dans nos recherches antérieures ([5])] ou en présence de la gélatine que nous préparons avec du collagène A. A la dose de 0,4 cm³, ce sérum diminue simplement l'action de 3 doses gélatinolytiques de toxine histolytique.

2° Le douzième mois de l'immunisation, le sérum du cheval titre 5 à 10 U.I. anti-hist., 2 U.I. anti-sept., 2000 à 3000 U.I. anti-œd.

Dès que les injections d'anatoxine *œdematiens* sont remplacées par des injections de toxine *septicum* filtrée (quatrième immunisation), le degré d'immunité anti-*histolyticum* et anti-*septicum* du cheval s'accentue énormément; en effet, le sérum prélevé 18 jours seulement après le début de cette nouvelle immunisation titre *in vivo* 550 à 600 U. I. anti-hist., 375 à 400 U. I. anti-sept.; il contient, en outre, 800 à 1000 U. I. anti-œd. (cette activité anti-*œdematiens* persiste intégralement lorsqu'on ajoute au sérum une quantité suffisante de toxine *septicum* pour saturer l'antitoxine anti-*septicum* qu'il possède). Le sérum prélevé deux mois plus tard titre 700 à 800 U. I. anti-hist., 350 à 400 U. I. anti-sept., 200 à 300 U. I. anti-œd. Ces deux sérums sont incapables, même sous le volume de 0,4 cm³, de neutraliser deux doses collagénasiques de toxine histolytique; il faut utiliser 0,4 cm³ du premier ou 0,2 cm³ du deuxième pour inhiber trois doses gélatinolytiques de cette toxine; signalons aussi que leur pouvoir anti-hémolytique à l'égard de la même toxine n'est pas supérieur à celui d'un sérum normal.

Conclusions. — La toxine *septicum* fait *très vite* apparaître des propriétés anti-léthales anti-*histolyticum* extrêmement prononcées dans le

---

([4]) Cette toxine n'attaque pas le collagène A. Elle décompose facilement la gélatine faite avec ce collagène. Nos cultures *sporogenes* filtrées qui sont sans action sur le collagène A dégradent, elles aussi, la gélatine dérivée de ce collagène.

([5]) *Ann. Inst. Pasteur*, 69, 1943, p. 146.

sérum d'un cheval ayant reçu plusieurs années auparavant des injections d'antigènes *histolyticum*; les antigènes *œdematiens* ne déclenchent pas une telle réaction. Pendant que l'exotoxine de Cl. *septicum* provoque une forte décharge d'anticorps susceptibles de supprimer la nocivité *in vivo* des toxines nécrosantes *histolyticum* et *septicum* préparées en bouillon Vf, le cheval mentionné n'engendre pas en même temps les anticorps capables d'abolir les propriétés collagénasique, gélatinolytique et hémolytique de la toxine *histolyticum*.

La séance est levée à 15 h 40 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 5 janvier 1953.)

Note présentée le 22 décembre 1952, de M. *Jacques Gayet*, Activité de la phosphatase alcaline dans le nerf des Vertébrés isolé et au repos :

Page 123, 2e ligne du titre, *au lieu de* Vertèbres, *lire* Vertébrés.
» 125, note (10) de bas de page, *au lieu de* R. Libet, *lire* B. Libet.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 FÉVRIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce qu'il vient d'apprendre le décès de M. **JUSTIN JOLLY**, survenu à Paris, le 1er février 1953.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en la prochaine séance. Après le dépouillement de la Correspondance, la séance sera levée en signe de deuil.

Notice nécrologique sur PAUL NIGGLI,
par M. **ALBERT MICHEL-LÉVY**.

Le Professeur **PAUL NIGGLI**, Directeur de l'Institut minéralogique et pétrographique de l'École Technique Supérieure de l'Université de Zurich, est mort brusquement dans sa soixante-cinquième année, le 13 janvier 1953. Il était né à Zofingen le 26 juin 1888.

L'Académie des Sciences l'avait nommé Correspondant pour sa Section de Minéralogie en mars 1946.

Il fut élève de Albert Heim et V. Grubenmann en Géologie, Willstädter et Bredig en Chimie, Pierre Weiss et A. Einstein en Physique. Encore au Collège, il s'adonnait déjà à la géologie et fit tout jeune les contours de deux feuilles de la carte géologique des environs de sa ville natale; mais également doué pour les mathématiques, la physique et la chimie, il s'orienta naturellement vers la pétrographie et la minéralogie. Il soutint en 1912 une excellente thèse sur les schistes à chloritoïdes de la bordure septentrionale du Massif du Saint-Gothard.

Il alla travailler quelque temps au Laboratoire de Géophysique de l'Institut Carnegie à Washington, puis fut nommé Professeur de Pétrographie physico-chimique à Leipzig en 1915, puis de Minéralogie et Pétrographie à Tubingen en 1917, pour prendre en 1920 la place laissée vacante par Grubenmann à l'Université de Zurich. A partir de cette époque, il ne quitta plus cette université et il appliqua tout son effort à l'achèvement du bel Institut de Minéralogie et de Pétrographie du Polytechnikum de Zurich.

Dès le début de ses travaux, nous le voyons préoccupé des équilibres physico-chimiques dans les mélanges de silicates. Déjà dans sa thèse,

il essaya d'appliquer la loi des phases à la formation des paragenèses minérales; il devait reprendre cette question en 1938 en publiant en langue française une excellente mise au point sur cette question.

Niggli a fait œuvre de géologue, de physicien et de chimiste.

En pétrographie, il devait poursuivre des études originales suivant deux voies différentes, celle du métamorphisme régional des roches, celle du groupement des roches en provinces pétrographiques. Dans cette dernière voie il développa une méthode d'utilisation des analyses chimiques des roches en imaginant des paramètres susceptibles de figurer à l'aide de représentations graphiques les caractères magmatiques d'une province pétrographique et de comparer ainsi les différents types de provinces. Les « paramètres de Niggli » qui sont comme on le voit des paramètres chimiques et non minéralogiques ont été utilisés par de nombreuses écoles de pétrographie.

En minéralogie, dès 1915, Niggli s'adonna particulièrement à l'étude des structures cristallines, à la suite des découvertes de Laue relatives à l'emploi des rayons X et à leur application à la détermination de la structure des cristaux par les Bragg. Il chercha à élucider ainsi dans une série de travaux les relations qui existent entre la structure des cristaux et leur morphologie. La plupart de ces travaux furent publiés dans la *Zeitschrift für Kristallographie*, fondée jadis par P. Groth à Munich. Ce périodique qui avait perdu toute activité pendant la première guerre mondiale fut réorganisé sur l'initiative et sous la direction personnelle de Niggli qui le transforma en un périodique à caractère international publiant des articles en toutes langues. Il en abandonna la direction en 1940 après l'invasion des pays neutres par l'Allemagne.

L'importance de sa production donne une idée de sa puissance de travail et de l'ampleur de ses conceptions.

Son œuvre de pétrographe est principalement représentée par les publications suivantes : une nouvelle édition du livre de Grubenmann : *Métamorphisme des Roches*, puis *Roches et Provinces minéralogiques*, avec l'emploi de ses nouveaux paramètres chimiques.

Désireux d'appeler l'attention sur l'importance des parties fluides et déplaçables dans les magmas, il publiait en 1937, *Le Magma et ses produits*; entre 1948 et 1952, il faisait paraître un important ouvrage d'enseignement en plusieurs volumes : *Roches et gites minéraux*, dont le troisième tome reste inachevé.

En ce qui concerne la Minéralogie et la Structure des minéraux, il faut citer les ouvrages suivants : en 1919, *Géométrie cristallographique du discontinu*, suivi de *Cristallographie et Structures cristallines*, et surtout un important travail : *Leçons de minéralogie et de chimie des cristaux*, qui connut plusieurs éditions.

En 1945, parut *Données de la stéréochimie*, qui fut suivi de travaux récents sur les isomères et sur les spectres de rayons X portant les considérations cristallographiques dans le domaine de la chimie et de la physique.

Il considère dans tous ses travaux le point de vue de la morphologie générale. Dans la série *Die Gestalt*, il publie en 1941 un travail sur la Symétrie et les lois de la formation des cristaux, qui montre combien il croit à une symétrie universelle et l'on retrouve cette préoccupation dans son dernier travail sur la morphologie : *De la croissance des cristaux.*

Niggli a porté une attention profonde sur toutes les observations puisées dans la nature et qui peuvent éclairer les causes de genèse des minéraux et des roches. Il attache une importance toute spéciale à l'expérience en sciences naturelles; on peut voir à ce sujet l'ouvrage paru en 1949 : *Problèmes des Sciences naturelles.*

En 1948, à l'occasion de ses soixante ans, ses collègues et ses élèves ont publié un Livre Jubilaire où l'on trouve le rappel de ses publications antérieures.

Niggli faisait partie de nombreuses Académies étrangères. Il avait reçu la Médaille Roebling de la « Mineralogical Society of America ».

Sa mort laisse un grand vide parmi les pétrographes et les minéralogistes de tous les pays.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Le problème de Souslin.*

Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Démonstration du théorème, énoncé hypothétiquement par D. Kurepa, et englobant celui que Souslin publia sous forme interrogative : Un ensemble ordonné E tel que toute famille de sections de E disjointes est dénombrable, est semblable à un ensemble linéaire. Le détail figure dans le quatrième fascicule de l'œuvre de l'auteur : *L'Énumération transfinie.*

Souslin a posé ([1]) sous une forme équivalente cette question : *Un continu ordinal* E *tel que toute famille de sections de* E *disjointes est dénombrable* (condition de Souslin) *est-il semblable au continu linéaire ?*

Par définition, un continu ordinal E : 1° est ordinalement fermé [de deux sections complémentaires de E, C commençante, D finissante, non identiques à E (ni vides), C a un élément final ou sinon D a un élément initial]; 2° E n'a pas de couple d'éléments consécutifs.

M. D. Kurepa a émis l'hypothèse de cette proposition plus générale :

Théorème. — *Si l'ensemble ordonné quelconque* E *vérifie la condition de Souslin,* E *est semblable à un ensemble linéaire* [sous-ensemble de l'intervalle (0,1)].

([1]) *Fundamenta Math.*, t. I, 2e édit., 1937, p. 223.

Voici une démonstration de ce théorème.

Il est à noter que, pour sa vérité, il est indispensable d'admettre les sections composées de deux points seulement (consécutifs). Car dans le plan des xy ordonné alphabétiquement en x d'abord, en y ensuite, l'ensemble des deux droites $y=0$, $y=1$ possède une infinité continue de sections disjointes formées de deux points consécutifs $(x, 0)$ et $(x, 1)$, tandis que les sections composées d'au moins trois éléments renferment chacune un intervalle de $y=0$ et un intervalle de $y=1$, donc vérifient la condition de Souslin.

Bien entendu une section compte au moins deux éléments.

J'introduis des expressions ou notations qui aideront à la brièveté :

Nous appelons *tranche* d'un ensemble ordonné E et nous désignons par (p, q) ou par $i(p, q)(p \prec q)$ la section de E ayant pour extrémités les deux points p et q de $E(x \varepsilon E$ et $p \preceq x \preceq q)$; $s(p, q)$ ou $s[i(p, q)]$, éventuellement vide, est l'intérieur de (p, q), l'ensemble $p \prec x \prec q$.

Nous dirons qu'un ensemble *e dont toutes les sections sont indénombrables* est d'un type (*ind*), ou simplement que *e* est (*ind*). Plus précisément, *e* sera $(ind)_0$, $(ind)_1$ ou $(ind)_2$ selon que *e* a zéro, un ou deux éléments extrêmes.

LEMME. — *Si, l'ensemble ordonné* E *vérifiant la condition de Souslin, une suite* $m_1, m_2, \ldots, m_\alpha, \ldots$ *de points de* E, dont les indices α forment un segment de la suite de Cantor, *est ordinalement soit croissante, soit décroissante dans* E, *les rangs* α *sont bornés par un nombre de la classe* II. La suite est dénombrable.

Car les tranches $(m_\alpha, m_{\alpha+1})$ pour $\alpha = 1 + \omega \times \theta + 2p$, $(0 \leqq \theta,\ 0 \leqq p < \omega)$ étant disjointes, sont en infinité dénombrable.

CONSÉQUENCE. — *Toute section dénombrable de* E *est contenue dans une section dénombrable majeure* (qui n'est renfermée dans aucune autre section dénombrable).

Les sections dénombrables majeures sont disjointes, donc en quantité dénombrable. Soit D_0 leur réunion ; D_0 est dénombrable. Posons $F = E - D_0$.

Toute section s de F *est indénombrable* [F est (ind)].

Si s était dénombrable, en lui ajoutant tout point x de D_0 compris entre deux points de s, on aurait une section dénombrable de E; s serait dans D_0, non pas dans F.

Si, l'élément c et l'ensemble e étant inclus dans F, *c est ordinalement limite de e* DANS F *d'un certain côté* (de *c*), *il l'est pareillement* DANS E.

Entre c et la partie e' de e, située du côté de c considéré, s'il n'y a aucun point de F, il n'y a aucun point de E; c est donc limite de $e + D_0$ de ce côté.

Pour notre démonstration, nous puiserons successivement dans E une infinité dénombrable de points p, q. Nous estimons légitime cette procédure, dès que E est supposé donné, défini, existant, indénombrable.

L'opération O(s). — s étant une section de F, *l'opération* O(s) est une décomposition progressive de s en tranches disjointes $i'_1, i'_2, ., i'_\alpha, .$ $[i'_\alpha = (p_\alpha, q_\alpha)]$ et un ensemble complémentaire V' dont chaque point est bilatéralement limite des i'_α (des p_α, q_α).

Si s est $(\text{ind})_0$, p_1 et q_1 sont deux points quelconques de s.

Si s est $(\text{ind})_1$, l'un de p_1, q_1 est l'extrémité de s, l'autre est quelconque dans s.

Si s est $(\text{ind})_2$ (s est une tranche), d'extrémités a, b : $p_1 = a$, $q_2 = b$ et q_1, $p_2 (q_1 \prec p_2)$ sont quelconques dans l'intérieur de s.

Dans le premier cas $s - i'_1$ forme deux sections $(\text{ind})_0$. Dans le second cas $s - i'_1$, dans le troisième $s - i'_1 - i'_2$ est une section (ind) de s. Sur cette section, sur l'une des deux premières, on recommence en y prenant une tranche $i'_2(p_2, q_2)$ ou $i'_3(p_3, q_3)$. On définit de proche en proche un i'_n pour tout $n < \omega$.

$s - \sum_{n<\omega} i'_n$ peut ne contenir aucune section de s. Cet ensemble V' est alors formé de points bilatéralement limites des i'_n. Sinon, dans une des sections σ restant dans s [et σ est $(\text{ind})_{0,\,1 \text{ ou } 2}$], on reprend l'opération comme au départ. Les tranches $i'_1, i'_2, \ldots, i'_\alpha, \ldots$. sont disjointes. α reste inférieur à un nombre μ de la classe II (μ de seconde espèce). $s - \sum_{\alpha<\mu} i'_\alpha = \text{V}'$ ne contient pas de section de s. Les i'_α s'énumèrent en $i'(1), \ldots, i'(n), \ldots, (n < \omega)$, $i'(n)$ ayant pour extrémités $p(n)$, $q(n)$. Au lieu de $s[i'(n)]$ nous écrivons $s'(n)$. Soit Δ' la réunion des $p(n)$, $q(n)$; Δ' *est dénombrable*; s est ainsi décomposé : $s = \Delta' + \text{V}' + \Sigma s'(n)$.

V' *est formé des points bilatéralement limites de* Δ' *dans* F (et dans E).

Décomposition de F. — On exécute d'abord l'opération O(F) qui donne $\text{F} = \Delta_0 + \text{V}_0 + \Sigma s(n)$.

L'application de O(s) à $s(n_1)$ donne $s(n_1) = \Delta(n_1) + \text{V}(n_1) + \sum_n s(n_1, n)$.

Soit Σ une suite d'entiers positifs quelconques déterminés $(n_1, n_2, \ldots, n_\lambda, \ldots)$ les ordinaux croissants λ n'étant pas limités *a priori*, et soit Σ_α la section commençante de Σ limitée aux $\lambda < \alpha$.

Généralement, si $s(\Sigma_\alpha)$ est défini [et $(\text{ind})_{0,\,1 \text{ ou } 2}$], l'opération O appliquée à cette section donne

$$s(\Sigma_\alpha) = \sum_n i(\Sigma_\alpha, n) + \text{V}(\Sigma_\alpha) = \Delta(\Sigma_\alpha) + \text{V}(\Sigma_\alpha) + \sum_n s(\Sigma_\alpha, n);$$

$\Delta(\Sigma_\alpha)$ formé des extrémités des $i(\Sigma_\alpha, n)$ est dénombrable et $\text{V}(\Sigma_\alpha)$ est composé des points de $s(\Sigma_\alpha)$ bilatéralement limites de $\Delta(\Sigma_\alpha)$; Les $s(\Sigma_\alpha, n)$ sont $(\text{ind})_0$ et $\Sigma_{\alpha+1}$ est $(\Sigma_\alpha, n_\alpha)$.

Si pour tous les $\beta < \alpha$, $s(\Sigma_\alpha)$ existe, examinons l'existence de $s(\Sigma_\alpha)$.

1° Quand α est de première espèce, nous venons de déduire $s(\Sigma_\alpha)$ de $s(\Sigma_{\alpha-1})$,

2° Si α est de deuxième espèce ($\alpha = \omega$ ou $\alpha = \omega \times \theta$), $s(\Sigma_\alpha)$, *si elle existe*. est par définition la section $[(\text{ind})_{0,1 \text{ ou } 2}]$ commune aux $s(\Sigma_\beta)$ pour $\beta < \alpha$.

Les sections $s(\Sigma_\alpha)$ sont décroissantes; $s(\Sigma_\alpha)$ contient la tranche $i(\Sigma_{\alpha+1})$, dont l'intérieur est $s(\Sigma_{\alpha+1})$. Les extrémités $p(\Sigma_{\alpha+1})$ croissent ordinalement dans E, les $q(\Sigma_{\alpha+1})$ décroissent. D'après le lemme, *les α sont bornés par un nombre* $\rho = \rho(\Sigma)$ *de la classe* II; $s(\Sigma_\rho)$ n'existe pas. ρ est de seconde espèce. On peut dans la suite donnée Σ supprimer n_ρ et tous les nombres n_λ ultérieurs ($\lambda \geqq \rho$).

L'ensemble commun à toutes les $s(\Sigma_\alpha)$ pour $\alpha < \mu$ ou bien est vide, ou bien est formé d'un seul élément *bilatéralement limite de* $\sum_{\alpha<\mu} \Delta(\Sigma_\alpha)$.

Il existe un nombre ν *de la classe* II limitant tous les nombres $\rho(\Sigma)$ relatifs aux diverses suites Σ.

Sinon, il existerait un entier positif x_1 tel que, pour les suites commençant par x_1, les nombres $\rho(\Sigma)$ ne seraient pas bornés dans leur ensemble (sinon par Ω, initial de la classe III). Et un autre nombre x_2 tel que, pour les suites Σ commençant par (x_1, x_2) la même conclusion serait vraie. On trouverait une suite $\zeta = (x_1, x_2, \ldots)$ du type $\tau(\Omega)$, telle que $s(\zeta_\alpha)$ existerait quel que fût $\alpha < \Omega$.

Toutes les suites Σ peuvent être limitées à leur section commençante de type τ_ν.

Si α est de deuxième espèce, les $s(\Sigma_\alpha)$, $s(\Sigma'_\alpha)$ existantes et correspondantes à deux suites Σ_α, Σ'_α non identiques sont disjointes.

Pour chaque valeur de α, les $s(\Sigma_\alpha)$, existantes, distinctes et correspondant à toutes les suites Σ possibles sont en quantité dénombrable.

Dès lors $\Delta_\alpha = \sum \Delta(\Sigma_\alpha)$ la sommation étant étendue *à toutes les suites Σ_α pour lesquelles $s(\Sigma_\alpha)$ existe, est dénombrable*. Donc $D = \sum_{\alpha \leqq \theta} \Delta(\Sigma_\alpha)$ est dénombrable].

$V = F - D$ *est formé de points bilatéralement limites de* D.

Application conforme de E. — $D + D_0$ dénombrable est semblable à un ensemble H, régulier sur l'intervalle $j(0, 1)$ de l'axe réel, et inclus dans l'ensemble η des nombres rationnels de j. A tout point de V correspond un point unique de $j - H$. L'application de E sur un sous-ensemble de j est faite.

On démontre d'une façon analogue un théorème plus général.

ϖ désignant une puissance, appelons *continu élémentaire de puissance* 2^ϖ un ensemble de fermeture G_ϖ d'une matrice des ordinations (2) de la puissance ϖ :

(2) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 345.

Si un ensemble ordonné E *est tel que toute famille de sections de* F *disjointes a une puissance au plus égale à* ϖ, E *est semblable à un sous-ensemble de* G_ϖ.

Un exposé plus complet figure dans le quatrième fascicule de mon livre : *L'Énumération transfinie.*

ASTRONOMIE. — *Observation de l'éclipse totale de Lune du* 29-30 *janvier* 1953. Note de M. **Ernest Esclangon.**

Un ciel d'une transparence et d'une pureté exceptionnelles, en Haute-Provence, a permis l'observation de l'éclipse de Lune du 29-30 janvier, dans des conditions éminemment favorables. Nous avons pu, personnellement, en suivre les différentes phases à Mison (Basses-Alpes). La finesse des images et des colorations s'est montrée remarquable. Parmi les caractères particuliers méritant d'être notés, on peut formuler les suivants :

Durant la première phase (d'une durée d'une heure environ) suivant l'entrée de la Lune dans l'ombre (celle-ci abordant le disque dans son angle sud), on pouvait remarquer une dissymétrie sensible de l'ombre par rapport au diamètre lunaire normal à la corde joignant les extrémités du terminateur de l'ombre sur la Lune. Un tel caractère peut s'expliquer, soit par une dissymétrie réelle tenant à celle de l'atmosphère terrestre sur le cercle de contact des rayons solaires tangents à la Terre, soit par des variations de l'albedo sur des plages lunaires différentes. Dans la phase en quelque sorte symétrique, après la fin de la totalité (l'ombre se détachant du disque par l'angle est), deux heures plus tard, cette circonstance avait disparu, la symétrie de l'ombre étant devenue parfaite.

Un caractère assez remarquable a consisté dans la coloration des bords de l'ombre. La partie centrale était, ainsi qu'il est observé le plus souvent, d'un rouge cuivreux allant en se dégradant vers les bords. Pendant les phases d'éclipse partielle, les bords de l'ombre paraissaient grisâtres, sur une largeur de plusieurs minutes d'arc, mais pendant la période de totalité, alors qu'était absent tout effet d'illumination par les parties de la Lune encore éclairées, les régions de l'ombre voisines du bord étaient d'un *bleu* pâle très pur et très prononcé, ce que nous avons eu rarement l'occasion d'observer avec tant de netteté. Cette coloration s'est maintenue pendant toute la durée de la totalité, masquée ensuite, dans la phase d'éclipse partielle consécutive, par l'illumination lunaire.

RADIOBIOLOGIE. — *Atténuation de la radiosensibilité du Rat et du Cobaye par l'hormone de croissance antéhypophysaire.* Note de MM. **Antoine Lacassagne** et **Herbert Tuchmann-Duplessis.**

L'hormone somatotrope, injectée à la dose de 1 mg pendant six jours consécutifs, réduit les effets toxiques des rayons X (500 r), chez le Rat irradié *in toto*. Cette radiorésistance provoquée ne s'observe que pour des doses proches du seuil de la léthalité. Elle n'est pas due à l'hyperglycémie provoquée par le traitement hormonal.

Les substances nombreuses et diverses, essayées depuis quelques années dans le but d'atténuer les effets d'une exposition d'un organisme entier aux radiations ionisantes, n'abaissent le taux de mortalité que si elles ont été administrées préalablement à l'irradiation. La plupart sont réductrices et agiraient en neutralisant une partie des produits oxydants formés dans les tissus irradiés. Parmi les exemples cités dans une revue récente (¹), nous ne rappellerons ici que le cas du glucose : un pourcentage important des rats rendus hyperglycémiques par l'injection intrapéritonéale de glucose survit à une irradiation généralement léthale (²).

La connaissance de ces faits nous a incités à contrôler une interprétation que nous avions admise *a priori*, pour expliquer un fait mentionné par H. Selye, dans une conférence donnée à Paris en mai dernier : que la croissance de rats irradiés pouvait être maintenue par l'administration d'hormone somatotrope. Aucune indication précise n'avait été fournie par l'auteur sur les données de son expérience; d'autre part, nous n'avions connaissance, sur ce sujet, d'aucune publication à laquelle nous eussions pu nous reporter (³). Supposant que Selye avait dû préparer ses animaux par des injections d'hormone de croissance avant l'irradiation, nous interprétions son résultat comme la conséquence de l'action diabétogène bien connue de cette hormone : ayant mis ses rats en état d'hyperglycémie, il avait reproduit de façon indirecte l'expérience de Loiseleur et Velley.

Expérience sur le Cobaye. — Parmi 11 animaux de 160 g en moyenne, quatre sont préparés par l'injection sous-cutanée de 1 cm^3 d'hormone somatotrope Choay (10 unités-Rat par jour) pendant les six jours précédant l'irradiation.

Irradiation simultanée des 11 cobayes, chacun étant placé dans une loge d'une boîte compartimentée : rayons X, 180 kV, 12 mA; filtre, 0,3 mm Cu + 1 mm Al; distance, 70 cm; durée, 5 mn; dose, 150 r.

(¹) A. Lacassagne, *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr.*, 75, 1951, p. 98.

(²) J. Loiseleur et G. Velley, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 182.

(³) C'est seulement en novembre que nous reçûmes un tirage à part du travail publié par H. Selye, E. Salgado and J. Procopio, *Acta Endocrinol.*, 9, 1952, p. 337.

Dès le lendemain, injections quotidiennes d'hormone pendant six jours aux quatre pré-traités et à deux autres irradiés. Les cinq derniers animaux ne reçoivent aucun traitement et servent de témoins.

Les résultats immédiats parurent concluants : maintien d'une croissance pondérale pendant quatre ou six jours chez trois pré-traités sur quatre; glycémie de 1,42 g/l chez l'un d'eux, au lieu de 1,16 et 1,19 g/l chez deux cobayes normaux.

A l'opposé, perte de poids dès le lendemain de l'irradiation chez les post-injectés et les non-injectés; mort de six d'entre eux du 4e au 7e jour. Cependant, les pré-injectés se mirent à maigrir à leur tour et ne survécurent que de quelques jours aux précédents.

Expériences chez le Rat. — Elles ont été au nombre de huit. Sept fois, elles ont porté sur 14 animaux de 120 à 140 g (dont deux destinées à la mesure de la glycémie après six injections; six pré- et post-injectés; trois post-injectés; trois témoins non injectés). Dans la dernière expérience, on a utilisé 24 rats (irradiés à 900 r) dont six pré-injectés, six post-injectés et 12 témoins.

Dans quatre expériences, on s'est servi de l'hormone Choay à la dose de 7 unités-Rat par jour; dans les quatre autres, on a injecté 0,5 ou 1 mg par jour de l'hormone de croissance « somatropin » purifiée par le Docteur Ellis et que le Professeur Evans de Berkeley nous a procuré.

Les doses de rayons X administrées, dans les conditions techniques précédemment indiquées furent : 250 r (une expérience), 300 r (trois expériences), 500 r (deux expériences) et 900 r (deux expériences).

Les résultats furent moins démonstratifs que chez le Cobaye. Dans toutes les expériences, l'irradiation fut suivie d'une perte de poids, en dépit de l'administration préalable d'hormone ayant provoqué de l'hyperglycémie. Cependant, à partir du 5e jour après une dose de 300 r, une différence se manifestait entre les lots d'animaux : alors que chez les témoins la perte de poids s'accélérait, entraînant la mort du 5e au 11e jour, l'état général des pré-injectés s'améliorait. Mais, il en était de même pour les post-injectés, ce qui ruinait notre interprétation du rôle prédominant de l'hyperglycémie dans la protection (*fig.* 1).

A 500 r, l'expérience faite avec l'hormone « somatropin » à la dose quotidienne de 1 mg, confirma l'action curative des injections administrées après l'irradiation (*fig.* 2). Mais il n'en fut pas de même pour une dose de 900 r, après laquelle tous les animaux, injectés ou non, moururent sensiblement dans les mêmes délais.

Une dernière expérience fut réalisée après que nous eûmes pris connaissance de celle de Selye et collab., qui avait consisté dans l'irradiation à 671 r de six rats dont trois reçurent ensuite, dans une journée, deux

doses de 1,5 mg d'hormone somatotrope; après quoi, nouvelle irradiation à 671 r, six jours après la première (au 4ᵉ jour du traitement hormonal).

Nous avons injecté à six rats, matin et soir, 1,5 mg de somatropin, l'avant-veille et la veille de l'irradiation à 900 r. Le 3ᵉ jour après celle-ci,

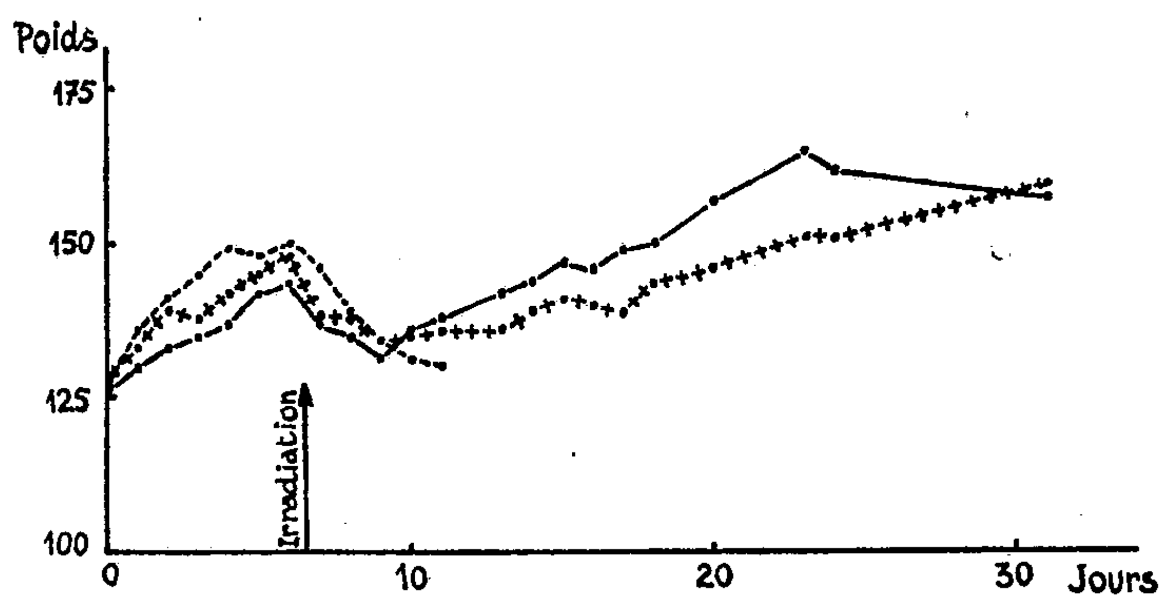


Fig. 1. — Rayons X : 300 r; hormone de croissance Choay : 7,5 unités-Rat par jour
Trait plein : pré- et post-injectés. — *Croix* : post-injectés. — *Pointillé* : témoins.

les injections furent commencées sur six autres irradiés. Dans ces conditions, la protection fut nulle, comme dans l'autre expérience à la même dose. Huit jours après l'irradiation, 9 témoins et 10 traités étaient morts;

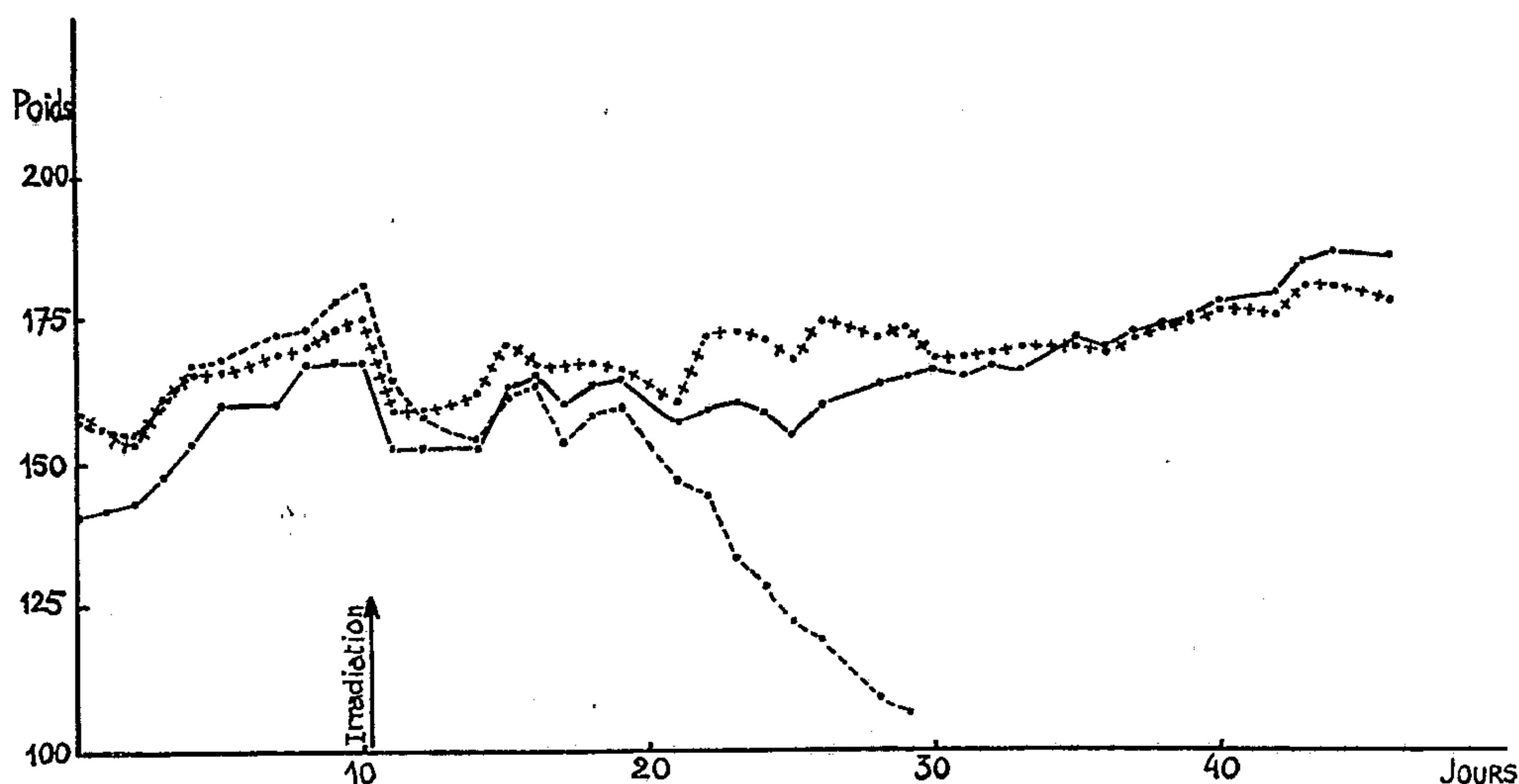


Fig. 2. — Rayons X : 500 r; hormone américaine « somatropin » : 1 mg par jour.
Trait plein : pré- et post-injectés. — *Croix* : post-injectés. — *Pointillé* : témoins.

après cinq semaines, des quatre rats survivants : un appartenait au lot des six pré-injectés, un à celui des post-injectés et deux à celui des 12 témoins.

Conclusions. — L'hormone somatotrope peut diminuer la radiosensibilité du Cobaye et du Rat, dans un intervalle étroit des doses léthales

ou subléthales. Chez le Cobaye, elle ne semble exercer qu'une action protectrice. Chez le Rat, elle a une action à la fois protectrice et curative faible, à la dose de 1 mg administrée quotidiennement pendant les six jours qui précèdent ou qui suivent une irradiation à 500 r.

Si la radiorésistance du Cobaye pouvait être attribuée à l'effet hyperglycémiant de l'hormone somatotrope, ce mécanisme ne saurait être envisagé pour les rats qui ont bénéficié également du traitement hormonal lorsque celui-ci a été institué après l'irradiation. Le mécanisme réel devra probablement être cherché dans les effets favorisants qu'exerce l'hormone somatotrope sur le métabolisme protéique.

MORPHOLOGIE COMPARÉE. — *La véritable fronde des Fougères anciennes et la phylogénèse de la fronde.* Note de M. **Louis Emberger.**

On a l'habitude d'appeler fronde chez les Fougères anciennes, l'ensemble des systèmes ramifiés, caulinaires (Stauroptéridales) ou mixtes, c'est-à-dire partie caulinaires, partie foliaires (Zygoptéridales), correspondant à la fronde des Fougères modernes. Cette homologation repose sur la ressemblance vraiment grande, par exemple, entre les frondes de *Polypodium vulgare*, de *Phegopteris* ou de *Pteridium*, portées par leurs rhizomes, et l'appareil appelé jusqu'à présent fronde chez les Fougères anciennes rhizomateuses. La seule différence essentielle entre les frondes de Polypodes et de Zygoptéridales, à part le fait que chez ces dernières les pennes sont par paires, au lieu d'être solitaires, est que, dans les Fougères modernes, le rachis principal de la fronde a une structure foliaire, alors que chez les Fougères anciennes, il est à l'état d'axe, d'où le nom de *phyllophore* donné par Paul Bertrand à cet organe.

Cette homologation classique des frondes est, en réalité, superficielle; il est facile de le constater.

Chez les Zygoptéridales à rhizome (axe principal) rampant, cet organe se ramifiait d'après le mode dichotomique et émettait de distance en distance des axes qui, au lieu de rester à l'état rhizomateux, se dressaient et devenaient aériens; ils constituaient les « rachis principaux » (phyllophores) des « frondes », lesquels se ramifiaient à leur tour, mais ces dernières ramifications n'étaient plus caulinaires, mais foliaires : elles constituaient les « pennes ».

Il est évident qu'il n'y a aucune différence entre un phyllophore de Zygoptéridale pourvu de ses « pennes », et un axe feuillé ordinaire d'Angiosperme. Par conséquent, la vraie fronde des Fougères anciennes est l'organe décrit chez ses végétaux sous le nom de *penne.*

Cette conclusion est conforme aux lois de la morphologie comparée; elle est confirmée aussi par des observations qu'on peut faire chez des

Fougères modernes montrant ainsi que le plan fondamental des Fougères anciennes survit dans quelques formes vivantes. L'exemple le plus net est fourni par les *Nephrolepis* à rhizomes ou stolons. *N. exaltata* a des rhizomes *aphylles*, qui se ramifient en donnant des rameaux secondaires courts, redressés, développant des bouquets de frondes. Si ces rameaux secondaires étaient très allongés et les frondes espacées, nous aurions exactement une Fougère du *type Zygoptéridale* : les axes courts sont exactement des *phyllophores* et, les frondes, homologues des « pennes ».

L'homologie exacte entre frondes des Fougères paléozoïques et modernes nous éclaire encore sur d'autres points. Elle permet de comprendre la nature des « *pennes intercalaires* » (*Zwischenfiedern* des auteurs allemands) (exemple : *Etapteris Lacattei*) ; ces organes sont des frondes plus simples et expriment un dimorphisme foliaire, répandu chez les Fougères. Elle montre que les « pennes doubles » des Zygoptéridales sont comparables aux frondes doubles, qui seraient sessiles, des *Camptopteris* (Dipteridacées secondaires). Enfin, elle ouvre des horizons pour une meilleure connaissance de la morphologie des Fougères à rhizomes aériens grimpants et ramifiés ou du type *Oleandra* et nous fait comprendre la phylogénie de la fronde des Fougères, à partir de types entièrement caulinaires, donc dépourvus de frondes, tels les *Stauropteris*.

La genèse de la fronde est liée à une foliarisation basipète, foliarisation progressive de systèmes caulinaires, commençant par les ramifications ultimes et s'étendant peu à peu à des ensembles ramifiés de plus en plus importants.

Les premières frondes étaient très petites, construites avec le concours d'un petit nombre d'axes foliarisés, et fixées sur des ramifications d'un ordre plus ou moins élevé. Puis, la fronde a grandi par emprise de plus en plus grande de la structure foliaire, impliquant des ramifications d'ordre de plus en plus important, atteignant, chez les Zygoptéridales, les axes secondaires (phyllophores) et englobant finalement ceux-ci dans les Fougères modernes. Parallèlement, la formation d'un limbe accompagnant la foliarisation a donné progressivement au système la forme d'une lame plate [1]. Le terme est le type Filicale à rhizome ou stipe non ramifié sur lequel sont insérées directement des frondes entières.

Il est remarquable que la charpente morphologique utilisée par la phylogénèse pour construire au cours des temps tous les types de frondes, existait déjà complètement chez les Filicales les plus primitives que nous connaissions, ce qui est sans doute à l'origine de l'homologation erronée signalée.

---

(1) Dans les Fougères sans limbe, les frondes ont une tendance très nette au buissonnement (exemples : *Metaclepsydropsis*, *Trichomanes* sp. plur.).

M. **Robert Courrier** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de remettre à l'Académie, pour la Bibliothèque de l'Institut, ce livre qui renferme les travaux du Colloque sur *la différenciation sexuelle chez les Vertébrés*. Ce Colloque, que j'ai présidé au Collège de France, a été organisé par le Centre National de la Recherche Scientifique et placé sous le patronage de **Pol Bouin** et **Paul Ancel**. Ainsi que je l'indique dans la *Préface*, des biologistes étrangers de grand renom y ont apporté les fruits de leurs travaux, auxquels se sont ajoutés les résultats de nos compatriotes, eux-mêmes spécialistes de haute réputation.

M. **André Danjon** fait hommage à l'Académie du tome XXI des *Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures*, dans lequel sont publiés les ouvrages suivants : *Les Mètres prototypes du Bureau International. Notes historiques. Rénovation. Étude*, par MM. Albert Pérard et Charles Volet; *Remarques sur le calcul des étalonnages et des calibrages*, par MM. Nicolas Cabrera et Henri Moreau; *Étude sur la flexion des étalons de longueur*, par M. Charles Volet; *Coordination des unités électriques au Bureau International des Poids et Mesures* (1932-1948), par M. Miroslav Romanowski; *Théorie de l'équilibrage du pont double*, par M. Michel Gautier; *Comptes Rendus des Séances de la Neuvième Conférence générale des Poids et Mesures, réunie à Paris en* 1948; *Les Récents progrès du Système Métrique*, 1948, par M. Albert Pérard.

Ce nouveau volume de la collection du Bureau International apporte en particulier une contribution importante et opportune au problème de la définition du mètre, qui se pose avec une acuité accrue depuis que l'on connaît des radiations monochromatiques de haute qualité métrologique susceptibles de constituer un étalon naturel de longueur. Cette question devra être étudiée soigneusement, compte tenu des perfectionnements apportés par le Bureau International des Poids et Mesures dans la construction des étalons à traits et dans les méthodes de comparaison.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie de son Mémoire intitulé : *Les Termitomyces du Cameroun et du Congo français*, paru dans le volume LXXX des *Mémoires de la Société Helvétique des Sciences Naturelles*.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1953, ouvert en la séance du 26 janvier, est clos en celle du 2 février.

52 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. Mathématiques : *Prix Carrière, Médaille Émile Picard, prix en hommage aux savants français assassinés par les Allemands en* 1940-1945. — MM. J. Hadamard, Ém. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, J. Pérès, R. Garnier.

II. Mécanique : *Prix Montyon, Fourneyron, Pierson-Perrin.* — MM. Ém. Borel, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia A. Caquot, J. Pérès, H. Beghin, M. Roy, N....

III. Astronomie : *Prix G. de Pontécoulant, fondations Antoinette Janssen et Lamb.* — MM. E. Esclangon, Ch. Maurain, L. de Broglie, G. Fayet, L. Picart, J. Chazy, P. Montel, J.Cabannes, A. Danjon, J. Baillaud.

IV. Géographie : *Prix Gay, Tchihatchef.* — MM. Ch. Maurain, J. Tilho, L. de Broglie, G. Durand-Viel, A. Chevalier, É.-G. Barrillon, Em. de Martonne, R. Courrier, D. Cot, G. Poivilliers, H. Humbert.

V. Navigation : *Prix Plumey.* — MM. Ém. Borel, M. de Broglie, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, G. Julia, A. Caquot, G. Durand-Viel, É.-G. Barrillon, J. Pérès, Em. de Martonne, H. Beghin, D. Cot, G. Poivilliers, M. Roy, N....

VI. Physique : *Prix Henri de Parville, fondations Danton, Fernand Holweck.*— MM. M. de Broglie, Ch. Maurain, A. de Gramont, L. de Broglie, Ch. Mauguin, C. Gutton, F. Joliot, J. Becquerel, J. Cabannes, G. Ribaud, L. Leprince-Ringuet, E. Darmois.

VII. Chimie : *Prix Montyon des Arts insalubres, Jecker, médaille Berthelot, prix Philippe A. Guye, Schutzenberger.* — MM. G. Bertrand, M. Delépine, M. Javillier, P. Lebeau, J. Duclaux, P. Jolibois, R. Courrier, L. Hackspill, P. Pascal, Ch. Dufraisse.

VIII. Minéralogie et Géologie : *Prix Fontannes.* — MM. M. Caullery, Ch. Jacob, Ch. Mauguin, F. Grandjean, Em. de Margerie, P. Jolibois, R. Courrier, A. Michel-Lévy, A. Demolon, P. Fallot.

IX. Botanique : *Prix Montagne, Foulon.* — MM. G. Bertrand, L. Blaringhem, A. Chevalier, Em. de Martonne, G. Ramon, R. Souèges, R. Courrier, R. Heim, R. Combes, H. Humbert.

X. Économie rurale : *Prix Paul Marguerite de La Charlonie, Foulon.* — MM. Em. Leclainche, G. Bertrand, L. Blaringhem, M. Javillier, A. Chevalier, R. Courrier, A. Demolon, A. Mayer, M. Lemoigne, N....

XI. Anatomie et Zoologie : *Prix Pouchard.* — MM. M. Caullery, P. Portier, É. Roubaud, P. Wintrebert, L. Fage, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, N....

XII. Anthropologie : *Prix André-C. Bonnet.* — MM. M. Caullery,

L. Blaringhem, P. Portier, A. Chevalier, L. Fage, L. Binet, R. Courrier, P.-P. Grassé.

XIII. MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon*, *Barbier*, *Bréant*. — MM. Em. Leclainche, P. Portier, E. Sergent, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, J. Tréfouël, A. Lacassagne, G. Guillain, L. Bazy.

XIV. CANCER ET TUBERCULOSE : *Prix Bariot-Faynot*, *fondation Roy-Vaucouloux*, *prix Eugène et Amélie Dupuis*. — MM. M. Caullery, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, Ch. Laubry, R. Leriche, A. Lacassagne, G. Guillain.

XV. PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon*, *Pourat*. — MM. M. Caullery, P. Portier, L. Binet, G. Ramon, R. Courrier, P.-P. Grassé, A. Lacassagne, G. Guillain.

XVI. APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE : *Prix Henri Giffard*. — MM. L. de Broglie, R. Esnault-Pelterie, E.-G. Barrillon, A. Portevin, A. Pérard, G. Ramon, R. Courrier, P. Chevenard, R. Barthélemy, G. Darrieus, H. Parodi.

XVII. STATISTIQUE : *Prix Montyon*. — MM. Ém. Borel, L. Blaringhem, Ch. Maurain, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, A. Denjoy, R. Courrier.

XVIII. HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES : *Prix Binoux*. — MM. Ém. Borel, M. Caullery, M. Delépine, H. Villat, L. de Broglie, J. Chazy, P. Montel, R. Courrier, R. Heim.

XIX. OUVRAGES DE SCIENCES : *Prix Henri de Parville*. — MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier et trois membres élus : MM. É. Borel, M. Caullery, A. Pérard.

XX. *Médailles Lavoisier*, *Henri Poincaré*. — MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier.

XIX. *Prix d'Aumale*, *Hirn*, *Charles-Louis de Saulses de Freycinet*, *Henri Becquerel*, *Mme Victor Noury*, *fondations Girbal-Baral*, *Lamb*, *fonds des Laboratoires*, *fondations Barbier-Muret*, *Cassé-Fleury*, *Thors*, *Gibou*, *Alexandre Darracq*, *Leroy-Drouault*, *Octave Mirbeau*, *Mottart*. — MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier; É. Borel, G. Bertrand.

XXII. *Prix fondé par l'État* (GRAND PRIX DES SCIENCES PHYSIQUES). — MM. M. Caullery, L. Blaringhem, M. Delépine, A. Chevalier, L. Binet, R. Courrier, R. Leriche, P.-P. Grassé.

XXIII. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES MATHÉMATIQUES PURES OU APPLIQUÉES). — MM. Ém. Borel, H. Villat, L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, J. Pérès, P. Chevenard.

XXIV. *Prix Henri Wilde*. — MM. Ém. Borel, G. Bertrand, E. Esclangon,

M. Delépine, A. de Gramont, L. de Broglie, A. Portevin, R. Courrier, J. Cabannes.

XXV. *Prix Albert Ier de Monaco.* — MM. A. Chevalier, M. de Broglie, L. de Broglie, R. Courrier, et sept membres qui seront élus ultérieurement.

XXVI. *Prix Général Muteau* (Sciences physiques). — MM. G. Bertrand, M. Caullery, M. Delépine, Ch. Jacob, A. Chevalier, L. Binet, A. Portevin, R. Courrier.

XXVII. *Prix Laura Mounier de Saridakis.* — MM. A. Chevalier; L. de Broglie, R. Courrier; J. Cabannes, G. Ribaud; G. Bertrand, P. Lebeau; P. Portier, L. Binet.

XXVIII. *Prix Ernest Dechelle* (Sciences mathématiques). — MM. L. de Broglie, G. Julia, J. Chazy, P. Montel, É.-G. Barrillon, A. Denjoy, A. Pérard, J. Cabannes.

CORRESPONDANCE.

M. **Léon Képinoff** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° International Union of pure and applied Chemistry. XIIIth International Congress of pure and applied Chemistry. XVII th Conference of the Union. Stockholm, July 29 to August 4, 1953. Uppsala, August 5 to 7, 1953. *Second Circular.*

2° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Les principes physiques et la formulation des lois expérimentales. Conséquences pour la philosophie des sciences. Calcul effectif de différents types de lois*, par Pierre Vernotte.

3° Edgar Goldschmid. *The Influence of the Social Environment on the Style of Pathological Illustration. — Les scènes anatomiques vues par les artistes au cours des siècles.*

4° Academia das Ciências de Lisboa. Biblioteca de altos estudos. Une collection d'ouvrages concernant les Conférences faites en 1932, 1933, 1934 et 1951.

5° Consejo superior de investigaciones cientificas. Universidad de Barcelona. *Collectanea mathematica.* Volumen I, fasc. 1-2; Volumen II, fasc. 1-2; Volumen III, fasc. 1-2.

6° The science reports of the Research Institutes. Tôhoku University. Series B (Technology). *The Reports of the Institute of High Speed Mechanics Tôhoku University*. Vol. I, 1951; Vol. II, 1952.

7° Academia scientiarum et artium slovenica. Classis IV : Historia naturalis et medicina. Institutum geographicum. *Acta geographica* (*Geografski Zbornik*), I.

ALGÈBRE. — *Sur l'extension d'un groupe de permutations d'un ensemble fini à l'ensemble des parties de celui-ci.* Note (*) de M. **Marcel Paul Schützenberger**, présentée par M. René Garnier.

L'extension d'un groupe de permutations $\mathcal{G}$ à l'ensemble $\mathfrak{P}(E)$ des parties d'un ensemble E de puissance finie n, détermine une partition de $\mathfrak{P}(E)$ en classes d'équivalences X_i que l'on peut ordonner, $X_i < X_j$ signifiant que toute partie de E membre de X_j contient $a^i_j \neq 0$ membres de X_i.

Les résultats que l'on énoncera ici sans démonstration facilitent la solution du problème qui se rencontre dans bien des applications du calcul effectif de de ces « *nombres d'incidence* » a^i_j.

Notations. — h_i désignera la puissance de X_i (c'est-à-dire l'indice du sous-groupe de $\mathcal{G}$ laissant invariante une partie de E membre de X_i). On appellera « dimension » de la classe X_i la puissance des parties de E qui la constituent et $r(\lambda)$ sera le nombre des classes de dimension λ. A^λ_μ sera la matrice à $r(\lambda)$ colonnes et $r(\mu)$ lignes dont les éléments sont les a^i_j relatifs à l'incidence des classes de dimension λ dans celles de dimension μ. A sera la matrice carrée à $r = \sum_{\lambda=0}^{n} r(\lambda)$ lignes et colonnes formées par tous les a^i_j, C la matrice déduite de A en remplaçant tous les a^i_j par des zéros sauf quand la dimension de X_j excède d'une unité celle de X_i (c'est-à-dire que $C = A^0_1 \dotplus A^1_2 \dotplus A^2_3 \ldots \dotplus A^{n-1}_n$). Enfin H sera la matrice diagonale d'élément h_i.

1° Il est possible de permuter les lignes et les colonnes de A de telle sorte que, d'une part, A soit une matrice triangulaire d'élément diagonal $a^i_i = 1$ et, d'autre part, HA soit symétrique par rapport à la *deuxième diagonale*. $HAH^{-1} = |b^i_j|$ livre le nombre b^i_j de membres de X_j *contenant* un membre de X_i.

2° Pour tout $\lambda < \mu < \nu$ on a

$$A^\mu_\nu A^\lambda_\mu = \begin{bmatrix} \nu - \lambda \\ \nu - \mu \end{bmatrix} A^\lambda_\nu.$$

Par conséquent : $A = \exp C$ et $A^{-1} = \exp(-C)$.

3° Les matrices carrées $A^\lambda_{n-\lambda}$ (donnant l'incidence des classes de dimension λ dans les classes constituées par les complémentaires dans E des membres de

(*) Séance du 26 janvier 1953.

celles-ci) sont complètement réductibles. Elles admettent pour valeurs propres les

$$\rho_\lambda(i) = (-1)^i \begin{bmatrix} n-\lambda-i \\ \lambda-i \end{bmatrix} \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots, \lambda),$$

chacune avec le degré de multiplicité $s(i) = r(i) - r(i-1)$.

Il en découle que si $\lambda \leq \mu \leq n/2$ on a aussi $r(\lambda) \leq r(\mu)$.

4° Il est possible de trouver une matrice carrée P à r lignes et r colonnes telle que PAP^{-1} soit formée de matrices rectangulaires $A^{*\lambda}_\mu$ n'ayant au maximum qu'un seul élément non nul dans chaque ligne et dans chaque colonne, les $A^{*\lambda}_\mu$ correspondant biunivoquement aux A^λ_μ.

P peut être représenté comme la somme directe $P_0 \dotplus P_1 \dotplus \ldots \dotplus P_i \dotplus \ldots \dotplus P_n$ où P_λ pour $\lambda \geq n/2$ est une matrice dont les colonnes sont les vecteurs propres de $A^{n-\lambda}_\lambda$ et P_λ pour $\lambda < n/2$ se déduit de $P_{n-\lambda}$ par retournement.

Il est donc possible de construire A en se donnant seulement la valeur des $r(\lambda)$ d'une part, et, d'autre part, soit la matrice carrée $A^{n/2-1}_{n/2+1}$, si n est pair soit la matrice carrée $A^{(n-1)/2}_{(n+1)/2}$, si n est impair.

Dualité. — Les expressions formelles $V^{(\lambda)}_j = \sum_{(i)} \alpha_{ji} X_i$, *où les* α_{ji} *appartiennent à un anneau commutatif* $\mathfrak{A}$ *et où les* X_i *ont même dimension* λ, *constituent un module* $\mathfrak{M}_\lambda$. *Les matrices* A^λ_μ *définissent des homomorphismes* $\mathcal{H}^\lambda_\mu$ *de* $\mathfrak{M}_\lambda$ *dans* $\mathfrak{M}_\mu$. *D'autre part, à tout* $V^{(\lambda)}_j = \sum_{(i)} \alpha_{ji} X_i$ *correspond biunivoquement son dual* $\overline{V}^{(n-\lambda)}_j = \sum_{(i)} \alpha_{ji} \overline{X}_i$, où $\overline{X}_i$ *désigne la classe formée par les complémentaire dans* E *des parties constituant* X_i. *Les résultats formulés plus haut permettent d'énoncer*

Si $\mathcal{H}^\lambda_\mu V^\lambda_j = 0$, *alors :* $\mathcal{H}^\lambda_{n-\lambda+\mu} \overline{V}^{(n-\lambda)}_j = 0$ *et réciproquement et les* α_{ij} *sont les composantes d'un vecteur propre de* $A^\lambda_{n-\lambda}$ *correspondant à la valeur* $+1$ *ou* -1.

Généralisation. — Sans pouvoir non plus entrer dans le détail des énoncés, ni développer les démonstrations, on signalera enfin que les résultats précédents peuvent être généralisés notamment dans le cas suivant : au lieu de E et d'un sous-groupe du groupe symétrique, on considère un espace projectif F de dimension n et à coordonnées dans un corps de Galois $GF(p^m)$ et un sous-groupe du groupe linéaire correspondant, $\mathfrak{P}(E)$ étant remplacé par l'ensemble des variétés linéaires de F. En particulier, on a toujours :

$$A = \mathrm{Exp}_p m\,(C)$$

où $\mathrm{Exp}_p m$ désigne la fonction que l'on a introduite dans une Note antérieure [1].

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 352.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Fonctions représentables au moyen d'une intégrale de Laplace.* Note de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On démontre certaines conditions nécessaires et suffisantes afin qu'une fonction soit exprimable au moyen d'une intégrale de Laplace, celle-ci étant supposée définie comme une intégrale généralisée de Lebesgue simplement convergente ([1]).

Afin qu'une fonction $f(s)$ soit réprésentable au moyen d'une intégrale de Laplace

$$f(s)=\int_0^\infty e^{-ts}\mathrm{F}(t)\,dt=\lim_{\mathrm{T}\to+\infty}\int_0^{\mathrm{T}} e^{-ts}\mathrm{F}(t)\,dt$$

convergente en un point d'abscisse $x_0 \geqq 0$, $\mathrm{F}(t)$ étant une fonction sommable (Lebesgue) dans tout intervalle $0\leqq t\leqq \mathrm{T}$, il est nécessaire et suffisant que :

1. *$f(s)$ soit holomorphe dans le demi-plan $\mathrm{R}s>x_0$.*

2. *$f(s)\to 0$ quand $s\to\infty$ sur n'importe quelle demi-droite $\arg s=\varphi$ intérieure à ce demi-plan $-(\pi/2)<\varphi<(\pi/2)$.*

3. *$f(s)/s$ soit bornée $|f(s)/s|<\mathrm{M}(x)$ dans chaque demi-plan fermé intérieur $\mathrm{R}s\geqq x>x_0$; [on peut alors écrire $f(s)=\mathrm{O}(|s|)$ dans $\mathrm{R}s\geqq x$].*

4. *La valeur principale de l'intégrale suivante :*

$$\alpha(t)=\mathrm{V.P.}\frac{1}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{ts}\frac{f(s)}{s}\,ds=\lim_{b\to+\infty}\frac{1}{2\pi i}\int_{x-ib}^{x+ib} e^{ts}\frac{f(s)}{s}\,ds$$

définisse une fonction $\alpha(t)$ absolument continue dans chaque intervalle $0\leqq t\leqq \mathrm{T}$ telle que $\alpha(0)=0$, et quand $t\to+\infty$:

$$\alpha(t)=\mathrm{O}(1)\qquad \text{si}\quad x_0=0;$$
$$\alpha(t)=o(e^{x_0 t})\qquad \text{si}\quad x_0>0.$$

La nécessité de ces conditions est bien connue ([2]). Nous allons démontrer qu'elles sont suffisantes.

Puisque $\alpha(t)$ admet une dérivée presque partout $\alpha'(t)=\mathrm{F}(t)$, en fixant s tel que $\mathrm{R}s>x>x_0$ on aura

$$\int_0^\infty e^{-ts}\mathrm{F}(t)\,dt=e^{-ts}\alpha(t)\Big|_0^\infty+\int_0^\infty e^{-ts}\,\mathrm{V.P.}\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{t\sigma}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,d\sigma\,dt$$

$$=\mathrm{V.P.}\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\int_0^\infty e^{t(\sigma-s)}\,dt\,d\sigma=\mathrm{V.P.}\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,\frac{d\sigma}{s-\sigma}=f(s).$$

([1]) Problème proposé par le Professeur G. Dœtsch à l'Académie des Sciences de Madrid le 19 avril 1952 (*Rev. Acad. des Sc. de Madrid*, 46, 1952, p. 125-136).

([2]) G. Dœtsch, *Handbuch der Laplace-Transformation*, 1, 1950, p. 35, 87 et 218.

Cette dernière égalité résulte de l'application courante du théorème de Cauchy au contour demi-circulaire formé par le diamètre vertical $[x-ib, x+ib]$ et la demi-circonférence à droite contenue dans $\mathrm{R}s \geqq x$. L'intégrale sur cette demi-circonférence

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \frac{f(x+b\,e^{\varphi i})}{x+b\,e^{\varphi i}}\,\frac{b\,e^{\varphi i}}{x+b\,e^{\varphi i}-s}\,d\varphi \to 0$$

tend certainement vers zéro quand $b \to \infty$, puisque la fonction intégrée tend vers zéro pour chaque φ tel que $-\pi/2 < \varphi < \pi/2$ tout en restant bornée pour tout $b > 0$ et $-\pi/2 \leqq \varphi \leqq \pi/2$.

Il existe donc

$$f(s) = \text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\int_0^{\infty} e^{t(\sigma-s)}\,dt\,d\sigma = \text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\lim_{\mathrm{T}\to+\infty}\int_0^{\mathrm{T}} e^{t(\sigma-s)}\,dt\,d\sigma$$

et cette intégrale de la limite est aussi la limite de l'intégrale

$$\lim_{\mathrm{T}\to+\infty}\text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\int_0^{\mathrm{T}} e^{t(\sigma-s)}\,dt\,d\sigma = \lim_{\mathrm{T}\to+\infty}\int_0^{\mathrm{T}} e^{-ts}\,\text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{t\sigma}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,d\sigma\,dt$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-ts}\,\text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty} e^{t\sigma}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,d\sigma\,dt$$

puisque $\int_0^{\infty} e^{t(\sigma-s)}\,dt$ converge uniformément dans chaque segment $[x-ib, x+ib]$ pour tout $b > 0$, et aussi parce que

$$\text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\int_0^{\mathrm{T}} e^{t(\sigma-s)}\,dt\,ds = \text{V. P.}\,\frac{s}{2\pi i}\int_{x-i\infty}^{x+i\infty}\frac{f(\sigma)}{\sigma}\left[\frac{e^{t(\sigma-s)}}{\sigma-s}\right]_0^{\mathrm{T}} d\sigma$$

est uniformément convergente par rapport à T dans chaque $\mathrm{T} \geqq \mathrm{T}_0 \geqq 0$. Ceci s'obtient également à partir de l'intégrale de Cauchy sur le même contour demi-circulaire, puisque l'intégrale sur la demi-circonférence tend vers zéro uniformément par rapport à $\mathrm{T} \geqq \mathrm{T}_0 \geqq 0$ comme le prouve l'inégalité suivante :

$$\left|\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,\frac{e^{t(\sigma-s)}}{\sigma-s}\right| \leqq \left|\frac{f(\sigma)}{\sigma}\,\frac{e^{\mathrm{T}_0(\sigma-s)}}{\sigma-s}\right|.$$

Exemple. — e^{-s} vérifie les conditions 1, 2 et 3 mais ne vérifie pas la condition 4.

Le théorème est évidemment valable pour la transformation de Laplace-Stieltjes en supposant dans la condition 4 que $\alpha(t)$ est de variation bornée avec $\alpha(0) = 0$ [3].

Un théorème analogue peut être démontré pour la transformation bilatérale.

---

[3] Cette condition est nécessaire selon Widder, *The Laplace transform*, Princeton, 1946, p. 39-41 et 69.

TOPOLOGIE. — *Sous-variétés et classes d'homologie des variétés différentiables. I. Le théorème général.* Note de M. **René Thom**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On donne dans cette Note une condition nécessaire et suffisante pour qu'une classe d'homologie d'une variété différentiable compacte puisse être réalisée par une sous-variété dont l'espace fibré des vecteurs normaux admette pour groupe de structure un groupe de Lie G; cas où G se réduit à l'unité.

Toutes les variétés (V^n) considérées sont supposées *paracompactes,* différentiables de classe C^∞ ; l'entier n porté en indice supérieur désigne la dimension de la variété. Toutes les sous-variétés sont supposées différentiablement plongées de classe C^∞.

1. Soit f une application différentiable de la variété V^n dans la variété M^p avec $n > p$. Soit Σ l'ensemble fermé des points de V^n où le rang de l'application f est strictement inférieur à p. L'ensemble image $f(\Sigma)$ est dit *ensemble des valeurs critiques* de f. Par généralisation d'un théorème de A. P. Morse (1), on obtient :

Théorème 1. — *Si l'application f de* V^n *dans* M^p *est de classe* C^m, *où* $m \geqq n > p$, *l'ensemble* $f(\Sigma)$ *des valeurs critiques de f n'a dans* M^p, *aucun point intérieur.*

Si V^n est compacte, $f(\Sigma)$ est un fermé sans point intérieur de M^p; sinon, $f(\Sigma)$ est réunion dénombrable de fermés sans point intérieur (sous-ensemble *maigre* de M^p dans la terminologie de Bourbaki).

Si $\mathcal{E}$ désigne l'espace fonctionnel des applications de classe C^n de V^n dans M^p, muni de la topologie de la convergence compacte pour f et ses dérivées d'ordre $\leqq n$, on montre, en conséquence du Théorème 1, que l'ensemble des applications $f \in \mathcal{E}$ pour lesquelles un point donné $y \in M^p$ est une valeur critique est un sous-ensemble *maigre* de l'espace de Baire $\mathcal{E}$.

De là, on déduit le théorème :

Théorème 2. — *Soit* N^{p-q} *une sous-variété compacte de la variété* M^p, *et soit f une application de* V^n *dans* M^p, *avec* $n > q$. *Il existe alors une application* F, *arbitrairement voisine de f, de classe* C^∞, *telle que :*

1° *L'image réciproque* $F^{-1}(N^{p-q})$ *est une sous-variété* X^{n-q} *de* V^n.

2° *L'espace fibré des vecteurs normaux à* X^{n-q} *est induit de l'espace des vecteurs normaux à* N^{p-q} *par l'application* F.

2. *Classe d'homologie d'une variété.* — Soit G un sous-groupe fermé du groupe orthogonal $O(k)$. On sait que tout espace fibré en sphères S^{k-1}, dont G est groupe de structure, est induit d'un espace universel E_G, dont la base B_G

(1) *Ann. of Math.*, 40, n° 1, p. 62-70.

est une variété compacte; soit A_G l'espace fibré en k-boules associé à E_G, défini comme dans ([2]). A_G est une variété à bord, de bord E_G, dont B_G est une sous-variété. On appellera *complexe associé à* G l'espace, dénoté M(G), obtenu à partir de A_G en identifiant en un point son bord E_G. La cohomologie de M(G) est donnée par les isomorphismes :

$$\varphi^*: H^{r-k}(A_G) \to H^r(A_G, E_G) \approx H^r(M(G)) \qquad (r > 0).$$

où l'isomorphisme φ^*, défini comme en ([2]), vaut en coefficients entiers si E_G est *orientable*, mod 2 en général. Le premier groupe de cohomologie non nul de M(G), à dimension $r > 0$, est donc $H^k(M(G))$; il est engendré par la classe *fondamentale* $U = \varphi^*(\omega)$, où ω désigne la classe-unité de $H^0(B_G)$. Le théorème de classification des espaces fibrés, ainsi que le théorème 2, donnent alors :

Théorème 3. — *Soit* $z \in H_{n-k}(V^n)$, $k > 0$, *une classe d'homologie de la variété compacte* V^n(*supposée orientable, si les coefficients sont entiers*), *et soit u la classe de cohomologie de* $H^k(V^n)$, *qui lui correspond par la dualité de Poincaré. Pour qu'il existe dans* V^n *une sous-variété* W^{n-k}, *dont la classe fondamentale appartienne à z, et dont l'espace fibré des vecteurs normaux admette* G *pour groupe de structure, il faut et il suffit qu'il existe une application* $f: V^n \to M(G)$, *telle que* $u = f^*(U)$.

3. *Application : cas où* G *est réduit à l'élément neutre de* O(*k*). — Alors B_G se réduit à un point, A_G est une k-boule B^k, et M(G) la sphère S^k. Appelons *sphérique* toute classe de cohomologie entière *u* d'un espace A, qui pour une application convenable $f: A \to S^k$ est l'image par f^* de la classe fondamentale de $H^k(S^k)$. Le théorème 3 donne alors :

Théorème 4. — *Pour qu'une classe d'homologie* $z \in H_{n-k}(V^n; Z)$ *de la variété orientable compacte* V^n *puisse être réalisée par une sous-variété* W^{n-k} *dont l'espace fibré des vecteurs normaux est trivial, il faut et il suffit que la classe de cohomologie u duale de z soit sphérique.*

J. P. Serre a démontré le théorème suivant ([3]) :

Pour toute classe $x \in H^k(A; Z)$ *d'un espace* A *de dimension finie n, avec k impair, ou* $n < 2k$, *il existe un entier non nul* N, *ne dépendant que de k et n, tel que la classe multiple* N*x* *soit sphérique.*

De là, on tire :

Théorème 5. — *Pour toute classe d'homologie* $z \in H_{n-k}(V^n; Z)$ *de la variété orientable* V^n, *avec k impair, ou* $n < 2k$, *il existe un entier non nul* N, *ne dépendant que de k et de n, tel que la classe multiple* N*z* *soit réalisable par une sous-variété* W^{n-k}, *dont l'espace fibré des vecteurs normaux est trivial.*

([2]) R. Thom, *Annales de l'École Norm. Sup.*, 69, fasc. 2, p. 109-182.

([3]) J. P. Serre, *Groupes d'homotopie et classes de groupes abéliens*, à paraître aux *Ann. of Math.*

GÉOMÉTRIE. — *Sur certaines suites et certains cycles de projectivités.* Note de M. **André Charrueau**, présentée par M. Henri Villat.

La présente Note fait suite à trois autres dont nous conservons les notations [1].

1. Indiquons d'abord que, dans une *suite de complexes linéaires conjugués* [2], les *polarités* relatives à trois complexes de rang $j, j+m, j+2m$, avec j et m entiers $\geqq 1$ quelconques, sont telles que *la troisième est la transformée de la première par la seconde*. De même, *la première est la transformée de la troisième par la seconde.*

2. Reportons-nous maintenant au paragraphe 2 de la dernière des Notes précitées. Désignons par s la suite des projectivités

$$\mathfrak{T}_2,\quad 1,\quad \mathfrak{T}_1,\quad \mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2,\quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)\mathfrak{T}_1,\quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^2,\quad \ldots,\quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j\mathfrak{T}_1,\quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_1)^{j+1},\quad \ldots.$$

On a

$$\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_{21}(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^3 = \mathfrak{T}_{21}\mathfrak{T}_{12}, \qquad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j\mathfrak{T}_1(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^{j+1} = \mathfrak{T}_2.$$

Les *corrélations* $\mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_1$, $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)\mathfrak{T}_1$, $\ldots$, $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j\mathfrak{T}_1$, $\ldots$, de s sont des *polarités* relatives à des complexes du faisceau Φ. A l'aide de (13) et de (14) de notre dernière Note, on montre que ces complexes forment une *suite de complexes linéaires conjugués.*

Les *homographies* de s sont les puissances successives $\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2$, $\ldots$, $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j$, $\ldots$, de $\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2$. Nous supposons, à partir de maintenant et jusqu'à la fin du paragraphe 4, que l'on a $\omega_{12}^2 - 4\omega_1\omega_2 \neq 0$. Désignons par Δ_1 et Δ_2 les axes, ici distincts et non concourants, des deux complexes spéciaux de Φ correspondant respectivement à λ_1 et λ_2. Toutes les homographies $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j$ sont *biaxiales,* et Δ_1 et Δ_2 sont leurs axes. Soient A un point quelconque n'appartenant ni à Δ_1, ni à Δ_2 ; d la droite de la congruence linéaire base de Φ passant par A ; A_1 et A_2 les points où d rencontre Δ_1 et Δ_2 ; A'_j l'homologue de A dans $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j$, homologue qui est situé sur d. On a

$$(1)\qquad (A_1, A_2, A, A'_j) = \frac{\lambda_1^j}{\lambda_2^j}.$$

3. Considérons les quantités θ de notre dernière Note. Posons

$$(2)\qquad \eta = \lambda_1 + \lambda_2 = -\frac{\omega_{12}}{\omega_2}, \qquad \zeta = -\lambda_1\lambda_2 = -\frac{\omega_1}{\omega_2}.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2252 et 2656 ; 235, 1952, p. 860, 931 et 1068. Pour les notations, *voir* notamment le deuxième renvoi de la deuxième Note.

(2) Pour les suites et cycles de complexes linéaires conjugués, *voir* fascicule 120 du *Mémorial des Sciences mathématiques.*

On a

$$\theta_0 = 0, \quad \theta_1 = 1, \quad \theta_2 = \eta, \quad \theta_{j+2} = \eta\theta_{j+1} + \zeta\theta_j,$$

(3) $$\theta_j = \eta^{j-1} + C^1_{j-2}\eta^{j-3}\zeta + C^2_{j-3}\eta^{j-5}\zeta^2 + \ldots + C^q_{j-q-1}\eta^{j-2q-1}\zeta^q + \ldots.$$

Le dernier terme de θ_j est $(j/2)\eta\zeta^{(j-2)/2}$ pour j pair et $\zeta^{(j-1)/2}$ pour j impair. Les coefficients $1, C^1_{j-2}, C^2_{j-3}, \ldots$ de θ_j figurent, dans le triangle arithmétique de Pascal, sur une même droite perpendiculaire à l'hypoténuse.

D'autre part, pour j pair et égal à $2r$ (r entier $\geqq 1$),

(4) $$\theta_j = \eta\left(\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{\pi}{j}\right)\left(\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{2\pi}{j}\right)\cdots\left[\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{(r-1)\pi}{j}\right],$$

et, pour j impair et égal à $2r+1$,

(5) $$\theta_j = \left(\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{\pi}{j}\right)\left(\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{2\pi}{j}\right)\cdots\left(\eta^2 + 4\zeta\cos^2\frac{r\pi}{j}\right).$$

4. *Supposons que* $\theta_p = 0$, pour $p > 1$, avec toujours $\lambda_1 \neq \lambda_2$. λ_1/λ_2 est alors une des racines $p^{\text{ièmes}}$ de 1 autres que 1. On a $\theta_{hp+j} = \lambda_1^{hp}\theta_j$, avec $h = 1, 2, 3, \ldots$ et $j = 0, 1, 2, 3, \ldots, p-1$. D'après le paragraphe 1, 3°, de notre dernière Note, $(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^p = 1$; et ce résultat est en accord avec celui que donne, pour $j = p$, la formule (1) ci-dessus. On a $\lambda_1/\lambda_2 = e^{2k\pi i/p}$, k ayant l'une des valeurs $1, 2, 3, \ldots, p-1$. Soit δ le plus grand commun diviseur de k et de p; écrivons $k = k'\delta$, $p = p'\delta$. On voit que

$$\frac{k}{p} = \frac{k'}{p'}, \qquad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = e^{\frac{2k'\pi i}{p'}}, \qquad \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{p'} = 1, \qquad \theta_{p'} = 0, \qquad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^{p'} = 1.$$

Les $2p'$ premières projectivités de s se reproduisent alors périodiquement. On a un cycle, σ, de $2p'$ projectivités. Les p' polarités de σ sont relatives aux complexes d'un *cycle de p' complexes linéaires conjugués*. Les p' *homographies* de σ sont $1, \mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2, (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^2, \ldots, (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^{p'-1} = \mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1$. Notons que

$$\omega_{12}^2 = 4\omega_1\omega_2\cos^2\frac{k\pi}{p}.$$

Si k et p sont premiers entre eux, $p' = p$.

Pour $\theta_2 = \eta = 0$, on a $\omega_{12} = 0$, $p = 2$, $k = 1$, $p' = 2$, $\lambda_1/\lambda_2 = -1$. Les complexes $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ sont alors en *involution* (cas du paragraphe 2, 3°, de notre dernière Note); $\mathfrak{T}_{12} = \mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_{21} = \mathfrak{T}_2$, $\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2 = \mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1$. Le cycle σ est formé des quatre projectivités $\mathfrak{T}_1, 1, \mathfrak{T}_1, \mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2$.

5. Un résultat du début du paragraphe 2 ci-dessus conduit à la remarque suivante. Soient $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ deux complexes linéaires non spéciaux quelconques; $\mathfrak{T}_1$ et $\mathfrak{T}_2$ les polarités correspondantes. Considérons la *suite de complexes linéaires conjugués*..., $\mathcal{C}_{21}, \mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \mathcal{C}_{12}, \ldots$, *illimitée dans les deux sens*. Les *polarités* correspondantes sont :

$$\ldots, \quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^j\mathfrak{T}_1, \quad \ldots, \quad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)\mathfrak{T}_1, \quad \mathfrak{T}_1, \quad \mathfrak{T}_2, \quad (\mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1)\mathfrak{T}_2, \quad \ldots, \quad (\mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1)^{j'}\mathfrak{T}_2, \quad \ldots,$$

avec j, j' entiers >0. Désignons par $\mathcal{H}$ l'homographie $\mathcal{C}_1\mathcal{C}_2$. La suite précédente peut encore s'écrire

$$\ldots,\quad \mathcal{H}^j\mathcal{C}_1,\quad \ldots,\quad \mathcal{H}\mathcal{C}_1,\quad \mathcal{C}_1,\quad \mathcal{C}_1\mathcal{H},\quad \ldots,\quad \mathcal{C}_1\mathcal{H}^k,\quad \ldots$$

avec k entier >0. On a, notamment,

$$\mathcal{H}^{-1}=\mathcal{C}_2\mathcal{C}_1,\qquad \mathcal{H}^j\mathcal{C}_1=\mathcal{C}_1\mathcal{H}^{-j},\qquad \mathcal{C}_1\mathcal{H}^k=\mathcal{H}^{-k}\mathcal{C}_1.$$

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Transformations canoniques générales.* Note de M. **Marcel Mendes**, présentée par M. Jean Chazy.

Condition nécessaire et suffisante pour qu'une transformation appliquée à un système canonique, portant à la fois sur les variables conjuguées et sur la variable indépendante, conserve la forme canonique des équations. Généralisation à un système aux différentielles totales.

1. On sait [1] que l'existence de l'invariant intégral complet

$$\mathrm{I}=\int\sum_i\left(dq_i-\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_i}dt\right)\wedge\left(dp_i+\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial q_i}dt\right)$$

caractérise le système canonique

$$(1)\qquad \frac{dq_i}{dt}=\frac{\partial \mathrm{H}(q,p,t)}{\partial p_i},\qquad \frac{dp_i}{dt}=-\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial q_i}.$$

Il s'ensuit que la condition nécessaire et suffisante pour que ce système se transforme par un changement de variables $(q,p,t)\to(\mathrm{Q},\mathrm{P},\mathrm{T})$ dans le système

$$(2)\qquad \frac{d\mathrm{Q}_i}{d\mathrm{T}}=\frac{\partial \mathcal{H}(\mathrm{Q},\mathrm{P},\mathrm{T})}{\partial \mathrm{P}_i},\qquad \frac{d\mathrm{P}_i}{d\mathrm{T}}=-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathrm{Q}_i},$$

est que l'existence de l'invariant I de (1) entraîne pour (2) l'existence d'un invariant analogue I′, c'est-à-dire que l'on ait, λ étant un coefficient constant,

$$(3)\qquad \mathrm{I}=\lambda \mathrm{I}'.$$

Si u et v représentent deux quelconques des variables Q, P, T, on a

$$\mathrm{I}=\sum_i\int\sum\left[\frac{\mathrm{D}(q_i,p_i)}{\mathrm{D}(u,v)}+\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial q_i}\frac{\mathrm{D}(q_i,t)}{\mathrm{D}(u,v)}+\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial p_i}\frac{\mathrm{D}(p_i,t)}{\mathrm{D}(u,v)}\right]du\,dv.$$

Le coefficient de $du\,dv$ sous le signe d'intégration est égal à

$$\frac{\partial \mathrm{A}_u}{\partial v}-\frac{\partial \mathrm{A}_v}{\partial u},\qquad \text{avec}\quad \mathrm{A}_u=\sum_i p_i\frac{\partial q_i}{\partial u}-\mathrm{H}\frac{\partial t}{\partial u},$$

(1) Élie Cartan, *Leçons sur les invariants intégraux*, p. 20 et 28.

et l'égalité (3) se traduit par les relations

$$\frac{\partial A_{Q_i}}{\partial Q_{i'}} - \frac{\partial A_{Q_{i'}}}{\partial Q_i} = \frac{\partial A_{P_i}}{\partial P_{i'}} - \frac{\partial A_{P_{i'}}}{\partial P_i} = 0,$$

$$\frac{\partial A_{Q_i}}{\partial P_{i'}} - \frac{\partial A_{P_{i'}}}{\partial Q_i} = \lambda \varepsilon_{ii'},$$

$$\frac{\left(\frac{\partial A_{Q_i}}{\partial T} - \frac{\partial A_T}{\partial Q_i}\right)}{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial Q_i}} = \frac{\left(\frac{\partial A_{P_i}}{\partial T} - \frac{\partial A_T}{\partial P_i}\right)}{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial P_i}} = \lambda,$$

qui expriment que l'expression

$$\Omega = \sum_i [(\lambda P_i - A_{Q_i})\, dQ_i - A_{P_i}\, dP_i] - (A_T + \lambda \mathcal{H})\, dT$$

est une différentielle exacte, que nous représenterons par $dV(q, Q, T)$. Si les formules de transformation donnent $t(Q, P, T) = \tau(q, Q, T)$, on en déduit les formules

$$\lambda P_i = \frac{\partial V}{\partial Q_i} - H \frac{\partial \tau}{\partial Q_i}, \qquad p_i = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + H \frac{\partial \tau}{\partial q_i}, \qquad \lambda \mathcal{H} = H \frac{\partial \tau}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial T}.$$

Donc *la condition nécessaire et suffisante pour que la transformation*

$$(q, p, t) \rightarrow (Q, P, T)$$

appliquée au système (1) *soit canonique est que l'expression*

$$\omega = \sum_i (\lambda P_i\, \delta Q_i - p_i\, \delta q_i) + H\, \delta \tau$$

soit une différentielle virtuelle exacte (*à* T *constant*).

2. Les mêmes considérations appliquées au système complètement intégrable

(4) $$dq_i = \sum_k \frac{\partial H_k(q, p, t)}{\partial p_i} dt_k, \qquad dp_i = -\sum_k \frac{\partial H_k}{\partial q_i} dt_k,$$

et à un système analogue engendré par des fonctions $\mathcal{H}_k(Q, P, T)$, vérifiant l'un et l'autre [ce qui ne restreint pas la généralité ([2])] toutes les relations telles que

$$\frac{\partial H_k}{\partial t_l} - \frac{\partial H_l}{\partial t_k} + (H_k, H_l) = 0,$$

permettent de démontrer, par l'utilisation de l'invariant intégral de (4)

$$I = \int \sum_i \left(dq_i - \sum_k \frac{\partial H_k}{\partial p_i} dt_k\right) \wedge \left(dp_i + \sum_k \frac{\partial H_k}{\partial q_i} dt_k\right)$$

et de son homologue, une proposition qui généralise la précédente.

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1665.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Résolution des équations de perturbation.* II. *Forme des probabilités.* Note de M. **Michel Fabre de la Ripelle**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans cette Note, nous nous attachons à déterminer la forme que doit prendre la probabilité de trouver un système physique isolé dans un certain état après n transitions, si l'on admet que ce système subit des transitions entre des états stationnaires. Puis nous précisons certaines conditions qui doivent être remplies pour que cette forme soit aussi valable en théorie des perturbations.

Si l'on admet qu'une mesure faite sur un système physique nous le montre forcément dans l'un quelconque de ses états quantiques possibles, et que de plus il demeure un temps fini dans chacun de ces états, on peut démontrer que la probabilité pour que ce système isolé ne change pas d'état dans l'intervalle de temps (t_0, t_1) a nécessairement la forme

$$P(t_1 - t_0) = P_0(t_0)\, e^{-\lambda(t_1 - t_0)},$$

où $P_0(t_0)$ est la probabilité de l'état envisagé à l'instant t_0, et λ une quantité ne dépendant que de cet état et non du temps. A partir de cette loi fondamentale on peut déterminer la forme que prendra la probabilité de trouver un système dans un certain état après n transitions.

On obtient une expression particulièrement simple en prenant la transformée de Laplace de cette probabilité, et en supposant que le système se trouve dans un état q_0 donné, à l'instant initial $t_0 = 0$.

Désignons par q_i l'ensemble des paramètres précisant les états possibles de la $i^{ième}$ transition, par $\lambda_{i,i+1}(q_i, q_{i+1})$ la constante de transition responsable du passage d'un état q_i de la $i^{ième}$ transition à un état q_{i+1} de la $(i+1)^{ième}$ transition, et par $\Pi_{0n}(q_n, s)$ l'image de la probabilité $P_{0n}(q_n, t)$ de trouver le système dans l'état q_n à l'instant t. On obtient pour $\Pi_{0n}(q_n, s)$ l'expression

$$\Pi_{0n}(q_n, s) = \sum_{q_1 \ldots q_{n-1}} \frac{\lambda_{0,1}(q_0, q_1)\,\lambda_{1,2}(q_1, q_2)\ldots\ldots\lambda_{n-1,n}(q_{n-1}, q_n)}{[s + \lambda_{0,1}(q_0)][s + \lambda_{1,2}(q_1)]\ldots\ldots[s + \lambda_{n,n+1}(q_n)]},$$

où l'on a

$$\lambda_{i,i+1}(q_i) = \sum_{q_{i+1}} \lambda_{i,i+1}(q_i, q_{i+1}).$$

Le temps moyen passé par le système dans l'état q_n sera donné par

$$\tau_{0n}(q_n) = \Pi_{0n}(q_n, 0).$$

Lorsque les ensembles q_i sont identiques, l'image $\Pi(q, s)$ de la probabilité de trouver le système dans un état q à l'instant t, est donnée par

$$\Pi(q, s) = \sum_{n=0}^{+\infty} \Pi_{0n}(q, s).$$

et, quelle que soit la répartition des états q à l'instant initial, $\Pi(q, s)$ est solution de

$$\Pi(q, s) = \frac{P_0(q, 0)}{s+\lambda(q)} + \sum_{q_1} \frac{\lambda(q_1, q)}{s+\lambda(q)} \Pi(q_1, s),$$

où $P_0(q, 0)$ est la probabilité d'un état q à l'instant initial.

En Mécanique quantique [1], les états du système seront caractérisés par les solutions propres de l'Hamiltonien non perturbé H_0 [2], l'Hamiltonien de perturbation H étant responsable des transitions entre ces différents états. Il existe cependant une condition supplémentaire due à la relation d'incertitude entre le temps et l'énergie

$$\Delta E \, \Delta t \geqq \hbar.$$

Du fait de cette relation, on ne pourra connaître strictement à l'instant t l'état du système, que si son énergie est complètement indéterminée, et réciproquement, on ne connaîtra strictement son énergie, que si l'instant t est lui-même absolument indéterminé. Cependant moyennant la condition

$$\nu_p \tau_{0p} \gg 1, \qquad E_p = \hbar \nu_p,$$

la résolution des équations fait apparaître une fonction de la forme

$$\frac{1}{(\nu_p - \nu_0)^2 + \left[\frac{s}{2} + \omega_p\left(m_p;\, i\nu_0 + \frac{s}{2}\right)\right]^2}$$

telle, que la sommation sur tous les états d'énergie se réduit en fait à une sommation sur des états voisins de l'énergie initiale. On voit ainsi apparaître la conservation de l'énergie. Une telle condition, qui signifie simplement que le nombre moyen d'oscillations du système dans l'état (m_p) est grand, doit évidemment être rempli puisque le système doit avoir les mêmes propriétés que dans un état stationnaire où τ_{0p} est infini.

Compte tenu de la forme de τ_{0p} il s'ensuit que l'on doit avoir

$$\nu_p \gg \lambda_{0p}(m_p)$$

alors l'indétermination $\Delta\nu_p$ sur l'énergie du système dans l'état (m_p) est telle que l'on a

$$\Delta\nu_p \sim \lambda_{0p}(m_p), \qquad \frac{\Delta\nu_p}{\nu_0} \ll 1.$$

En conclusion, pour que l'on puisse obtenir par la méthode des perturbations, à partir d'un ensemble d'états de base donnés, des formes de probabilités en

(1) Nous utiliserons les mêmes notations que dans la Note : *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 412.

(2) L'ensemble des m_i est donc le même quel que soit i.

accord avec l'existence de tels états observables (c'est-à-dire obéissant au principe de conservation de l'énergie), il faudra que l'ensemble des états d'énergie soit suffisamment dense au voisinage de l'énergie initiale ν_0.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Moment angulaire et parité des systèmes composés de deux bosons identiques de masse nulle.* Note de MM. **Georges Bonnevay** et **Louis Michel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les résultats de Landau (*) sur les systèmes de deux photons sont généralisés aux bosons de masse nulle et spin S. Dans le référentiel où l'impulsion totale est nulle, deux tels bosons ne peuvent former un système de moment angulaire total J impair $< 2S$, ou bien J impair et parité impaire.

On sait [1] qu'une particule de masse nulle et de spin $S \neq 0$ ne possède que deux états de spin indépendants qui peuvent être caractérisés ainsi : les valeurs du moment angulaire de spin en projection sur Oz, la direction de propagation, sont $s_z = \pm S$. En se limitant aux bosons ayant une parité intrinsèque bien définie, on peut dire, en d'autres termes, que les vecteurs d'état représentant les deux états de spin d'un boson de masse $= 0$ et spin $S \neq 0$ forment la base de l'espace d'une représentation irréductible du sous-groupe G_3 de O_3 qui laisse Oz invariant (O_n désigne le groupe orthogonal réel à n dimensions).

Ce groupe G_3 est [2] le produit direct de O_3 et du groupe $1 + S_3$ où S_3 est la symétrie par rapport à l'origine. On en connaît donc toutes les représentations unitaires irréductibles; elles sont soit à deux dimensions ${}^{\eta}\mathcal{D}_m$ (où $m > 0$) soit à une dimension ${}^{\eta}\mathcal{D}_0^{\zeta}$. La rotation d'angle θ autour de Oz est représentée par 1 dans ${}^{\eta}\mathcal{D}_0^{\zeta}$ et par $\begin{pmatrix} e^{im\theta} & 0 \\ 0 & e^{-im\theta} \end{pmatrix}$ dans ${}^{\eta}\mathcal{D}_m$. Un demi-tour autour d'un axe perpendiculaire à Oz est représenté par $\zeta = \pm 1$ dans ${}^{\eta}\mathcal{D}_0^{\zeta}$ et par $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ dans ${}^{\eta}\mathcal{D}_m$. La symétrie S est représentée partout par $\eta = \pm 1$. Le produit direct de deux représentations irréductibles se réduit ainsi :

$$(1) \quad \begin{cases} {}^{\eta}\mathcal{D}_0^{\zeta}(\mathrm{I}) \times {}^{\eta'}\mathcal{D}_0^{\zeta'}(\mathrm{II}) = {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_0^{\zeta\zeta'}(+); & {}^{\eta}\mathcal{D}_m \times {}^{\eta'}\mathcal{D}_{m'} = {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_{m+m'} + {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_{|m-m'|}; \\ {}^{\eta}\mathcal{D}_0^{\zeta} \times {}^{\eta'}\mathcal{D}_m = {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_m; & {}^{\eta}\mathcal{D}_m(\mathrm{I}) \times {}^{\eta'}\mathcal{D}_m(\mathrm{II}) = {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_{2m}(+) + {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_0^{+}(+) + {}^{\eta\eta'}\mathcal{D}_0^{-}(-); \end{cases}$$

où $(+)$ et $(-)$ donnent respectivement les caractères de symétrie et d'antisymétrie par rapport à l'échange des particules identiques (I) et (II) [3].

---

(1) M. Fierz, *Helv. Phys. Acta*, 12, 1939, p. 3; G. Wentzel, *Quantum Theory of fields New-York* (1949), p. 205; V. Bargmann et E. P. Wigner, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 34, 1948, p. 211.

(2) Ce groupe est isomorphe au groupe $D_{\infty h}$ de symétrie des molécules diatomiques homonucléaires.

(3) Pour les notations, *voir* L. Michel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 703.

Enfin D_J^ε, représentation irréductible ([3]) de O_3 devient réductible dans G_3 :

$$(2) \qquad D_J^\varepsilon = {}^{\eta}\varpi_0^\varepsilon + \sum_{m=1}^{J} {}^{\eta}\varpi_m \qquad \text{(pour J entier)},$$

avec $\zeta = (-1)^J$ et $\eta\varepsilon\zeta = 1$. Les physiciens appellent η la « parité » de l'état.

Considérons maintenant un système de deux bosons identiques de masse $= 0$ et de spin $\neq 0$ ([4]). Plaçons-nous dans le système de Lorentz pour lequel l'impulsion totale est nulle et prenons la direction commune de propagation comme axe Oz. Le moment angulaire total est $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}_1 + \vec{S}_2$. En projetant sur Oz on a $j_z = l_z + s_{1z} + s_{2z}$ avec $l_z = 0$ et $|s_{1z}| = |s_{2z}| = S$. En traduisant la dernière égalité en langage de représentation du groupe G_3 on a [en posant $(-1)^L = \lambda$] :

la représentation du système appartient à :

$$(3) \qquad {}^{\lambda}\varpi_0^{\lambda}(\lambda) \times {}^{\eta}\varpi_S(\text{I}) \times {}^{\eta}\varpi_S(\text{II}) = {}^{\lambda}\varpi_0^{\lambda}(\lambda) \times [{}^{+}\varpi_{2S}(+) + {}^{+}\varpi_0^{+}(+) + {}^{+}\varpi_0^{-}(-)]$$
$$= {}^{\lambda}\varpi_{2S}(\lambda) + {}^{\lambda}\varpi_0^{\lambda}(\lambda) + {}^{\lambda}\varpi_0^{-\lambda}(-\lambda).$$

La statistique de Bose exige..................	$\lambda = 1$	$\lambda = 1$	$\lambda = -1$
L'indice inférieur signifie.....................	$J \geqq 2S$	–	–
L'indice supérieur droit......................	–	J pair	J impair
L'indice supérieur gauche indique la parité.....	+	+	—

D'où les deux règles : 1° *Il n'y a pas d'états impairs de* J *impair;* 2° *Il n'y a pas d'état de* J *impair* $< 2S$.

Cela a déjà été prouvé dans le cas des photons ($S = 1$) par Landau ([5]); *voir* aussi ([6]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de la section efficace d'émission du rayonnement de freinage électromagnétique (bremsstrahlung) par un corpuscule de spin* $\hbar/2$ *en interaction avec un corpuscule de spin* $n\hbar/2$ *(n entier).* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul covariant de la section efficace d'émission du rayonnement de freinage par un corpuscule chargé de spin $\hbar/2$ en interaction coulombienne avec un corpuscule de spin $n\hbar/2$ représenté par les solutions des équations d'ondes irréductibles de la théorie des corpuscules de spin quelconque que nous avons proposée antérieurement.

Nous avons calculé dans des Notes antérieures ([1]) la section efficace

([4]) Pour $S = 0$ le cas des particules de masse nulle est identique à celui des masses non nulles et a été traité en référence ([3]).

([5]) L. D. Landau. *Dokladi Akad. Nauk* SSSR, 60, 1948, p. 207.

([6]) E. Wigner, cité par J. Steinberger, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1180; C. N. Yang, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 242; D. C. Peaslee, *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 845.

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1038; **232**, 1951, p. 153; **233**, 1951, p. 1581.

d'émission du bremsstrahlung électromagnétique dans le choc de deux corpuscules chargés de spins $\hbar/2$, D'autre part, nous avons développé [2] une théorie générale des corpuscules de spin quelconque représentés par des systèmes d'équations d'ondes irréductibles et appliqué celle-ci au calcul de la section efficace de diffusion coulombienne entre deux corpuscules de spins $n\hbar/2$ et $m\hbar/2$ (m et n entiers). Nous nous proposons ici d'évaluer la section efficace d'émission du bremsstrahlung électromagnétique dans le choc d'un corpuscule A de spin $\hbar/2$ (électron de Dirac) et d'un corpuscule B de spin $n\hbar/2$ (noyau atomique). Nous nous restreindrons ici au cas où seul le corpuscule A émet le rayonnement de freinage.

Les corpuscules A et B de charges e_A, e_B, de spins $S_A = \hbar/2$, $S_B = n\hbar/2$, initialement dans les états (A_0), (B_0), d'énergies, impulsions et masses propres réduites $(K_{A_0}, \mathbf{K}_{A_0}, \mu_A)$, $(K_{B_0}, \mathbf{K}_{B_0}, \mu_B)$, seront représentés par des ondes planes, à énergies positives, d'amplitudes u_{A_0}, u_{B_0}, normées dans le volume unité. Après émission du quantum $(C_0)(K_0, \mathbf{K}_0)$, de polarisation $\mathbf{n}_0[|\mathbf{n}_0|^2 = 1, (\mathbf{n}_0\mathbf{K}_0) = 0]$ et couplage coulombien, (A) et B se trouvent finalement dans les états d'ondes planes à énergies positives $(A_1)(K_{A_1}, \mathbf{K}_{A_1}, \mu_A; u_{A_1})$ et $(B_1)(K_{B_1}, \mathbf{K}_{B_1}, \mu_B; u_{B_1})$.

Nous utiliserons les notations $K_{ij} = -K_iK_j + (\mathbf{K}_i\mathbf{K}_j)$,

$$q_{ij} = K_{ij} + \mu_i\mu_j; \qquad q_{\bar{ij}} = K_{ij} - \mu_i\mu_j = q_{ij} - 2\mu_i\mu_j; \qquad q_{ii} = 0 \qquad (i, j = A_0, B_0, A_1, B_1, 0).$$

La relation de conservation $K^\mu_{A_0} + K^\mu_{B_0} = K^\mu_{A_1} + K^\mu_{B_1} + K^\mu_0$ donne notamment

$$q_{0A_0} - q_{0A_1} = q_{0B_1} - q_{0B_0} = q_{B_0B_1} - q_{A_0A_1}; \qquad q_{0A_0} = q_{B_0B_1} + q_{B_0A_1} - q_{A_1B_1}$$
$$q_{0B_0} = q_{A_0B_1} + q_{A_0A_1} - q_{A_1B_1}; \qquad q_{0A_1} = q_{A_0B_0} - q_{A_0B_1} - q_{B_0B_1}; \qquad q_{0B_1} = q_{A_0B_0} - q_{A_1B_0} - q_{A_0A_1}.$$

L'élément de matrice d'émission du Bremsstrahlung s'écrit

$$H^{(1)} = \frac{e_A^2 e_B}{4\sqrt{2\hbar c K_0}} \left[u_{A_0}^* \left[\frac{\Omega_0(A_{A_0} - A_0)\alpha^\lambda}{q_{0A_0}} - \frac{\alpha^\lambda(A_{A_1} + A_0)}{q_{0A_1}} \right] u_{A_1} \right] \left[\frac{u_{B_0}^* A_\lambda^{(n)} u_{B_1}}{q_{B_0B_1}} \right],$$
$$A_{A_i} = K_{A_i} - (\mathbf{K}_{A_i}\boldsymbol{\alpha}) - \mu_A\alpha_4; \qquad A_0 = K_0 - (\mathbf{K}_0\boldsymbol{\alpha}); \qquad \Omega_0 = (\mathbf{n}_0\boldsymbol{\alpha});$$
$$A_\lambda^{(n)} = \frac{1}{n} \left[\sum_{r=1,\ldots,n} \alpha_4^{(1)} \ldots \alpha_\lambda^{(r)} \ldots \alpha_4^{(n)} \right].$$

La section efficace d'émission se déduit du calcul de

$$\overline{|H^{(1)}|^2} = \frac{1}{2(n+1)} \sum_{u_{A_0}} \sum_{u_{B_0}} \sum_{u_{A_1}} \sum_{u_{B_1}} |H^{(1)}|^2 = \frac{e_A^4 e_B^2}{32\hbar c K_{A_0} K_{B_0} K_{A_1} K_{B_1} K_0} \, \frac{S_{A_0B_0;A_1B_1C_0}}{(q_{B_0B_1})^2}.$$

Pour $n \geq 1$ (n entier), on a,

$$S_{A_0B_0;A_1B_1C_0} = \frac{(-1)^n}{3n} \left[\frac{q_{\bar{B_0B_1}}}{2\mu_B^2} \right]^{(n-2)} \left\{ (n-1) \left[\frac{A}{(q_{0A_0})^2} - \frac{2B}{q_{0A_0}q_{0A_1}} + \frac{C}{(q_{0A_1})^2} \right] \right.$$
$$\left. - (n+2) \frac{q_{\bar{B_0B_1}}}{2\mu_B^2} \left[\frac{D}{(q_{0A_0})^2} - \frac{2E}{q_{0A_0}q_{0A_1}} + \frac{F}{(q_{0A_1})^2} \right] \right\}$$

---

(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1955; 235, 1952, p. 1612; *J. Phys.* (à paraître).

et pour $n = 0$ [(A) de spin $\hbar/2$, B de spin zéro]

$$S_{A_0B_0;A_1B_1C_0} = \frac{A}{(q_{0A_0})^2} - \frac{2B}{q_{0A_0}q_{0A_1}} + \frac{C}{(q_{0A_1})^2},$$

$$\begin{aligned} A = {} & 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})^2[(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1})^2 - q_{\bar{B}_0B_1}(q_{A_0A_1}-q_{0A_1})] - 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})q_{0A_0}q_{\bar{B}_0B_1} \\ & + [2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})+(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})] - (q_{0B_0}+q_{0B_1})]q_{0A_0}(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1}) + q_{0A_0}q_{0A_1}q_{\bar{B}_0B_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B = {} & (\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})[2(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1}) - q_{\bar{B}_0B_1}(q_{A_0A_1}+q_{B_0B_1})] \\ & + q_{\bar{B}_0B_1}[q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})^2 - q_{0A_0}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})^2] - q_{0A_0}q_{0A_1}[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})+(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})]^2 \\ & + q_{0A_0}(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})+(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})] \\ & - q_{0A_1}(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})[(\mathbf{n}_0 K_{B_0})+(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})] \\ & + (q_{0B_0}+q_{0B_1})[K_{A_0B_1}K_{A_1B_1} - K_{A_0B_0}K_{A_1B_0}] + q_{0A_0}q_{0A_1}q_{\bar{B}_0B_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C = {} & 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})^2[(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})^2 - q_{\bar{B}_0B_1}(q_{A_0A_1}+q_{0A_0})] + 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})q_{0A_1}q_{\bar{B}_0B_1} \\ & - [2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})+(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})] + (q_{0B_0}+q_{0B_1})]q_{0A_1}(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1}) + q_{0A_0}q_{0A_1}q_{\bar{B}_0B_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D = {} & 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})^2[2K_{A_1B_0}K_{A_1B_1} + \mu_A^2 q_{B_0B_1} + (q_{B_0B_1}+\mu_B^2)(q_{A_0A_1}-q_{0A_1})] \\ & + 2\mu_B^2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})q_{0A_0} + 2q_{0A_0}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})K_{A_1B_1} + (\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})K_{A_1B_0}] \\ & - q_{0A_0}[q_{0B_0}K_{A_1B_1} + q_{0B_1}K_{A_1B_0} + \mu_B^2 q_{0A_1}], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2E = {} & 2\mu_B^2[q_{0A_0}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})^2 - q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})^2] - 4q_{0A_0}q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1}) + 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1}) \\ & \quad \times [2(K_{A_0B_0}K_{A_0B_1} + K_{A_1B_0}K_{A_1B_1}) - 2q_{0B_0}q_{0B_1} + 2\mu_A^2 q_{B_0B_1} + (q_{B_0B_1}+\mu_B^2)(q_{A_0A_1}+q_{B_0B_1})] \\ & + 2(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})(K_{A_1B_0}+q_{0B_0}) + (\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})(K_{A_1B_1}+q_{0B_1})] \\ & - 2q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})[(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1})(K_{A_0B_0}-q_{0B_0}) + (\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})(K_{A_0B_1}-q_{0B_1})] + 2q_{0B_0}q_{0B_1}q_{A_0A_1} \\ & + 2q_{0A_0}q_{0A_1}K_{B_0B_1} - q_{0A_0}(q_{0B_0}K_{A_1B_1} + q_{0B_1}K_{A_1B_0}) - q_{0A_1}(q_{0B_0}K_{A_0B_1} + q_{0B_1}K_{A_0B_0}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F = {} & 2(\mathbf{n}_0 K_{A_1})^2[2K_{A_0B_0}K_{A_0B_1} + \mu_A^2 q_{B_0B_1} + (q_{B_0B_1}+\mu_B^2)(q_{A_0A_1}+q_{0A_0})] \\ & - 2\mu_B^2 q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_0})(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1}) - 2q_{0A_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{A_1})[K_{A_0B_0}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_1}) + K_{A_0B_1}(\mathbf{n}_0\mathbf{K}_{B_0})] \\ & - q_{0A_1}(K_{A_0B_1}q_{0B_0} + K_{A_0B_0}q_{0B_1} + \mu_B^2 q_{0A_0}). \end{aligned}$$

Si dans le calcul de $|H'^{(1)}|^2$, l'on effectue en outre une sommation sur les états de polarisation par la méthode de Feynman, A, B, C, D, E, F sont remplacés dans les expressions précédentes par $\overline{A}$, $\overline{B}$, $\overline{C}$, $\overline{D}$, $\overline{E}$, $\overline{F}$ avec

$$\overline{A} = -2\{\mu_A^2(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1})^2 + q_{0A_0}(q_{0B_0}+q_{0B_1})(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1}) - q_{\bar{B}_0B_1}(q_{0A_0}q_{0A_1} + \mu_A^2 q_{B_0B_1})\},$$

$$\begin{aligned} \overline{B} = {} & (q_{A_0A_1}+q_{B_0B_1}-2\mu_A^2)(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1}) + q_{0A_0}(K_{A_1B_0}+K_{A_1B_1})^2 \\ & - q_{0A_1}(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})^2 + q_{A_0A_1}(q_{0B_0}+q_{0B_1})^2 - 2q_{\bar{B}_0B_1}q_{B_0B_1}K_{A_0A_1}, \end{aligned}$$

$$\overline{C} = -2\{\mu_A^2(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1})^2 + q_{0A_1}(q_{0B_0}+q_{0B_1})(K_{A_0B_0}+K_{A_0B_1}) - q_{\bar{B}_0B_1}(q_{0A_0}q_{0A_1} + \mu_A^2 q_{B_0B_1})\},$$

$$\begin{aligned} \overline{D} = -2\{ & \mu_A^2[2K_{A_1B_1}K_{A_1B_0} + q_{B_0B_1}(q_{B_0B_1}+\mu_A^2+\mu_B^2)] \\ & + q_{0A_0}(q_{0B_0}K_{A_1B_1} + q_{0B_1}K_{A_1B_0} + \mu_B^2 q_{0A_1})\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{E} = {} & (q_{A_0A_1}+q_{B_0B_1}-2\mu_A^2)(K_{A_0B_0}K_{A_1B_1} + K_{A_0B_1}K_{A_1B_0} + 2q_{0A_0}K_{A_1B_0}K_{A_1B_1} \\ & - 2q_{0A_1}K_{A_0B_0}K_{A_0B_1} + 2q_{A_0A_1}q_{0B_0}q_{0B_1} + 2q_{B_0B_1}K_{A_0A_1}(\mu_A^2+\mu_B^2) + q_{A_0A_1}q_{B_0B_1}(q_{B_0B_1}-q_{A_0A_1}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \overline{F} = -2\{ & \mu_A^2[2K_{A_0B_0}K_{A_0A_1} + q_{B_0B_1}(q_{B_0B_1}+\mu_A^2+\mu_B^2)] \\ & + q_{0A_1}(q_{0B_0}K_{A_0B_1} + q_{0B_1}K_{A_0B_0} + \mu_B^2 q_{0A_0})\}. \end{aligned}$$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur la théorie d'un effet signalé par M. Robert Lennuier.* Note de M. **Guido Beck**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Le problème posé par les expériences de M. R. Lennuier ([1]) sera schématisé dans la présente discussion en considérant un atome excité A susceptible d'échanger son état d'excitation avec un autre atome non excité B à une distance R finie du premier. Il s'agit ensuite d'étudier comment un filtre F placé entre les deux atomes peut influencer le processus de transmission d'énergie et d'impulsion par l'intermédiaire du champ électromagnétique.

2. En théorie classique, le champ émis par l'atome A est représenté par le vecteur de Hertz

$$(1)\qquad \vec{Z}=\begin{cases}\dfrac{\vec{z}}{r}e^{i(k_0-i\gamma)(r-ct)} & \text{pour } t\geqq\dfrac{r}{c}\\ 0 & \text{pour } t<\dfrac{r}{c}\end{cases}$$

$$=-\frac{\vec{z}}{(2\pi i)^2 r}\int_{-\infty}^{+\infty}dk'\frac{e^{-ik'ct}}{k'-k_0+i\gamma}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2if(k)\sin kr}{k-k'}dk$$

avec $f(k)=1$. L'intégrale sur k étant singulière, nous devons préciser son sens en détournant le chemin d'intégration au voisinage de la singularité du côté des valeurs imaginaires négatives de k, ou en la remplaçant par une intégrale sur une distribution de Schwartz.

$$(2)\qquad \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{2if(k)\sin kr}{k-k'}dk\rightarrow\int_{-\infty}^{+\infty}\delta_+(k-k')\,2if(k)\sin kr\,dk,$$

avec

$$(3)\qquad \delta_+(k-k')=\frac{1}{2}\left\{\delta(k-k')+\frac{1}{i\pi}\left[\text{val. propres}\left(\frac{1}{k-k'}\right)\right]\right\}.$$

3. La fonction $f(k)$ que nous avons introduite en (1) et (2) tient compte de l'influence du filtre au voisinage de l'atome B. Supposant que la présence du filtre ne modifie pas sensiblement le processus d'émission de l'atome A, la seule condition à laquelle nous devons soumettre la fonction $f(k)$ est d'être une fonction analytique régulière sur l'axe réel et dont les pôles se trouvent tous du côté des valeurs imaginaires négatives de k. Des cas particuliers de telles fonctions ont été étudiés dernièrement par MM. F. Abelès et D. Canals Frau ([2]). L'application du théorème de Cauchy nous enseigne immédiatement

([1]) *Ann. Phys.*, **2**, 1947, p. 233; *Comptes rendus*, **225**, 1947, p. 928.

([2]) F. Abelès, *Ann. Phys.*, **5**, 1950, p. 596, 706; D. Canals Frau, *Revue d'Optique*, **31**, 1952, p. 161.

que l'intégrale (2) est proportionnelle à $f(k')$, Ce résultat signifie qu'en théorie classique une fréquence $\nu' = ck'/2\pi$ ne peut pas être transmise par un filtre si ce filtre ne laisse pas passer la longueur d'onde correspondante

$$\lambda' = \frac{2\pi}{k'},$$

contrairement au résultat de l'expérience de M. Lennuier.

4. En théorie quantique nous devons tenir compte de la masse finie des atomes A et B et du recul des atomes pendant les processus d'émission et d'absorption des photons réels et virtuels. Nous trouvons dans ce cas, que le premier terme de (3) correspond à la radiation libre (photon réel) émise par l'atome A tandis que le second terme de (3) représente les éléments de matrice des transitions non radiatives (chocs) par l'intermédiaire du champ lié (photons virtuels), $k \neq k'$. Nous devons distinguer ainsi entre les processus radiatifs qui transportent l'énergie $h\nu'$ avec une impulsion $h\nu'/c$, et les chocs non radiatifs qui transmettent la même énergie $h\nu'$ avec une impulsion différente, $h\nu/c \neq h\nu'/c$. Ce sont ces derniers processus qui peuvent, éventuellement, faire passer l'énergie $h\nu'$ à travers un filtre qui ne laisse pas passer la longueur d'onde λ'.

Il est bien connu, que les chocs dont nous parlons existent, mais on attribue, généralement, à ces processus une portée

$$R \sim \frac{\lambda'}{2\pi}. \tag{4}$$

En représentant les deux atomes A et B par des ondes planes, ce qui permet de préciser l'impulsion mais exclut en même temps l'introduction d'un filtre, nous trouvons que les chocs se produisent pendant la durée d'émission $T = 1/\gamma c$ de l'atome A. La limite supérieure de la portée des chocs qui en résulte est donnée par

$$R < \frac{1}{\gamma} \tag{5}$$

limite très supérieure à (4).

5. Pour pouvoir étudier la portée des chocs non radiatifs, nous devons représenter les deux atomes A et B par des paquets d'ondes suffisamment séparés pour permettre l'introduction d'un filtre entre eux. Cependant nos calculs ont montré que le problème des chocs entre deux paquets d'ondes ne permet plus l'application de l'approximation de Born, approximation dont dépend le formalisme actuel de l'électrodynamique quantique. La raison en est que dans ce cas nous ne pouvons pas exclure la contribution des chocs très faibles, contribution qui diverge dans l'approximation de Born, comme on le vérifie facilement dans le cas analogue de la diffusion de Rutherford. C'est pourquoi nous ne pouvons pas exclure, pour le moment, la possibilité que la portée des chocs dans des domaines spectraux étroits soit donnée par (5) plutôt que par (4).

6. Du point de vue mathématique ces résultats nous enseignent que nous ne pouvons attribuer un sens physique simple qu'aux parties extérieures de la distribution (3). Le voisinage du point singulier, $k = k'$, se rapporte à un domaine où les approximations actuelles ne sont plus justifiées et où la distinction nette entre transmission par radiation et par choc devient douteuse. C'est dans ce domaine que nous pouvons nous attendre à trouver des phénomènes nouveaux et il est possible que l'effet trouvé par M. Lennuier en soit la première indication.

Les détails des calculs auxquels nous nous référons ici seront donnés dans une publication ultérieure.

ACOUSTIQUE ARCHITECTURALE. — *Mesure du pouvoir réfléchissant des plafonds au moyen des ultrasons.* Note (*) de M. François Canac, présentée par M. Jean Cabannes.

En acoustique architecturale, pour diminuer le temps de réverbération de certaines salles, on dispose généralement, sur les parois ou sur le plafond, des matériaux convenablement absorbants. On peut imaginer aussi des assemblages plus ou moins compliqués comme ceux qui se présentent dans les plafonds « à caissons » ou « à poutrelles » et qui diffusent et absorbent le son, soit par réflexions successives, soit par résonance de leurs cavités. Nous avons pu constater que les salles qui comportaient de tels plafonds (salles du château de Versailles, du château de Pau, églises de la Renaissance, etc.) présentaient, toutes choses égales d'ailleurs, des temps de réverbération relativement faibles.

L'étude de l'efficacité acoustique de tels plafonds peut se faire aisément en laboratoire en construisant des modèles réduits et en y faisant tomber des sons dont les longueurs d'onde sont réduites en proportion convenable. Nous avons réalisé des séries de maquettes comprenant une trentaine de petits caissons élémentaires. En utilisant des ultrasons de fréquence 23 000 correspondant à une longueur d'onde de 1,4 cm environ et des maquettes dont le côté du caisson élémentaire était, par exemple, cinq fois plus grand (7 cm), on se trouvait dans les mêmes conditions qu'avec des sons de fréquence 850 ($\lambda = 40$ cm) et des caissons de 2 m de côté.

Les ondes sonores étaient mises en évidence par la méthode de strioscopie et photographiées. Le faisceau d'ultrasons était envoyé verticalement de bas en haut et frappait la maquette sous diverses incidences, par exemple 45°.

Dans la figure 1, le panneau réfléchissant est un plan métallique rigide et sert de témoin. Le couteau de l'appareil strioscopique lui est perpen-

(*) Séance du 26 janvier 1953.

diculaire de façon à mettre également en évidence les ondes incidentes et les ondes réfléchies. L'observation se faisait par stroboscopie. On voit, dans la partie centrale, la région triangulaire commune présentant des taches en damier.

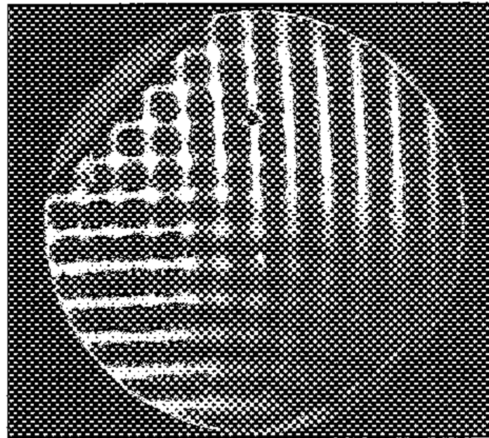


Fig. 1.

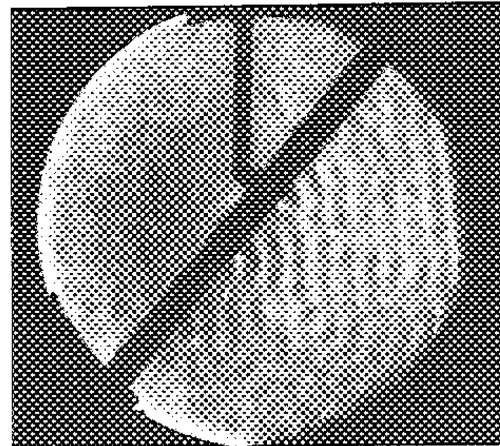


Fig. 2.

La figure 2 représente, à titre d'exemple, le résultat obtenu avec une maquette de plafond comportant 30 petits caissons de 7 cm de côté du

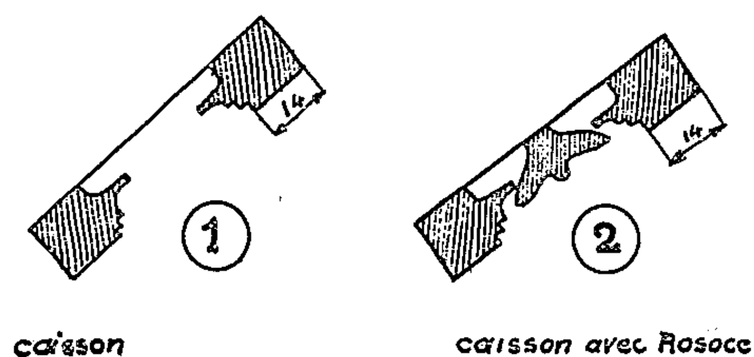


Fig. 3.

type de la figure 3 *a*. Le couteau était placé ici verticalement de façon à favoriser les ondes réfléchies. On voit combien celles-ci sont faibles.

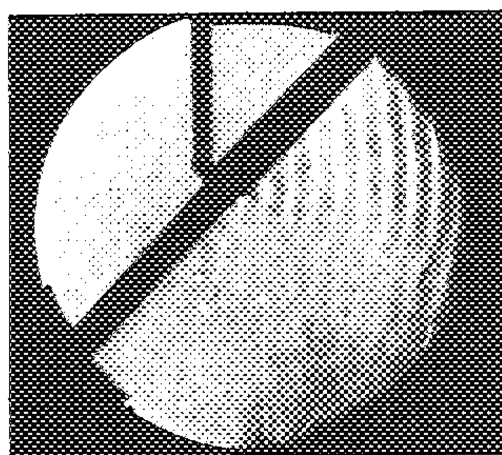


Fig. 4.

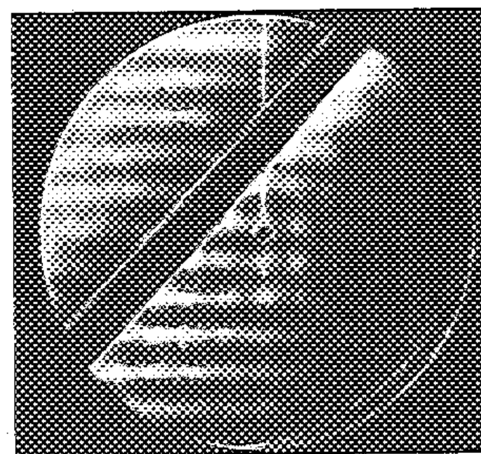


Fig. 5.

Dans la figure 4 obtenue comme précédemment, la moitié supérieure de la maquette est une plaque d'acier et la moitié inférieure est formée de caissons du type de la figure 3 *b*.

La même méthode peut s'appliquer à l'étude directe de l'absorption des ultrasons par des matériaux de structure continue. A titre d'exemple : la figure 5 relative à une couverture de laine montre l'existence d'un faisceau réfléchi et d'un faisceau transmis.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Nouvelle méthode de mesure de la constante diélectrique complexe des solides et liquides en ondes centimétriques.* Note de MM. **Jean Le Bot** et **Serge Le Montagner**, présentée par M. Jean Cabannes.

Exposé d'une méthode originale permettant de déterminer avec un appareillage réduit et des calculs simples, la constante diélectrique complexe d'échantillons solides ou liquides en ondes centimétriques; procédé de mesure d'impédance permettant la mise en œuvre de cette méthode.

La mesure de la constante diélectrique complexe en ondes centimétriques, à partir de la propagation guidée, peut s'effectuer de nombreuses façons. Parmi les méthodes déjà décrites, la plus employée consiste à mesurer l'impédance d'entrée d'une section de guide court-circuitée, remplie du diélectrique étudié. Cette méthode, basée sur l'emploi d'un mesureur d'ondes stationnaires, présente l'inconvénient de donner lieu à des calculs compliqués nécessitant le passage par un abaque $Z = z^{-1}\,\mathrm{th}\,z$; de plus, la quantité de produit nécessaire est assez importante : de l'ordre de 2 g à 10 000 MHz [1], [2], [3]. Les autres méthodes décrites dans le but de simplifier l'appareillage ou d'abréger les calculs présentent divers inconvénients qui en réduisent considérablement la portée.

Nous nous proposons d'exposer ici une nouvelle méthode, utilisant une *quantité très faible de produit, nécessitant un appareillage simple, sans mesureur d'ondes stationnaires et conduisant à des calculs faciles.*

Considérons un guide parcouru par l'onde H_{10} et un obstacle dans ce guide, constitué par un bâtonnet cylindrique de constante diélectrique $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$, dont l'axe est perpendiculaire aux grands côtés du guide et situé en leur milieu (*fig.* 1). L'admittance $Y/Y_0 = G + jB$ d'un tel obstacle peut être considérée comme un élément shunt à condition que le diamètre d du diélectrique obéisse à la relation

$$\frac{d}{a} \leqq 0{,}1, \qquad (1)$$

où a désigne la grande dimension du guide.

---

(1) J. Benoit, *J. Phys. Rad.*, 5, 1945, p. 203.

(2) S. Roberts et A. Von Hippel, *J. Appl. Phys.*, **17**, 1946, p. 610.

(3) S. Le Montagner et J. Le Bot, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1017.

Dans ces conditions, l'admittance Y/Y_0 est donnée par [4]

$$(2)\qquad j\frac{Y_0}{Y}=\frac{a}{2\lambda_g}\left[\frac{2}{\varepsilon-1}\left(\frac{\lambda}{\pi d}\right)^2-S_0-\frac{1}{4}\frac{\varepsilon-3}{\varepsilon-1}\right],$$

avec Y_0 admittance caractéristique, λ_g longueur d'onde guide et

$$S_0=\log_e\frac{4a}{\pi d}-2+2\Sigma,\qquad \text{avec}\quad \Sigma=\sum_{n=2}^{\infty}\left[\frac{1}{\sqrt{n^2-\left(\frac{2a}{\lambda}\right)^2}}-\frac{1}{n}\right],$$

la série Σ est d'ailleurs rapidement convergente et sa somme peut être calculée à partir de six termes seulement.

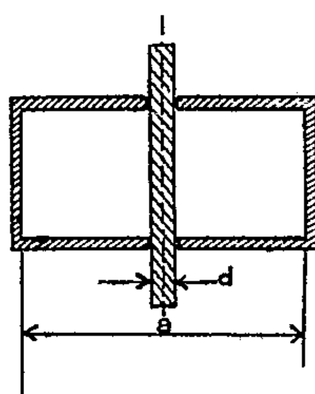


Fig. 1.

On voit qu'on peut résoudre l'équation (2) et obtenir ε' et ε'' à partir de la mesure de $Y/Y_0=G+jB$; les équations de transformation sont alors :

$$\frac{\varepsilon'-1}{k}=\frac{u}{u^2+v^2},\qquad \frac{\varepsilon''}{k}=\frac{v}{u^2+v^2},\qquad \text{avec}\qquad k=2\left(\frac{\lambda}{\pi d}\right)^2+0,5;$$

$$u-S=\frac{2\lambda_g}{a}\frac{B}{G^2+B^2},\qquad v=\frac{2\lambda_g}{a}\frac{G}{G^2+B^2},\qquad S=2\Sigma-1,75+\log_e\frac{4a}{\pi d},$$

la forme très simple de ces équations autorise l'emploi de calculs graphiques, un tel procédé est actuellement en cours de mise au point. Remarquons en outre que la condition (1) n'est pas trop difficile à satisfaire, au moins jusqu'à 10 000 MHz; à cette fréquence, en effet, on peut utiliser des échantillons de 2,5 mm de diamètre, ce qui est réalisable; il est enfin possible d'étudier des liquides à condition de les enfermer dans un petit tube de verre à parois très minces pour ne pas perturber la mesure; on peut d'ailleurs en tenir compte en mesurant d'avance l'admittance du tube vide.

La mesure de $Y/Y_0=G+jB$ dont on peut déduire ε' et ε'' comme indiqué plus haut, peut se faire à partir de l'étude du champ d'ondes stationnaires produit par l'échantillon diélectrique dans une ligne préalablement adaptée. Ce procédé est assez incommode car les valeurs de Y/Y_0 sont en général faibles au moins tant que l'on a $\varepsilon'\leq 10$ et ε'' petit : le taux d'ondes stationnaires est voisin de 1 et les positions des minima mal définies.

---

[4] MARCUVITZ, *Wave Guide Handbook*, M. I. T. Series, 10, p. 266, Mc Graw-Hill.

Il nous a semblé préférable de faire la mesure sur un guide court-circuité par un piston mobile par rapport à l'échantillon; on observe la puissance détectée par une sonde fixe et placée, pour des raisons de sensibilité maximum à $(2k+1)\lambda_g/4$ de l'axe de l'échantillon (*fig.* 2). La mesure se fait alors de la manière suivante : on repère les deux positions du piston amenant un minimum

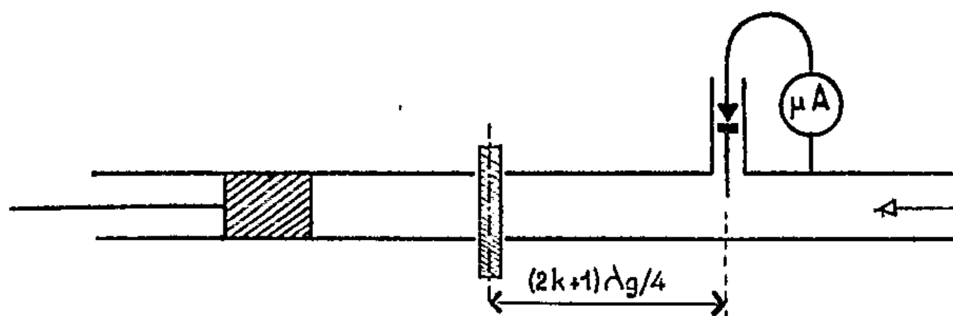


Fig. 2.

sur la sonde, avec et sans l'échantillon; soit p la valeur absolue de la différence de ces deux positions; on note ensuite la valeur i d'un minimum avec échantillon et celle I d'un maximum sans échantillon. La théorie des lignes appliquée aux guides montre alors que l'on a

$$|B| = |\operatorname{tg}\beta p|, \qquad G = \frac{1}{\sqrt{\frac{I}{i} - 1}}, \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda_g} \qquad (i,\ I,\ \text{courants détectés}),$$

en admettant une loi de détection quadratique pour le cristal. Le signe de B est obtenu en tenant compte du sens de déplacement du piston.

Dans une prochaine Note, nous nous proposons d'exposer quelques résultats expérimentaux obtenus avec cette méthode, mettant en évidence sa sensibilité et les possibilités qu'elle procure.

ÉLECTRONIQUE. — *Détermination d'une trajectoire électronique par dérivations successives.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans les méthodes du calcul numérique des trajectoires, on divise le domaine étudié en intervalles Δ plus ou moins petits tels que $\pm\Delta = (z - z_A)$. Connaissant les valeurs u_A et $\tau_A = (S\,u')_A$ de la trajectoire au point z_A, il s'agit de déterminer les valeurs de u et τ au point z. Pour cela il est naturel de développer les expressions de u et de τ, en série de Taylor, soit

$$(1) \qquad u = u_A + (z - z_A)\frac{u'_A}{1!} + (z - z_A)^2\frac{u''_A}{2!} + (z - z_A)^3\frac{u'''_A}{3!} + \ldots,$$

$$(2) \qquad \tau = \tau_A + (z - z_A)\frac{\tau'_A}{1!} + (z - z_A)^2\frac{\tau''_A}{2!} + (z - z_A)^3\frac{\tau'''_A}{3!} + \ldots.$$

(*) Séance du 19 janvier 1953.

Pour simplifier l'écriture désignons par D l'opérateur de dérivation d/dz. Il s'agit de calculer les expressions $D^n u$ et $D^n \tau$. Pour cela il suffit de dériver indéfiniment les équations de la trajectoire qui s'écrivent

$$\begin{aligned} &(3)\quad Du = S^{-1}\tau \\ &(4)\quad D\tau = Tu \end{aligned} \quad \text{avec} \left\{ \begin{aligned} & S = \Phi^{\frac{1}{2}}(1+\alpha\Phi)^{\frac{1}{2}}, && \alpha = \frac{|q|}{2m_0c^2}; \\ & T = -\frac{1}{4S}[(1+2\alpha\Phi)\Phi'' + \gamma^2 B^2], && \gamma = \sqrt{\frac{|q|}{2m_0}}. \end{aligned} \right.$$

Par exemple de (3) on tire $D^2 u = \tau DS^{-1} + S^{-1} D\tau$ et en remplaçant $D\tau$ par son expression (4), il reste

$$(5)\qquad D^2 u = (S^{-1}T)u + DS^{-1})\tau = \alpha_2 u + \beta_2 \tau.$$

D'une manière générale on voit que la dérivée $n^{\text{ième}}$ se présentera sous la forme $D^n u = \alpha_n u + \beta_n u$; elle s'exprime donc uniquement en fonction de u et de τ; il est facile de trouver la relation de récurrence entre les coefficients d'ordre n et $(n-1)$, soit

$$(6)\qquad \alpha_n = T\beta_{n-1} + D\alpha_{n-1}, \qquad \beta_n = S^{-1}\alpha_{n-1} + D\beta_{n-1}.$$

Les dérivations successives de (4) donnent des résultats analogues, soit

$$(7)\qquad D^n\tau = \gamma_n u + \delta_n \tau, \qquad \text{avec} \left\{ \begin{aligned} \gamma_n &= T\delta_{n-1} + D\gamma_{n-1}, \\ \delta_n &= S^{-1}\gamma_{n-1} + D\delta_{n-1}. \end{aligned} \right.$$

Voici l'expression des premiers coefficients pour une lentille électrostatique pure à l'approximation newtonienne

$$(8)\qquad \left\{ \begin{aligned} & \alpha_0 = \delta_0 = 1, && \alpha_1 = \delta_1 = 0, && \alpha_2 = \delta_2 = -\frac{1}{4}\Phi^{-1}\Phi''; \\ & \beta_0 = 0, && \beta_1 = \Phi^{-\frac{1}{2}}, && \beta_2 = -\frac{1}{2}\Phi^{-\frac{3}{2}}\Phi'; \\ & \gamma_0 = 0, && \gamma_1 = -\frac{1}{4}\Phi^{-\frac{1}{2}}\Phi'', && \gamma_2 = -\frac{1}{4}\Phi^{-\frac{1}{2}}\Phi''' + \frac{1}{8}\Phi^{-\frac{3}{2}}\Phi'\Phi''. \end{aligned} \right.$$

En portant les expressions de $(D^n u)_A$ et $(D^n\tau)_A$ dans (1) et (2), on obtient

$$(9)\qquad \left\{ \begin{aligned} u &= a u_A + b\tau_A \\ \tau &= c u_A + d\tau_A \end{aligned} \right\} \quad \text{ou} \quad \begin{vmatrix} u \\ \tau \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} u_A \\ \tau_A \end{vmatrix},$$

en posant

$$(10)\qquad \left\{ \begin{aligned} a &= 1 \pm (\alpha_1)_A \frac{\Delta}{1!} + (\alpha_2)_A \frac{\Delta^2}{2!} \pm (\alpha_3)_A \frac{\Delta^3}{3!} + \ldots, \\ b &= \pm (\beta_1)_A \frac{\Delta}{1!} + (\beta_2)_A \frac{\Delta^2}{2!} \pm (\beta_3)_A \frac{\Delta^3}{3!} + \ldots, \\ c &= \pm (\gamma_1)_A \frac{\Delta}{1!} + (\gamma_2)_A \frac{\Delta^2}{2!} \pm (\gamma_3)_A \frac{\Delta^3}{3!} + \ldots, \\ d &= 1 \pm (\delta_1)_A \frac{\Delta}{1!} + (\delta_2)_A \frac{\Delta^2}{2!} \pm (\delta_3)_A \frac{\Delta^3}{3!} + \ldots. \end{aligned} \right.$$

Le signe $(+)$ correspond à $z > z_A$ (marche directe) et le signe $(-)$ à $z < z_A$ (marche rétrograde).

Au lieu de partir de l'équation des trajectoires sous la forme (3) (4) on peut mettre l'équation sous la forme $U'' + QU = 0$ en posant $U = u S^{1/2}$; on peut alors écrire

$$\begin{array}{ll}(11) & DU = U' \\ (12) & DU' = -QU\end{array}\Bigg\} \quad \text{avec} \quad Q = \frac{1}{16}\frac{\Phi'^2}{\Phi^2}\frac{3 + 4\alpha\Phi + 4\alpha^2\Phi^2}{(1+\alpha\Phi)^2} + \frac{\gamma^2 B^2}{4S}.$$

On opère sur (11) et (12) par dérivations successives comme sur (3) et (4) et l'on est conduit à

$$(13) \qquad D^n U = \alpha_n U + \beta_n U', \qquad D^n U' = \gamma_n U + \delta_n U'.$$

Ici on a les relations simples $\alpha_n = \gamma_{n-1}$ et $\beta_n = \delta_{n-1}$ puisque $DU = U'$ et les relations de récurrence sont du même type que (6). On trouve aisément pour les premiers termes

$$(14) \left\{\begin{array}{lllll} \alpha_0 = 1, & \alpha_1 = 0, & \alpha_2 = -Q, & \alpha_3 = -Q', & \alpha_4 = Q^2 - Q''; \\ \beta_0 = 0, & \beta_1 = 1, & \beta_2 = 0, & \beta_3 = -Q, & \beta_4 = -2Q'; \\ \gamma_0 = 0, & \gamma_1 = -Q, & \gamma_2 = -Q', & \gamma_3 = Q^2 - Q'', & \gamma_4 = 3QQ' - Q'''; \\ \delta_0 = 1, & \delta_1 = 0, & \delta_2 = -Q, & \delta_3 = -2Q', & \delta_4 = Q^2 - 3Q''. \end{array}\right.$$

En définitive, on a

$$(15) \qquad \left\{\begin{array}{l} U = AU_A + BU'_A \\ U' = CU_A + DU'_A \end{array}\right\} \quad \text{ou} \quad \left|\begin{array}{c} U \\ U' \end{array}\right| = \left|\begin{array}{cc} A & B \\ C & D \end{array}\right| \left|\begin{array}{c} U_A \\ U'_A \end{array}\right|,$$

les coefficients A, B, C, D étant toujours donnés par (10) et l'on a encore $AD - BC = 1$.

Si l'on compare les développements rigoureux (10) à ceux que l'on obtient dans d'autres méthodes, par exemple dans la méthode de la ligne polygonale ou dans la méthode des sinusoïdes, on constate que ces dernières ne sont exactes qu'aux termes du premier ordre en Δ; cela oblige à prendre un nombre considérable d'intervalles. La complication des coefficients que l'on utilise dans ces méthodes est d'ailleurs illusoire car on calcule « rigoureusement » une trajectoire à partir de données approchées.

Avec les développements (10) on peut se fixer *a priori* une précision et voir quel intervalle Δ il faut choisir pour un nombre de termes déterminés. Il faut se tenir dans un juste milieu et prendre par exemple les termes Δ, Δ^2, Δ^3 ce qui ne fait intervenir que les dérivées d'ordre peu élevé; on choisit ensuite l'intervalle de manière que le terme en Δ^4 soit négligeable à la précision choisie.

ÉLECTRONIQUE. — *Photomultiplicateurs particulièrement adaptés au comptage des scintillations.* Note de MM. **Émile Morilleau**, **Henri Dormont** et **Robert Champeix**, présentée par M. Camille Gutton.

1. Les photomultiplicateurs sont actuellement employés en physique nucléaire pour la détection et le comptage des particules émises par les corps radioactifs, concurremment avec les compteurs de Geiger-Müller. La photocathode est excitée par les scintillations émises par un cristal soumis au rayonnement à étudier.

Les photomultiplicateurs destinés à cette application doivent présenter les propriétés suivantes :

a. Photocathode de grande sensibilité et placée contre la paroi de l'ampoule;

b. Rapport signal-bruit aussi grand que possible;

c. Absence de fluctuations du gain;

d. Pouvoir de résolution élevé.

2. La première condition est assez aisée à obtenir en utilisant comme surface photosensible l'alliage $SbCs_3$. Nous avons réalisé une photocathode semi-transparente, déposée sur une fenêtre de verre plane et polie optiquement. Cette disposition permet de réduire au minimum la déperdition de lumière entre le cristal scintillateur et la photo-cathode et évite l'emploi de « guides de lumière ». De plus, cette couche photoémissive présente son maximum de sensibilité vers 4 800 Å, en sorte qu'elle s'adapte parfaitement aux rayonnements émis par les cristaux (de 3 500 Å pour le naphtalène à 5 200 Å pour le tungstate de cadmium). Une sensibilité de 40 à 50 μA/lm en lumière blanche (Tc = 2 848° K) est couramment atteinte.

3. La condition d'un rapport signal-bruit élevé exige une réduction du bruit plutôt qu'une augmentation du gain. L'expérience montre qu'une amplification due aux étages à émission secondaire de quelques centaines de mille est largement suffisante. Ce résultat peut évidemment être atteint en multipliant le nombre de cibles à émission secondaire (dynodes). On montre cependant que pour un gain donné, on obtient le bruit de fond minimum et le pouvoir de résolution maximum avec un nombre restreint de dynodes ayant chacune un coefficient d'émission secondaire élevé. Notre choix s'est porté, pour la matière constituant ces dynodes, sur le cuivre. Au cours du pompage, ce métal, préalablement oxydé, est recouvert de césium en même temps que la photocathode et l'on obtient ainsi un facteur d'émission secondaire de l'ordre de 4. Avec 10 dynodes, une amplification de l'ordre de 10^6 est ainsi réalisée.

4. Quand au bruit de fond, il est dû :

A l'émission thermionique de la photocathode;

A l'émission thermionique des dynodes et plus particulièrement de la première;

Aux ions gazeux produits sur le parcours des électrons;

A l'émission « froide » due au champ des électrodes soumises à des potentiels élevés;

Aux défauts d'isolement entre l'anode et les autres électrodes;

A la fluorescence du verre sous l'impact des électrons vagabonds.

On a diminué les deux premières causes de bruit en réduisant le plus possible les surfaces de la photocathode et de la première dynode et en supprimant ainsi l'émission thermionique parasite de régions n'intervenant pas dans le fonctionnement normal du tube.

La réduction de l'ionisation a été obtenue non seulement par un pompage prolongé, mais aussi par l'emploi d'un getter non volatilisé, constitué par un fil de tungstène recouvert de zirconium et chauffé vers 1200° C à la fin du pompage.

L'émission due au champ sur le bord des dynodes a été réduite en augmentant le rayon de courbure du bord des dynodes, ainsi qu'en éloignant le plus possible les uns des autres les conducteurs soumis à des d.d.p. élevées. Enfin des précautions particulières ont été prises pour améliorer l'isolement de l'anode. Cette dernière est reliée non pas à une des broches du culot, mais à un contact traversant latéralement l'ampoule. De plus, seule de toutes les électrodes, l'anode ne prend pas appui sur les entretoises de micas assurant la rigidité de la structure.

Ces diverses précautions nous ont permis de réduire le courant d'obscurité du tube à une valeur inférieure à 0,1 μA, la tension d'alimentation totale étant de l'ordre de 1200 V.

5. La constance du gain du photomultiplicateur, condition de son bon fonctionnement en spectrométrie des rayonnements radioactifs, a été assurée grâce à l'emploi d'une optique électronique de révolution focalisant sur une très petite surface de la première dynode les électrons émis par la photocathode. C'est du reste cette focalisation qui a permis la réduction de la surface de la première dynode; de même, la présence de cette lentille électrostatique réalise un blindage optique efficace de la photocathode à l'égard des impulsions lumineuses parasites dues à la fluorescence du verre.

6. Le pouvoir de résolution d'un photomultiplicateur est conditionné par les fluctuations du temps de transit des électrons entre la cathode et l'anode, ainsi que par la capacité entre cette dernière et les autres électrodes.

La nécessité de réduire le premier facteur nous a conduit à rejeter *a priori* l'emploi de dynodes en forme de grilles ou de persiennes, fonctionnant par

transparence et avec lesquelles les trajectoires électroniques ne sont pas toutes parcourues dans des temps égaux. Notre choix s'est porté sur des dynodes massives, de courbures relativement plus faibles que celles envisagées par Rajchmann et fonctionnant par réflexion.

La réduction de la capacité de l'anode a enfin été facilitée par le montage particulier que nous avons adopté pour cette dernière afin d'améliorer son isolement.

OPTIQUE. — *Diffusion par la magnésie de la lumière polarisée.* Note de Mme **Dhetty Blet-Talbot**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le facteur de réflexion diffuse d'un échantillon de magnésie varie en fonction de l'état de polarisation de la lumière incidente.

Soient α, l'angle d'incidence; β, l'angle d'observation; θ, l'angle des deux plans, d'incidence et d'observation.

La magnésie est déposée par combustion d'un ruban de magnésium à une distance d'environ 10 cm sur une surface métallique. Le diffusiomètre utilisé permet d'éclairer l'échantillon en lumière polarisée.

On constate les phénomènes suivants :

1° Quand le plan de vibration lumineuse est parallèle au plan d'incidence, l'intensité de la lumière diffusée par la magnésie varie en fonction de θ.

Pour un angle α donné, l'écart entre les maxima et les minima de l'intensité de la lumière diffusée est d'autant plus marqué que β est plus grand, et les maxima se situent au voisinage de $\theta = 90°$ et $\theta = 270°$.

2° Quand le plan de vibration lumineuse est perpendiculaire au plan d'incidence, l'intensité de la lumière diffusée par la magnésie varie également en fonction de θ.

Pour un angle α donné, l'écart entre les maxima et les minima de l'intensité de la lumière diffusée est aussi d'autant plus marqué que β est plus grand, mais les maxima se situent cette fois au voisinage de $\theta = 0°$ et $\theta = 180°$.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude au spectromètre de masse de polymères de l'oxygène présents dans l'oxygène ozonisé* (O_3 et O_4). Note de M. **Israël Grundland**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'étude au spectromètre de masse de l'oxygène ozonisé révèle à côté du polymère O_3, la présence d'un polymère O_4, qui est vraisemblablement distinct de la molécule $(O_2)_2$.

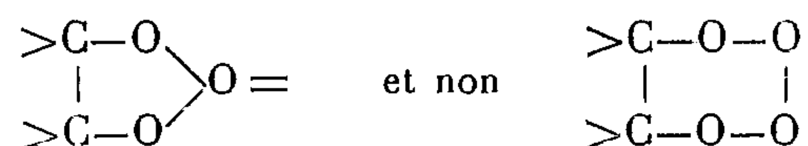
L'existence d'une molécule O_4 ou oxozone fut très controversée. Ainsi, Ladenburg et Lehman (1) ont observé une anomalie dans l'augmentation de

(1) *Ber. Deuts. Physikal. Ges.*, 4, 1906, p. 125.

la densité du résidu de l'oxygène ozonisé à la fin de l'évaporation d'un échantillon liquéfié, ainsi que l'apparition dans le spectre d'absorption de nouvelles bandes qu'ils ont attribué à l'oxozone. La détermination de la masse spécifique conduisit ces auteurs à affirmer l'existence de O_4. Ladenburg et Goldstein obtinrent même des ozonides contenant des groupes O_4. Harries ([2]) remarqua en outre que l'évaporation de l'oxygène ozonisé liquéfié conduisait à un résidu contenant un composé capable de céder à l'iodure de potassium plus d'oxygène que l'ozone. Travaillant avec de l'oxygène ozonisé, obtenu par action de l'effluve électrique, Harries a montré la formation, dans certaines conditions, de l'oxozonide de l'éthylène, du butylène, du tétrahydrobenzène, et a conclu à la présence d'au moins un tiers d'oxozone dans l'oxygène ozonisé (à 14 % d'ozone). La fixation d'oxygène ozonisé sur le cholestérol fournirait un oxozonide. Enfin, par action de l'oxygène ozonisé sur le sulfure de phosphore P_4S_3, Stock et Friederici ont obtenu des oxysulfures $P_4O_4S_3$ et $P_4O_7S_3$ ([3]).

Cependant, d'autres auteurs nient l'existence de l'oxozone (Karrer et Wulf, Kailan, Riesenfeld et Schwab, Briner et Biedermann).

Brus et Peyresblanques ([4]), ayant obtenu des oxozonides par l'action de l'oxygène ozonisé sur les terpènes, leur ont attribué la formule suivante :



et ont jugé inutile l'hypothèse de l'existence de l'oxozone.

Enfin, il semble qu'une certaine confusion s'établisse dans la littérature entre O_4 et $(O_2)_2$ [Dolezalek ([5]), Ellis et Kneser ([6]), Lewis ([7])]. $(O_2)_2$, présent dans l'oxygène comprimé et l'oxygène liquide, résulte d'une liaison par forces de van der Waals entre deux molécules O_2, distantes de 5 Å environ. Dans le cas de la molécule $(O_2)_2$, la liaison entre les deux molécules est très faible et la chaleur de dissociation est de l'ordre de 128 cal ([7]) à 360 cal (d'après la théorie des équations d'état). Il n'en est pas de même dans le cas de polymères de l'oxygène du type ozone, puisque, dans l'ozone par exemple, l'énergie de dissociation de l'atome d'oxygène lié le plus faiblement atteint 24 K calories.

Études expérimentales. — L'examen au spectromètre de masse ([8]), de l'oxy-

([2]) *Z. Elecktrochem.*, 17, 1911, p. 629; 18, 1912, p. 129; *Ber.*, 45, 1912, p. 936.

([3]) *Ber.*, 46, 1913, p. 1380.

([4]) *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 501.

([5]) *Z. Physik. Chem.*, 71, 1910, p. 191.

([6]) *Z. Physik.*, 86, 1933, p. 583.

([7]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2027.

([8]) Ces examens ont été effectué au laboratoire des isotopes de l'hôpital Necker sous la direction de M. J. Coursaget.

gène ozonizé par action de l'effluve électrique sur un courant d'oxygène à débit variable (2 à 6 l/mn). a permis de déceler l'existence d'ions de masse 64, attribuables à une molécule O_4. L'abondance de ces ions augmente lorsque le débit de l'oxygène dans l'ozoniseur diminue. Il en est de même de l'abondance des ions des masses 48 attribuables à une molécule O_3. En revanche, dans l'oxygène témoin, non soumis à l'action de l'effluve, on n'a pas pu déceler l'existence ni d'ions de masse 48 ou de masse 64, dans les limites de sensibilité du spectromètre de masse.

Intensité en millivolts des faisceaux d'ions de masse 32, 48 et 64.

		Oxygène ozonisé.	
Masse des ions.	Oxygène témoin.	Débit 6 l/mn.	Débit 2 l/mn.
32	7 500	11 000	9 000
48	$0 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$
64	$0 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$

L'oxygène a, dans tous les cas, été additionné d'argon. L'oxygène ozonisé était examiné environ 15 mn après action de l'effluve.

Les conditions d'examen au spectomètre de masse (pression gazeuse dans la source voisine de 10^{-4} mm de mercure; tension d'accélération des électrons ionisant de 70 V, ce qui correspond à une énergie de $2,7.10^{-18}$ petite calorie par électron), inclinent à penser que les atomes constitutifs des molécules O_3 ou O_4 sont liés par des forces d'intensité supérieure à celles qui unissent deux molécules de O_2 dans un composé $(O_2)_2$ ([7]), ([8]).

Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet, pratiqué sur l'oxygène ozonisé (débit d'oxygène de 2 l/mn, de O_2 dans l'ozoniseur) n'est pas différent de celui attribué couramment à O_3 seul. L'oxozone présent à côté de l'ozone pourrait peut être participer à cette composition spectrale.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Rayonnement* γ *de la transition* ^{113}Sn ^{113}In. Note (*) de MM. **Yvon Deschamps** et **Paul Avignon**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude de cette transition effectuée notamment par Barnes ([1]), Lawson et Cork ([2]), Coleman et Poole ([3]) et récemment par Thomas et coll. ([4]) avait conduit à admettre une capture simple aboutissant à l'état isomérique de 390 keV de ^{113}In.

(*) Séance du 26 janvier 1953.
([1]) *Phys. Rev.*, 56, p. 414.
([2]) *Phys. Rev.*, 57, p. 982.
([3]) *Phys. Rev.*, 72, p. 1070.
([4]) *Phys. Rev.*, 82, p. 961.

Cork et ses collaborateurs ([5]) travaillant sur des sources d'étain enrichies en différents isotopes, proposèrent à la fin de 1951 le schéma de la figure 1 pour la désintégration de ^{113}Sn. Ils déduisaient ce schéma de l'observation au spectromètre β de deux raies faibles de 227,2 et 373 keV qu'ils pensaient pouvoir considérer comme des raies de conversion de γ faiblement convertis.

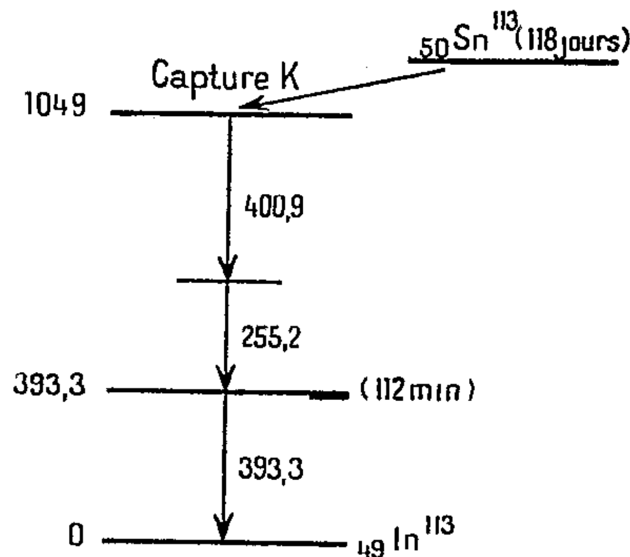


Fig. 1.

Nous avons entrepris par différentes méthodes l'étude de ^{113}Sn et nous pensons intéressant de rapporter les résultats déjà obtenus, pour les raies γ associées à la période de ^{113}Sn, au moyen d'un spectromètre à scintillations, avec cristal de NaI; suivi d'un amplificateur de 2 Mc du Commissariat à l'Énergie atomique, et d'un analyseur d'impulsions à une bande, également du C. E. A.

La calibration énergétique était effectuée par les raies X (70 keV) et γ (280 keV) du ^{203}Hg et le rayonnement γ (669 keV) du ^{137}Cs.

La source utilisée a été obtenue à la pile d'Oak Ridge et séparée par MM. Lederer et Bouissières. La période mesurée est de 120 ± 4 jours en bon accord avec la détermination de Cork et coll. ([5]), qui est de 118 ± 2 jours.

Pour éliminer les électrons de conversion de la raie de 293 keV, on a interposé un écran de plexiglass de 0,547 g/cm², arrêtant les électrons jusqu'à 1,2 MeV et n'affaiblissant que peu les photons. La figure 2 montre un enregistrement obtenu dont on a vérifié l'évolution sur trois mois.

On a nettement détaché la raie photoélectrique du γ de 393 keV suivi du fond d'électrons Compton dû à cette même raie. Il n'existe aucun pic photoélectrique additionnel à 255 keV, alors que selon le schéma proposé par Cork, il devrait avoir une importance comparable à celle du pic photoélectrique de 393 keV; s'il existe, il est au plus égal au 1/100 du γ de 393 keV.

D'autre part, le rapport d'intensité de ce dernier et de la raie électronique de conversion obtenue en enlevant l'écran absorbant, montre que s'il existe un autre rayonnement γ d'énergie voisine de 400 keV, son intensité doit être

([5]) *Phys. Rev.*, 84, p. 596.

inférieure au 1/10 de la raie principale, compte tenu des résultats de Lawson et Cork ([2]) et de G. A. Graves et coll. ([6]) sur les coefficients de conversion K et L de la transition de 393 keV et de la valeur théorique obtenue par Rose pour le coefficient de conversion dans la couche K d'une radiation magnétique octopolaire (caractère qui semble bien établi d'une part par la période de l'état isomérique, et d'autre part précisément par les rapports a_K/a_L).

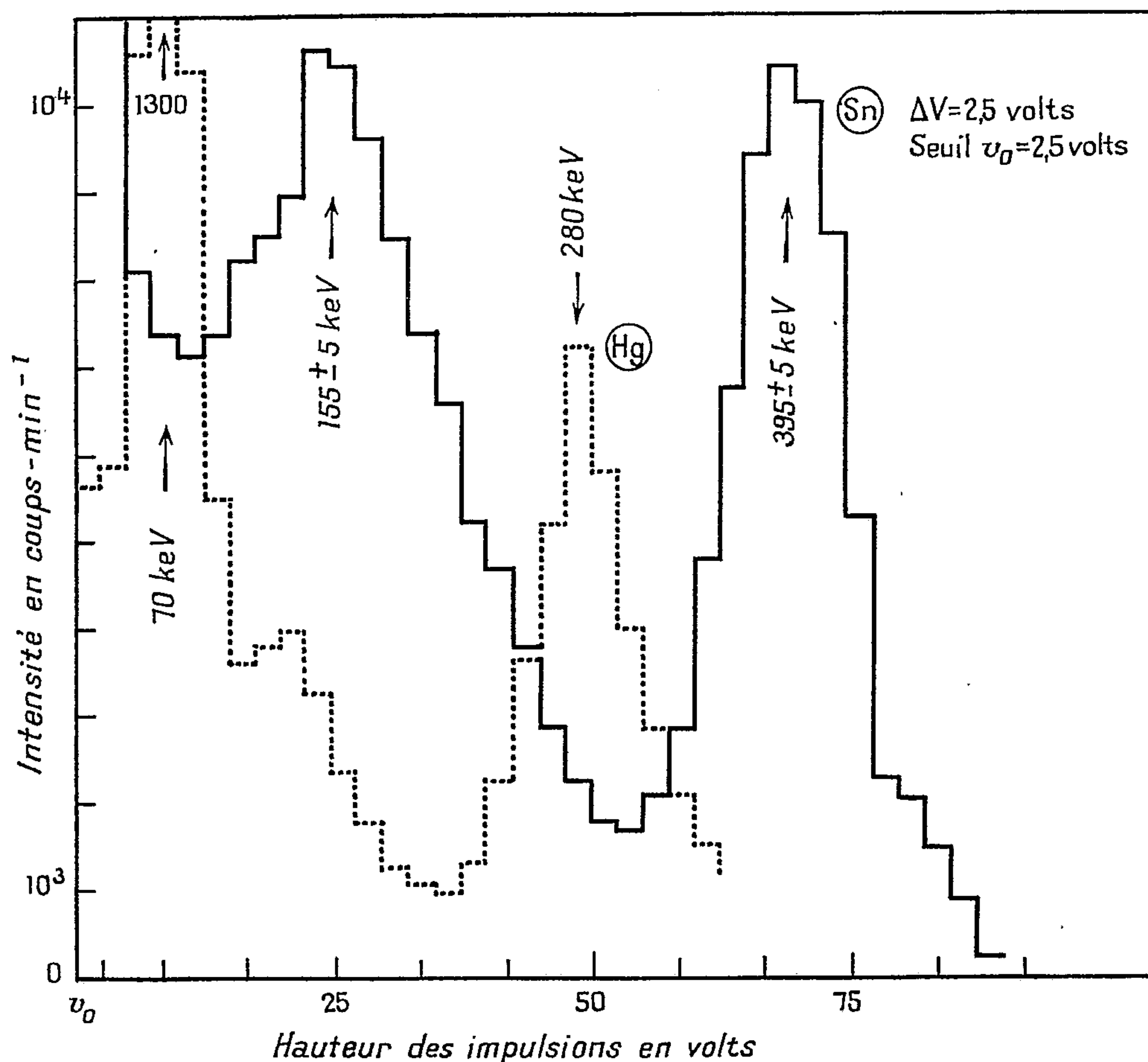


Fig. 2.

Il semble exister une indication pour une raie faible vers 155 keV mais sa mise en évidence est rendue difficile du fait que cette région est précisément celle du maximum du fond Compton. On a, en tout cas, vérifié que la forme obtenue dans cette région suivait bien l'évolution de 1 ^{113}Sn et qu'il n'y avait pas contribution d'électrons de réflexion sur les parois, en interposant des écrans de nature diverse avant le cristal.

([6]) *Phys. Rev.*, **88**, p. 344.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mise en évidence de l'émission d'électrons du cortège électronique de l'atome, simultanément avec le rayonnement β.* Note de
MM. **Francis Suzor** et **Georges Charpak**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Mise en évidence pour le ^{32}P dans (11 ± 1) cas sur 1000 désintégrations de l'émission d'un électron du cortège électronique en coïncidence avec la particule β. Pour le ^{36}Cl, même phénomène dans (11 + 1) cas sur 1000 et pour le RaE, dans (6 ± 1) cas sur 1000. Ces électrons forment probablement un spectre dont l'énergie moyenne est d'environ 30 à 40 keV dans les trois cas.

Nous avons déjà publié dans une Note (1) précédente les premiers résultats relatifs aux impulsions en coïncidence obtenues avec une source de ^{32}P placée entre deux compteurs (2) dont chacun est vu de la source sous un angle solide 2π.

Nous allons d'abord parler d'un premier type d'impulsions en coïncidence : ce sont celles obtenues lorsqu'une source sans matière est déposée sur une surface métallique polie; elles proviennent d'un rayonnement lié au rayonnement β (RaE, ^{36}Cl, ^{32}P, ^{35}S, ^{24}Na) dont le parcours est d'environ 50 à 100 microgrammes par cm² d'aluminium et dont l'énergie est inférieure à 300 eV (renseignement tiré d'une expérience (3) dans laquelle les compteurs fonctionnaient en proportionnel). Par conséquent, ce rayonnement est formé de photons; il peut venir de la source (réarrangement du cortège électronique ou bien bremsstrahlung interne), ou de l'ionisation due au rayonnement β au voisinage de la source. Ces impulsions en coïncidence disparaissent en couvrant la source par une feuille d'aluminium de 0,17 mg/cm², condition que nous supposerons toujours réalisée dans la suite.

Une étude systématique faite avec le radioélément ^{32}P nous a montré que les impulsions en coïncidence (en-dehors de celles dont nous venons de parler) se composent des types suivants :

A. les coïncidences dues au même électron passant d'un compteur dans l'autre;

B. les coïncidences entre un électron β et un électron projeté par celui-ci dans le support de source ou les écrans;

C. des coïncidences dues à des électrons issus de la source et liés au rayonnement β;

D. des coïncidences, en nombre absolument négligeable, entre le rayonnement β et les photons du bremsstrahlung.

En faisant varier la géométrie, la disposition des écrans et leurs distances à

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 720.
(2) *Journal Physique*, **13**, 1952, p. 1.
(3) *Journal de Physique* (sous presse).

la source, nous avons pu étudier les coïncidences des types A et B et réaliser des dispositifs dans lesquels ces deux types pouvaient être supprimés ou évalués avec précision ([3]). Nous avons alors constaté que le rayonnement émis en coïncidence avec les particules β était formé d'électrons, l'absorption étant semblable dans la cellophane, l'aluminium, le cuivre et l'or.

Nous avons trouvé pour le ^{32}P, dans (11 ± 1) cas sur 1000 désintégrations, l'émission en coïncidence avec la particule β d'un électron dont l'absorption-moitié est $(2,0 \pm 0,5)$ mg/cm² d'aluminium. Pour le ^{36}Cl, le phénomène a lieu dans (11 ± 1) cas sur 1000 et l'absorption-moitié est $(1,8 \pm 0,5)$ mg/cm² et pour le RaE, dans (6 ± 1) cas sur 1000, l'absorption-moitié étant $(1,4 \pm 0,4)$ mg/cm². En comparant avec l'absorption de spectres connus (^{35}S et ^{60}Co), dans le même dispositif, on peut conclure que les électrons ainsi mis en évidence forment un spectre dont l'énergie moyenne est de 30 à 40 keV.

Si l'on admet que ces électrons proviennent principalement des couches externes de l'atome, la proportion des électrons trouvés pour les trois radioéléments étudiés est d'un ordre de grandeur en bon accord avec la théorie ([4]). L'accord est également satisfaisant pour l'énergie moyenne constatée dans le cas du RaE; par contre, l'énergie moyenne dans le cas du ^{32}P et du ^{36}Cl est trop grande et en net désaccord avec cette même théorie.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Autoradiographie indirecte avec le compteur à scintillations*. Note (*) de M. **Čestmír Jech**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un certain désavantage de la méthode autoradiographique, utilisée pour déterminer la localisation des substances radioactives, est le grand nombre des particules α ou β nécessaires pour impressionner l'émulsion photographique. Avec des sources faibles, les émulsions nucléaires peuvent être utilisées, mais l'évaluation de ces autoradiographies est souvent laborieuse et l'on n'obtient pas toujours des clichés démonstratifs.

Nous avons pensé à utiliser un compteur à scintillations à anodes multiples, analogue à ceux décrits par Connor ([1]) et par Savel ([2]), pour déterminer la distribution et la localisation approximative des radioéléments émetteurs α (d'activité faible) sur la surface des objets. Pour cette raison, il était nécessaire de trouver une méthode simple qui permît d'enregistrer

([4]) Mme Benoist-Grutal, *Thèse*, 1952; A. Migdal, *J. Phys. U. R. S. S.*, 4, 1941, p. 449; E. L. Feenberg, *J. Phys. U. R. S. S.*, 4, 1941, p. 424; J. S. Levinger, Communication privée.

(*) Séance du 19 janvier 1953.

([1]) *J. Sci. Inst.*, 29, 1952, p. 34.

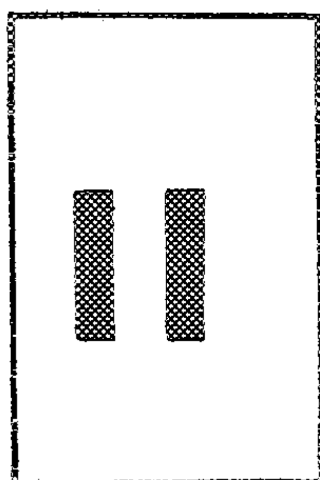
([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2596.

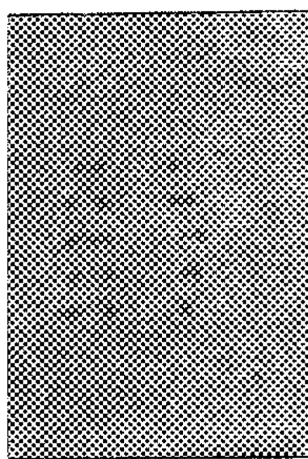
les passages des éclairs individuels en appliquant le dispositif d'enregistrement sur la surface d'une cathode amovible. L'ensemble des traces laissées par des éclairs correspond à la distribution des particules α émises par la source et représente une sorte d'autoradiographie indirecte.

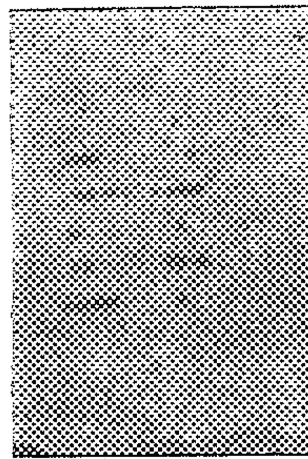
Un compteur a été construit dont l'anode consistait en dix fils de 0,15 mm de diamètre tendus à 1,5 mm au-dessus de la cathode. La cathode était formée d'une plaque de laiton enveloppée d'une couche en fer blanc « Anticoro » poli, dont la surface était couverte de la couche sensible. Un enregistrement photographique direct des éclairs était obtenu à l'aide d'une émulsion photographique humide placée sur le revêtement de la cathode, de manière à ce que les éclairs dussent passer à travers l'émulsion, et laisser leur traces sur celle-ci. Par ce procédé, il était difficile d'obtenir des résultats reproductibles, car des décharges spontanées et continues se produisent souvent. La nécessité de travailler à l'obscurité limite l'emploi de cette méthode. Pour cette raison, on a adopté une autre méthode qui n'influence pas le fonctionnement propre du compteur. On dépose sur la surface du revêtement cathodique une couche hydrophobe de polystyrène (ou de plexiglass) très mince (par évaporation d'une solution de chloroforme) qui est visible seulement grâce à des couleurs d'interférence. Après que l'appareil a fonctionné, on retire le revêtement de l'instrument, et on fait apparaître les impacts des scintillations sur sa surface en soufflant dessus. Là où les scintillations ont atteint la cathode, la vapeur d'eau se condense en quelques gouttelettes bien plus grandes que celles qui sont déposées sur la surface non atteinte par les scintillations. Convenablement éclairée, cette surface aux gouttelettes microscopiques paraît uniforme et blanchâtre, se distinguant bien des endroits atteints par les scintillations et marqués par de grandes gouttelettes. La condensation produite est suffisamment durable pour être bien observée et photographiée; elle peut être formée de nouveau après son évaporation. Les marques produites par les impacts et rendues visibles par la condensation d'eau formentdes cercles bien définis, dont le diamètre dépend de l'intensité des impacts. Avec une capacité de 100 mμF mise en parallèle avec les électrodes, ce diamètre est d'environ 0,7 mm.

Pour essayer la méthode décrite, on a déposé deux couches minces d'oxyde d'uranium en forme de rectangle sur une plaque de verre. Une autoradiographie de cette image a été faite en exposant la plaque à une distance de 3 mm au-dessus des fils, la durée d'exposition était d'environ 5 mn. La figure 1 montre la forme des couches d'oxyde d'uranium et leur position relative à la cathode pendant l'exposition; et les figures 2 et 3, les photographies des impressions rendues visibles par l'eau condensée. Bien que le pouvoir de résolution de la méthode décrite ne soit pas élevé en ce qui concerne les détails de distribution de la matière radioactive,

la méthode peut être néanmoins appliquée avec profit pour détecter rapidement la distribution des sources faibles d'activité α. En combi-


Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.

naison avec une source radioactive homogène, cette méthode représente aussi un moyen très utile de contrôle de la mise au point de différents fils anodiques et de leur fonctionnement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion et migration de* $^{137}Cs^{+}$ *dans des monocristaux de* ClNa. Note (*) de M. MARIUS CHEMLA, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le coefficient de diffusion D et la mobilité V de l'ion radioactif $^{137}Cs^{+}$ dans des monocristaux de ClNa, ont été mesurés à des températures comprises entre 550 et 750°C. L'énergie d'activation trouvée est égale à 1,85 eV. Les résultats vérifient bien la formule d'Einstein $V/D = e/kT$.

Dans un travail récent (¹), nous avons mesuré le coefficient de diffusion D et la mobilité V de ^{32}P et ^{35}S dans des cristaux de ClNa; la valeur obtenue pour le rapport V/D n'était pas comparable avec celle que donne l'expression e/kT. La formule d'Einstein ayant été vérifiée expérimentalement par Mapother (²) seulement pour l'auto-diffusion de Na^{+} dans ClNa, il nous a paru intéressant d'étudier sa validité dans le cas d'un ion alcalin étranger au réseau.

Le cation choisi est Cs^{+} suivi à l'aide de son isotope radioactif ^{137}Cs, de période 35 ans, préparé sans entraîneur à la pile atomique de Châtillon. Sa répartition dans le chlorure de sodium, après diffusion simple ou après migration sous l'influence d'un champ électrique, est déterminée en découpant les cristaux au microtome et en mesurant l'activité des tranches obtenues.

Des couches minces de ClCs* sont déposées par sublimation sur des lames

(*) Séance du 26 janvier 1953.

(¹) M. CHEMLA, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2064.

(²) MAPOTHER, CROOKS et MAURER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1231.

monocristallines de ClNa de 12 mm de côté et 1,2 mm d'épaisseur; puis afin d'éviter toute perte par volatilisation, la couche active est emprisonnée entre deux cristaux serrés l'un contre l'autre dans un dispositif d'acier par l'intermédiaire de deux disques de graphite. L'ensemble est introduit dans un four électrique porté à des températures comprises entre 550 et 750° C et y est maintenu pendant des temps variables : 1 h à 760° et 70 h à 530° C. Aux températures plus basses, l'étude est limitée par la faible solubilité de ClCs dans ClNa. Les cristaux retirés du four se séparent facilement et la répartition du Cs* dans chacun d'eux est déterminée par la méthode habituelle [3]. Les courbes obtenues sont analogues à celle représentée sur la figure 1 : la concentration en Cs, maximum à la surface de contact des deux lames, décroît symétriquement à l'intérieur de chacune d'elles. Les coefficients de diffusion déterminés pour différentes températures par le procédé classique sont portés sur le tableau I; ils sont environ trois supérieurs à ceux obtenus par Mapother [2] pour l'autodiffusion de Na^+; par contre les énergies d'activation ($W_{Cs^+} = 1,85$ eV et $W_{Na^+} = 1,80$ eV) ne diffèrent que très peu.

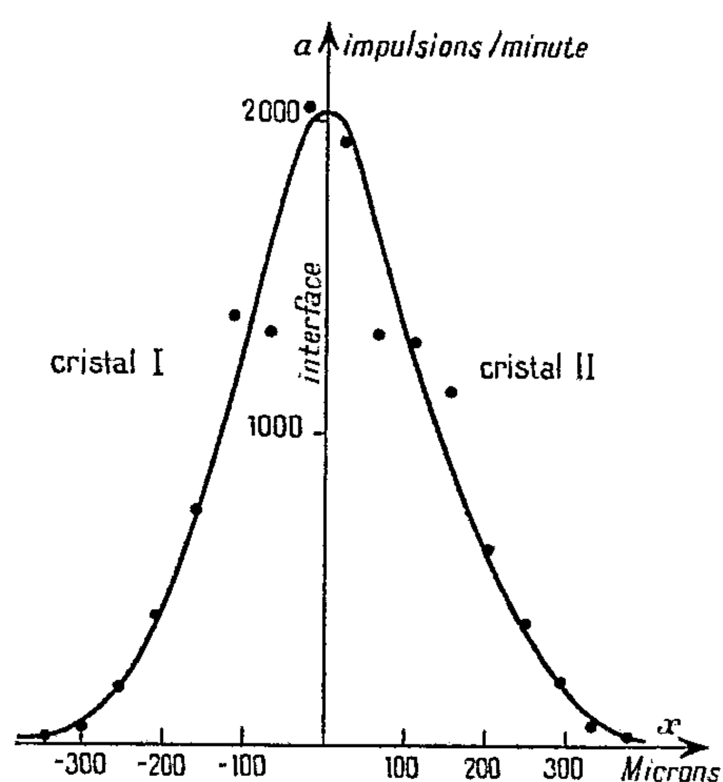


Fig. 1.

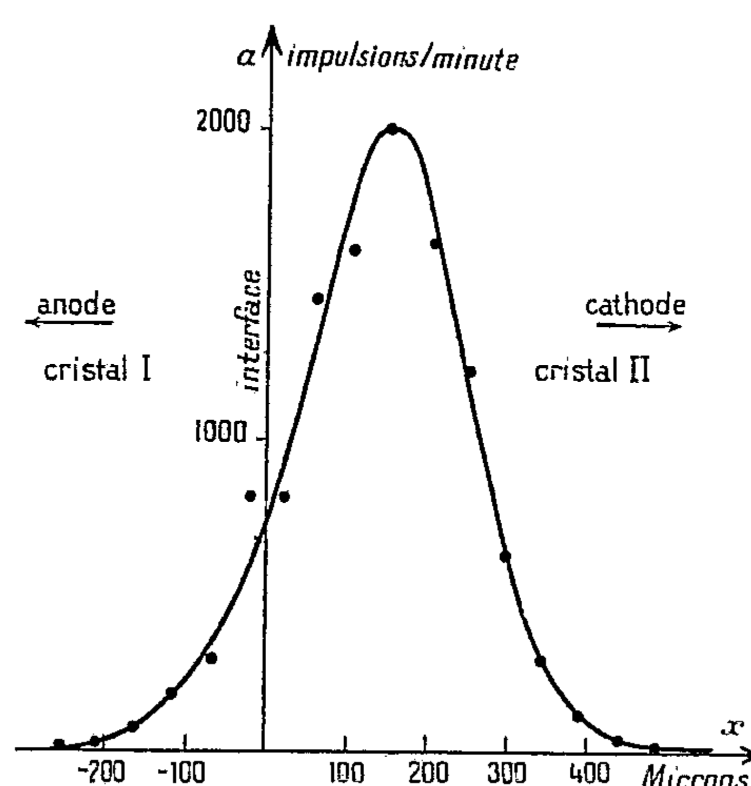


Fig. 2.

Fig. 1. — Diffusion simple Cs^+ dans ClNa 1 h 30 mn à 720°C.

Fig. 2. — Migration de Cs^+ dans ClNa 1 h 30 mn à 720°C sous 32 V/cm.

Nous nous sommes ensuite proposé de déterminer la mobilité V des ions Cs^+. Pour cela des expériences identiques aux précédentes sont effectuées, une différence de potentiel de 10 V étant cette fois appliquée aux deux électrodes de graphite.

Si v est la vitesse acquise par les particules sous l'action du champ élec-

---

([3]) M. Chemla, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2601.

trique $E(v = VE)$, l'équation différentielle dont nous avons déjà parlé (1)

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} + v\frac{dc}{dx}$$

est transformée en une loi de Fick ordinaire en remplaçant x par $(x - vt)$. Il s'ensuit que la courbe de répartition, semblable à celle obtenue par diffusion pure, est simplement déplacée vers l'électrode négative d'une distance égale à vt. Ce résultat se vérifie bien expérimentalement comme le montre la figure 2. Cependant aux températures inférieures à 650 °C, le phénomène est compliqué par la faible solubilité de ClCs dans ClNa et les courbes de répartition sont déformées au voisinage de la surface de contact où la concentration en Cs^+ devient anormalement grande; la détermination de V devient alors très peu précise.

Sur le tableau nous avons porté les mobilités V mesurées par ce procédé, ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques du rapport V/D; la comparaison de ces deux grandeurs montre que la formule d'Einstein se vérifie bien.

Température °C.....	763.	721.	685.	612.	575.
$D(cm^2.s^{-1})$.....	$3.13.10^{-8}$	$9.71.10^{-9}$	$4.30.10^{-9}$	$8.4.10^{-10}$	$3.7.10^{-10}$
V(u. é. s.).....	–	$3.34.10^{-5}$	$1.40.10^{-5}$	–	$1.32.10^{-6}$
$\frac{V}{D}$(exp)........	–	$3.43.10^3$	$3.27.10^3$	–	$3.6.10^3$
$\frac{e}{kT}$(u. é. s.)....	–	$3.48.10^3$	$3.61.10^3$	–	$4.07.10^3$

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adaptation d'un microcalorimètre à quatre éléments à la thermogravimétrie de l'adsorption.* Note (*) de M. **Édouard Calvet**, présentée par M. Paul Pascal.

La présente Note a pour objet de montrer la nécessité d'introduire un échangeur de température vapeur-liquide dans la cellule qui contient le liquide à vaporiser et de décrire sommairement notre dernier microcalorimètre à quatre éléments adapté à la thermogravimétrie de l'adsorption.

1. Nécessité d'un échangeur de température vapeur-liquide. — Pour mesurer correctement le débit de chaleur dû à la vaporisation il faut que la température du liquide soit uniforme à chaque instant et que la vapeur qui s'échappe soit à la température de ce liquide. En effet, si on laisse former une mince pellicule froide à la surface du liquide, la vapeur entraîne dans la canalisation qui relie les cellules une quantité de chaleur qui n'est pas décelée par les thermocouples. D'autre part, la couche froide laisse aussi perdre par conductibilité dans le haut de la cellule une certaine quantité de chaleur.

(*) Séance du 26 janvier 1953.

Pour remédier à cet inconvénient nous avons dû construire un échangeur de température permettant d'homogénéiser la température du liquide et d'amener la vapeur à la température de ce liquide avant de la laisser s'échapper de la cellule.

Cet échangeur (*fig.* 1) est constitué par un cylindre formé d'une feuille d'argent repliée de façon à former des ailettes autour d'un tube de verre mince dont l'ouverture inférieure est située à environ 5 mm de la base du cylindre d'argent. Le fond de ce dernier est fermé. La vapeur passe de haut en bas par les ouvertures en étoile laissées libres entre le tube d'argent et le tube de verre et remonte par le tube central en verre pour aller dans la canalisation qui relie les deux cellules.

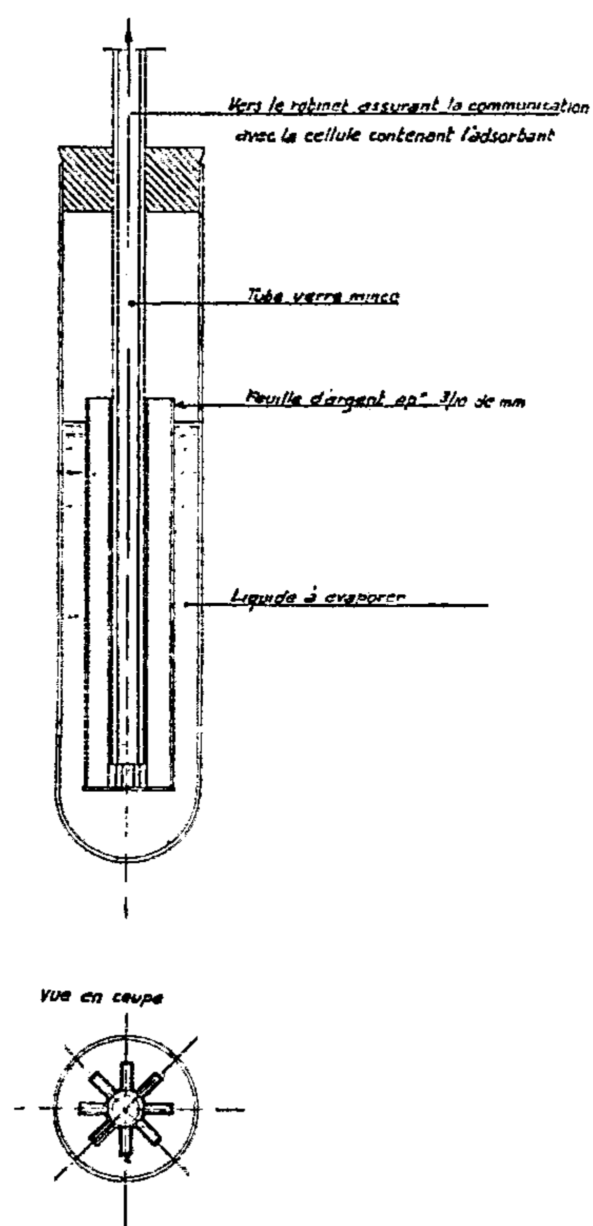


Fig. 1. — Échangeur.

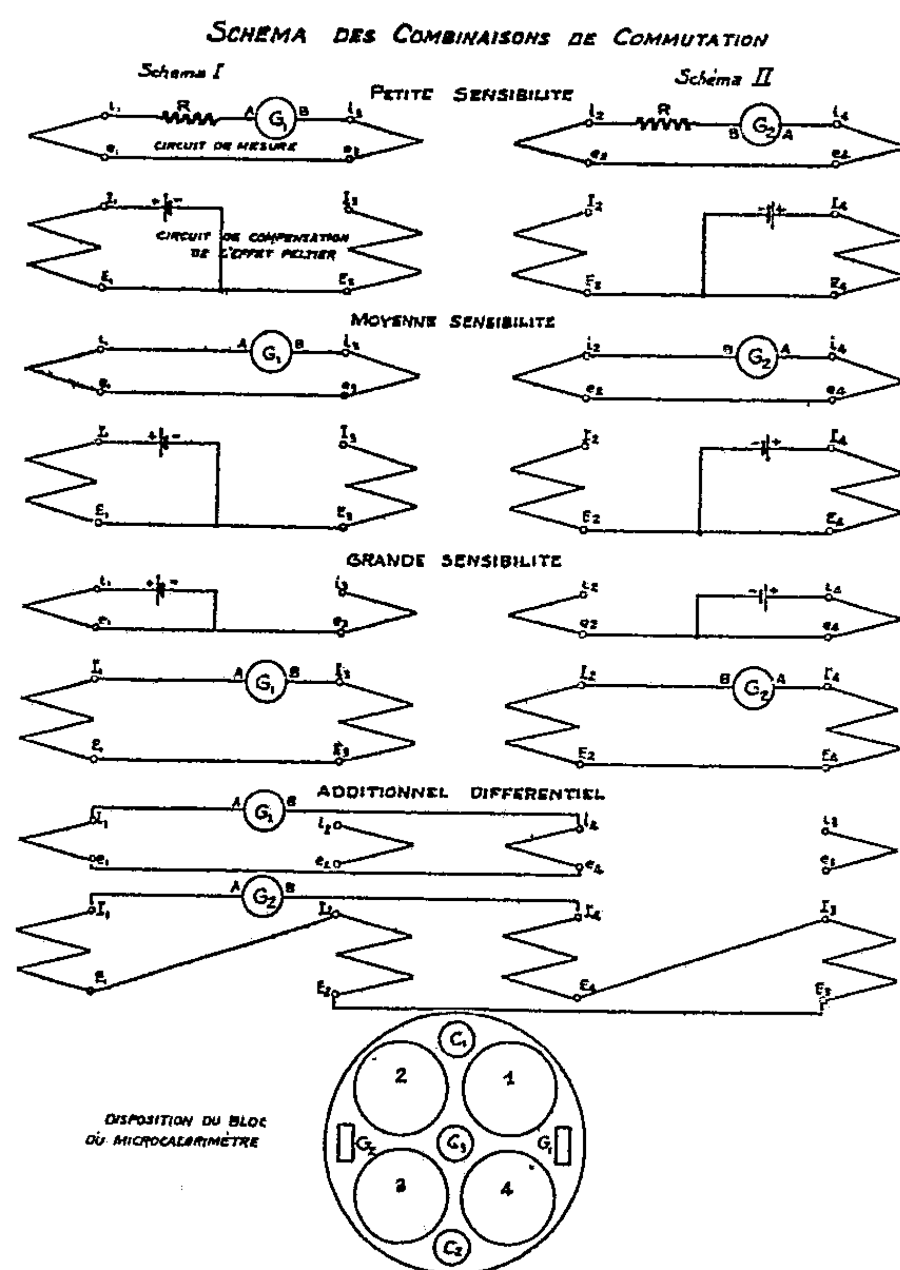


Fig. 2.

Du côté de la cellule qui contient la substance adsorbante il est nécessaire aussi d'assurer une bonne conduction de la chaleur. Pour cela, on place l'adsorbant dans la portion annulaire comprise entre la paroi d'une cellule métallique et un radiateur à ailettes, analogue au précédent, occupant le centre de la cellule.

2. Description de notre microcalorimètre a quatre éléments. — Un bloc cylindrique de cuivre (environ 100 kg), placé dans un thermostat à enceintes multiples, contient quatre alvéoles cylindriques dans lesquelles sont logés

quatre éléments microcalorimétriques identiques du type Tian-Calvet. Chacun de ces éléments contient une cellule en argent isolée thermiquement de la masse de cuivre et reliée à celle-ci par deux thermopiles (16 et 128 couples fer-constantan) pouvant être utilisées soit pour produire un effet thermoélectrique soit pour l'effet Peltier. Cela permet donc d'avoir deux sensibilités; on en obtient une troisième, plus faible, en plaçant une résistance convenable dans le circuit de la pile de 16 couples.

Le bloc de cuivre contient aussi deux galvanomètres et des commutateurs C_1, C_2, C_3 pouvant être manœuvrés de l'extérieur et permettant d'obtenir les combinaisons représentées par la figure 2 (i_1, e_1 représentent les bornes de la pile de 16 couples réliées à l'enceinte interne et à l'enceinte externe de l'élément calorimétrique n° 1; I_1, E_1, sont relatifs à la pile de 128 couples.

Tous les circuits se trouvent à la température uniforme du bloc de cuivre; cela élimine tous les courants thermoélectriques parasites.

Emploi comme microcalorimètre différentiel ordinaire. — L'appareil permet deux mesures simultanées en « différentiel ». On emploie les groupes 1-3 ou 2-4 branchés sur les galvanomètres G_1 ou G_2.

La masse du bloc de cuivre est telle que l'une des mesures ne perturbe pas l'autre. Il suffit de prendre la précaution de n'introduire les cellules d'un groupe, l'autre étant en fonctionnement, que lorsque leur température est voisine de celle du bloc.

Le zéro expérimental de nos appareils reste stable à 1/100 000 de degré près pendant plusieurs jours.

Le thermostat à six enceintes qui entoure les blocs calorimétriques assure une température fixe à 1/1000°C près. L'enceinte la plus proche du bloc est très épaisse et constitue un volant thermique de grande inertie (80 kg d'aluminium environ). Nos calorimètres sont placés dans une salle thermostatée à 1/20 de degré près et à état hygrométrique constant.

Emploi pour les études thermogravimétriques sur l'adsorption. — Un commutateur (C_3) permet de disposer les quatre éléments microcalorimétriques en « additionnel-différentiel » (*voir* notre précédente Note, *loc. cit.*) sur l'un des galvanomètres pour la mesure des chaleurs d'adsorption. L'autre galvanomètre est alors relié au système différentiel (cellule contenant le liquide à vaporiser et cellule témoin) qui doit permettre l'évaluation du poids de liquide vaporisé.

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE. — *Chromatographie de partage sur colonne des substances liposolubles. Séparation des pigments des plantes vertes.* Note de MM. **Giacomo Nunez** et **Joseph Spiteri**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La chromatographie de partage sur papier des substances liposolubles devient possible quand on incorpore au support inerte une phase, telle

que l'huile végétale, dans laquelle ces substances sont solubles (1).

Nous indiquons dans la présente Note l'application de ce principe à la chromatographie de partage sur colonne. Le support inerte est constitué d'amidon de maïs. La phase fixe est un triglycéride ou un mélange de triglycérides. La phase mobile est de l'alcool éthylique absolu ou plus ou moins dilué d'eau suivant les cas, et toujours saturé d'huile neutre.

Préparation de la colonne. — 100 g d'amidon de maïs sont traités par une solution à 5-10 % d'huile végétale neutre dans l'éther ordinaire. Le mélange est soigneusement malaxé et l'éther est évaporé à température modérée. Pendant l'évaporation de l'éther, le mélange est constamment homogénéisé.

L'amidon imprégné d'huile est alors mis en suspension dans l'alcool éthylique absolu saturé d'huile et entraîné dans des colonnes hautes de 30 cm et de 2 cm de diamètre.

Après écoulement de l'excès de solvant, la colonne est prête à fonctionner. La solution de pigments que l'on désire étudier est préparée par épuisement des feuilles vertes (épinard, olivier), préalablement séchées et broyées, à l'aide de trichlorure d'éthylène, d'acétone ou d'alcool. La solution obtenue est évaporée dans le vide à basse température et le résidu repris par l'alcool absolu. Cette solution est versée sur la colonne d'amidon huilé.

Dans un essai préliminaire, nous avons vérifié qu'aucune séparation ne se fait dans une colonne d'amidon non huilé. La colonne d'amidon huilé fonctionne donc bien suivant le principe du partage.

Sur la colonne d'amidon imprégné d'huile, les bandes des pigments séparés deviennent visibles après un temps très court. Le nombre et la disposition des bandes ainsi que leur importance et leur coloration diffèrent suivant que l'on s'adresse à la feuille d'épinard ou à la feuille d'olivier. Avec la feuille d'olivier, on distingue huit bandes différentes contre six pour la feuille d'épinard.

	Olivier.			Épinard.	
	Lumière visible.	Lumière ultraviolette.		Lumière visible.	Lumière ultraviolette.
1......	Vert brun	Rouge	1......	Vert jaune	Rouge
2......	Jaune foncé	–	2......	Jaune vert	–
3......	Vert clair	–	3......	Vert clair	–
4......	Vert clair	–	4......	Vert clair	–
5......	Vert foncé	–	5......	Vert foncé	–
6......	Vert clair	–	6......	Jaune clair	Brun
7......	Jaune or	Brun			
8......	Jaune clair	–			

(1) J. Spiteri et G. Nunez, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2603.

Dans le tableau ci-dessus, nous indiquons la position et la coloration des bandes telle qu'elle apparaît en lumière normale ou en lumière ultraviolette. Les bandes sont numérotées en allant du sommet à la base de la colonne.

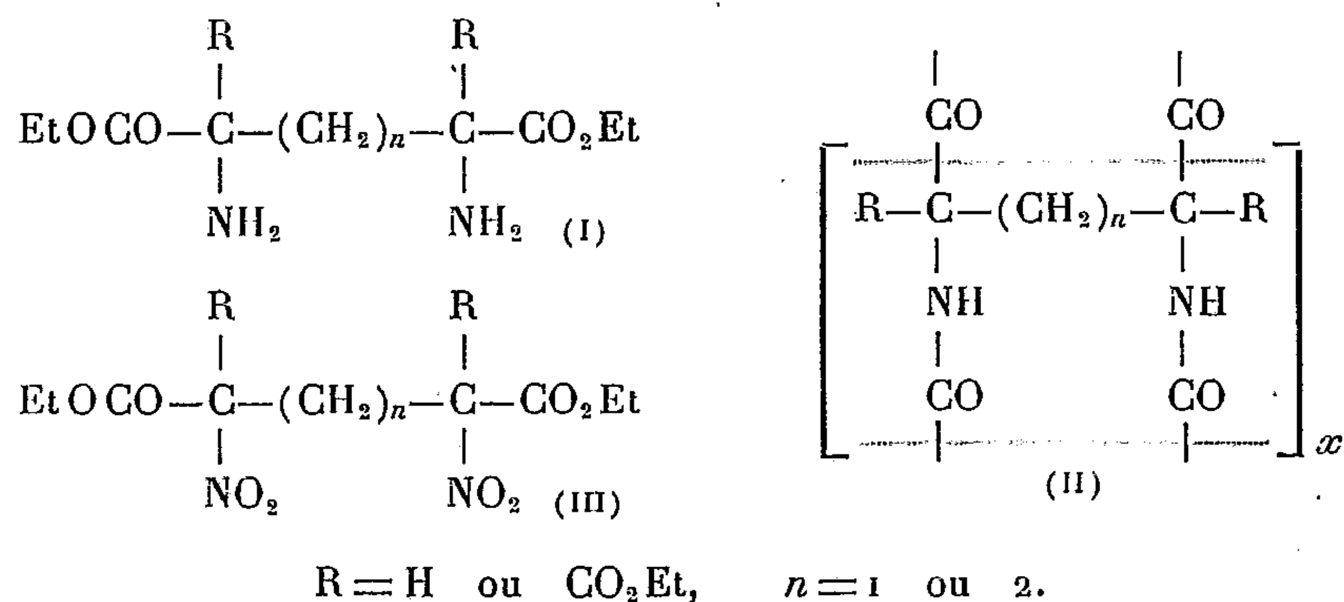
Toutes ces bandes peuvent être éluées par addition de l'alcool absolu saturé d'huile utilisé pour le développement. On peut recueillir les éluats d'après les bandes visibles. Une chromatographie ultérieure sur papier [2] permet de préciser leur pureté.

Conclusion. — La chromatographie de partage sur colonne des substances liposolubles est donc possible.

La séparation par ce procédé des pigments des plantes vertes en constitue l'application. Le nombre de bandes obtenues, leur coloration et les différences rencontrées suivant la plante verte mise en œuvre, semblent prouver l'efficacité de la méthode.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les diaminodiacides acycliques.* Note de MM. **Henry Gault** et **Marc Delaire**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le but que nous nous étions tout d'abord proposé était l'obtention d'$\alpha\alpha'$-diamino-diacides ou -diesters (I) susceptibles de conduire à divers produits d'enchaînement amidique, acycliques ou cycliques et, en particulier, à des polyamides à double chaîne amidique (II). La méthode que nous avions envisagé de suivre consistait à réduire les dérivés dinitrés (III) de diacides acycliques, préparés par condensation de dihalogénures d'alcoylène $X—(CH_2)_n—X$ avec les esters des nitroacides acycliques, par exemple avec l'ester nitroacétique lui-même.



R = H ou CO_2Et, $n = 1$ ou 2.

(2) J. Spiteri et G. Nunez, *Séparation sur papier des pigments des plantes vertes* (en préparation).

Malheureusement, l'ester nitroacétique, en raison de sa structure propre d'acide nitronique



$$O_2N-CH_2-CO_2Et \rightleftharpoons HO.NO=CH-CO_2Et$$

est doué d'une dangereuse activité physiologique qui s'est fâcheusement manifestée, chez l'un de nous, par de graves dermatoses.

Nous avons dû, pour cette raison, orienter nos recherches dans d'autres directions et voici quelques indications résumées sur leur développement.

I. $\alpha\alpha'$-Diaminodiacides. — 1. *Esters dinitroalcoylène-dimaloniques.* — Les atomes de carbone auxquels, dans ces esters, se trouvent liés les groupes NO_2 ne supportent plus d'atome d'hydrogène. Il ne peut donc se produire aucune transposition tautomérique, génératrice d'acides nitroniques doués d'activité physiologique dangereuse (R=COOEt).

Malheureusement, ces groupes NO_2 sont si peu stables qu'ils ne résistent pas à la réduction, de quelque manière qu'elle soit effectuée, et qu'ils sont éliminés à l'état d'ammoniac.

2. *Acide $\alpha\alpha'$-diaminoadipique.* — Nous avons successivement eu recours à deux méthodes de préparation de cet acide, consistant à prendre comme point de départ, pour la première, l'ester phtalimidomalonique (1), pour la deuxième, l'ester formylaminomalonique. Nous avons obtenu ce dernier ester avec un rendement de 64 % en modifiant les conditions opératoires indiquées par A. Galat (2). Mais les rendements enregistrés à l'aide de l'une ou de l'autre de ces deux méthodes sont toujours très faibles; et d'autre part, les essais de polycondensation amidique par chauffage sous vide poussé (1/10 mm Hg) à 220-250°, ne nous ont pas conduit jusqu'à présent au résultat attendu.

II. $\beta\beta'$-Diaminodiacides. — 1. *Ester di-aminométhyl-glutarique* (IV). — Abandonnant pour ces diverses raisons, les $\alpha\alpha'$-diaminodiacides, nous avons cherché à préparer des esters de $\beta\beta'$-diaminodiacides par hydrogénation d'$\alpha\alpha'$-diacyanoesters, par exemple de l'ester $\alpha\alpha'$-dicyanoglutarique.

Cet ester s'obtient facilement par condensation avec le cyanacétate d'éthyle soit de la cyanhydrine du formaldéhyde (3), soit du formol (4). C'est à cette dernière méthode, modifiée suivant les indications de l'un de nous (5) sur la condensation formaldéhyde-malonique, que nous nous sommes arrêtés, le rendement final approchant de 90 %.

L'hydrogénation catalytique sur nickel de Raney, à 70-80°, sous 100 kg, nous a fourni une huile jaune-brun clair d'où on peut extraire par l'acide

(1) Sœrensen et Andersen, *H. Zeits. für Physiol. Chem.*, 56, 1908, p. 263.

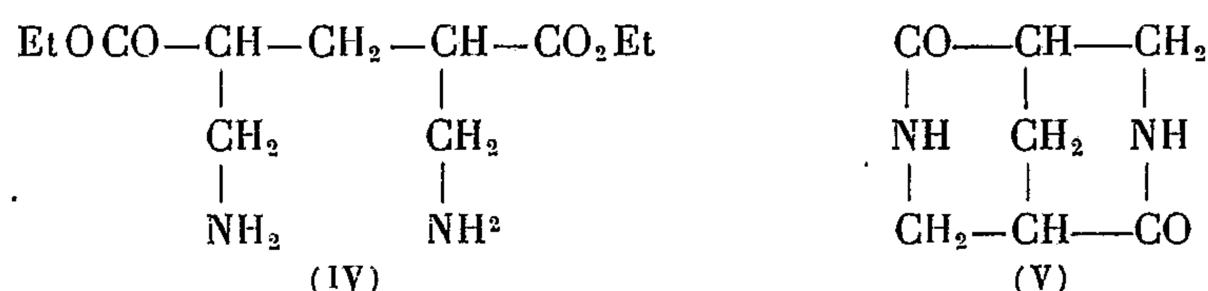
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 965.

(3) Higson et Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 1458.

(4) K. Auwers, et J. F. Thorpe, *L. Ann. der Chem.*, 285, 1895, p. 322.

(5) H. Gault, *Bull. Soc. Chim. de France*, 4e série, 11, 1912, p. 380.

chlorhydrique le diaminoester formé, l'ester dicyanoglutarique étant insoluble. Le produit brut ainsi obtenu, indistillable sans décomposition même sous très faible pression fournit un chloroplatinate (Déc. 250°) et un dérivé dibenzène-sulfoné (F 232-234°), dont les déterminations analytiques correspondent bien à (IV).



2. *Acide di-aminométhyl-glutarique.* — L'hydrolyse de l'ester (IV) conduit facilement au diacide dont la constitution est démontrée par son analyse et par celles de son sel de cuivre et de son dérivé di-*p*-toluène sulfoné (F 251°). Cet aminoacide (F 209-210°) est particulièrement hygroscopique.

3. *Dilactame.* — Par ébullition à reflux de la solution alcoolique de l'amino-ester, il précipite une poudre cristalline blanche, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, l'éther et le benzène, que les déterminations analytiques permettent de considérer comme étant le dilactame (V). Il commence à se sublimer lentement avec décomposition vers 260° (F_{inst} 340°).

Les divers essais de polycondensation auxquels nous avons soumis tant le diacide que son diester ne nous ont pas, pour l'instant, conduit, en dehors de ce même dilactame, à des produits hautement polycondensés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Utilisation de la réaction de Leuckart pour la synthèse de l'éther méthylique de la diphényl-1.2 éthanolamine. Séparation des inverses optiques.* Note de MM. **Raymond Quelet** et **Émile Frainnet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réaction de Leuckart permet d'obtenir dans d'excellentes conditions, le diphényl-1.2 aminométhoxyéthane à partir de l'éther méthylique de la benzoïne. Le produit obtenu apparaît constitué par une seule des formes diastéréoisomères.

La réaction de Leuckart, qui constitue une très bonne méthode de transformation des cétones en amines primaires, ne permet pas de préparer la diphényl-1.2 éthanolamine à partir de la benzoïne. On obtient, en effet, presque quantitativement la tétraphénylpyrazine (I), F 251° [1], dont la formation par action directe de l'ammoniac sur la benzoïne a, d'autre part, été mise en évidence par divers auteurs [2].

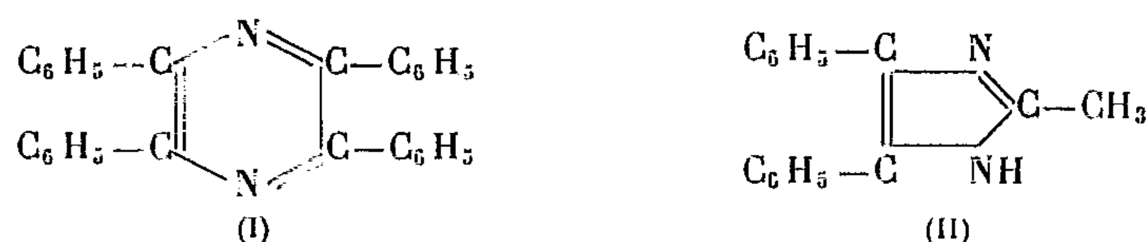
---

(1) Leuckart, *J. prakt. Chem.*, (2), 41, 1890, p. 333.

(2) Japp et Wilson, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 825; Laurent, *J. prakt. Chem.*, (1), 36, 1887, p. 57; Davidson, Weiss et Felhing, *J. Org. Chem.*, (2), 1937, p. 328-334.

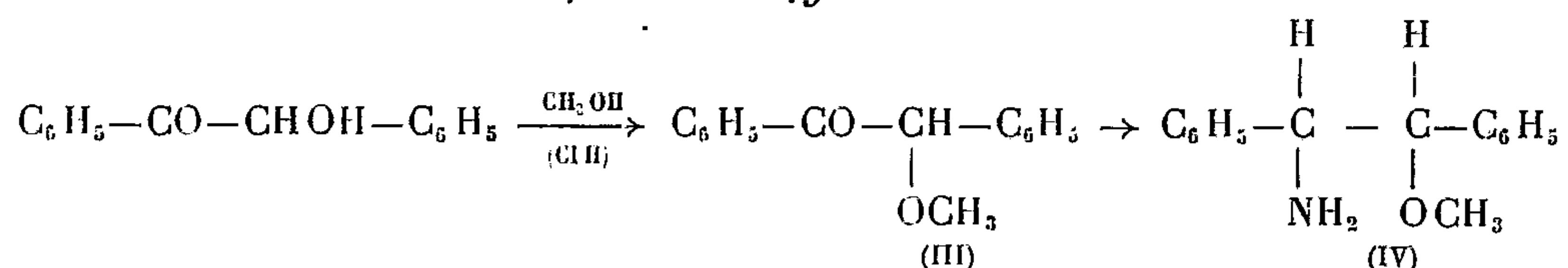
Pour éviter cet écueil, il est nécessaire de bloquer la fonction alcool de la benzoïne en la transformant en fonction éther-oxyde. Nous avons pu, ainsi, en utilisant l'éther méthylique, obtenir avec un rendement excellent, le diphényl-1.2 aminométhoxyéthane (IV).

L'ester acétique de la benzoïne, avec lequel nous avions tout d'abord effectué quelques essais, fournit, principalement, le méthyl-2 diphényl-4.5 imidazol (II), F 240°.



Ce dernier a été obtenu en traitant le benzile par l'ammoniac et l'éthanol en solution alcoolique ([3]); il se forme, d'autre part, à côté de (I), lorsqu'on traite la benzoïne par l'ammoniac en présence d'acide acétique ([4]),

Préparation du dl-diphényl-1.2 amino-1 méthoxy-2 éthane : $C_{15}H_{17}ON$ (IV). — L'éther-oxyde méthylique de la benzoïne (III), utilisé comme produit intermédiaire, s'obtient avec un rendement de 90 % en saturant par le gaz chlorhydrique, à 50°, une solution de benzoïne dans le méthanol ([5]). Après recristallisation dans l'alcool, il fond à 49°.



La transformation de cet éther en chlorhydrate de diphényl-1.2 aminométhoxyéthane s'effectue facilement par chauffage direct, à 165-170°, avec du formiate d'ammonium, et hydrolyse chlorhydrique de la masse cristalline obtenue après refroidissement et lavage à l'eau. Le rendement en chlorhydrate brut dépasse 90 % ; il est moins bon lorsqu'on remplace le formiate d'ammonium par le formamide.

Partant du chlorhydrate, purifié par recristallisation dans l'eau, on obtient le diphényl-1.2 aminométhoxyéthane (IV), F 85°,5, chloroplatinate F 187-188°, par action d'une solution de carbonate de sodium, extraction à l'éther et cristallisation dans l'alcool. Dans les eaux-mères, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de la forme diastéréoisomère, mais on constate la présence d'un produit supérieur azoté, non identifié, fondant vers 270°, qui représente environ 2 % de la masse des produits de la réaction.

([3]) JAPP et WYNNE, *J. Chem. Soc.*, 49, 1886, p. 464.

([4]) DAVIDSON, WEISS et FEHLING, *loc. cit.*

([5]) E. FISCHER, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 26, 1893, p. 2412.

L'amino-éther que nous avons ainsi préparé semble être identique à celui qui a été obtenu par Irvine et Fyfe [6] par réduction de l'oxime de l'éther méthylique de la benzoïne (F 84-87°, chloroplatinate F 185°). Il est probable qu'il correspond à la structure *érythro*.

La coupure de la fonction éther-oxyde, qui permettrait de passer à la diphényl-1.2 éthanolamine, est très difficile à réaliser car les hydracides concentrés provoquent la désamination de l'amino-alcool avec passage à la désoxybenzoïne. Après 1 heure de chauffage à 150°, avec ClH concentré, nous avons pu, cependant, isoler avec un très faible rendement la diphényl-1.2 éthanolamine (forme *érythro*) F 163° accompagnée de l'isomère *thréo*, F 130°.

Séparation des inverses optiques. — L'amino-éther (IV) F 85°,5 a été dédoublé en ses inverses optiques en utilisant le fait que le *d*-tartrate acide de la base gauche et le *l*-tartrate acide de la base droite sont peu solubles et se séparent facilement par cristallisation dans l'eau.

Nous avons pu isoler :

un *l*-tartrate dextrogyre : $[\alpha]_{(5780)}^{16^\circ} = +78^\circ,5$ (eau);

un *d*-tartrate lévogyre : $[\alpha]_{(5780)}^{16^\circ} = -76^\circ,1$ (eau).

A partir de ces tartrates, nous avons obtenu les deux amino-éthers, inverses optiques, fondant à 72° qui, en solution dans l'alcool absolu, ont donné respectivement :

$$[\alpha]_{(5780)}^{16^\circ} = +78^\circ,5, \qquad [\alpha]_{(5780)}^{16^\circ} = -78^\circ,3.$$

D'autre part, des mesures de dispersion rotatoire effectuées sur les solutions du mélange des *l*-tartrates, à divers stades du fractionnement, démontrent que la base F 85°,5 correspond à un seul couple d'inverses optiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des méthylènedioxy-3.4 phénylcétones C. disubstituées.* Note de MM. **Georges Tsatsas** et **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les anhydrides des acides aliphatiques et arylaliphatiques se condensent avec les éthers méthyléniques C. disubstitués de la pyrocatéchine en présence de BF_3 avec d'excellents rendements. L'anhydride benzoïque se prête également à cette réaction, mais les rendements sont plus faibles.

Dans une précédente Note [1] nous avons montré qu'il était possible d'obtenir, avec d'excellents rendements, les méthylènedioxy-3.4 acétophénones C. disubstituées, en condensant l'anhydride acétique avec les éthers

---

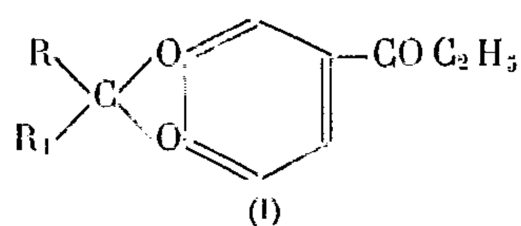
(6) *J. Chem. Soc.*, 105, 1914, p. 1649.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2610.

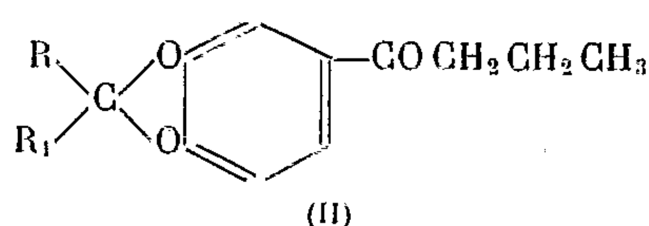
méthyléniques C. disubstitués de la pyrocatéchine, en présence de fluorure de bore.

En continuant ces recherches nous avons constaté qu'en passant de l'anhydride acétique à ses homologues aliphatiques et arylaliphatiques, la même condensation se faisait avec sensiblement les mêmes rendements. Par contre, dans le cas de l'anhydride benzoïque, les rendements obtenus sont plus faibles.

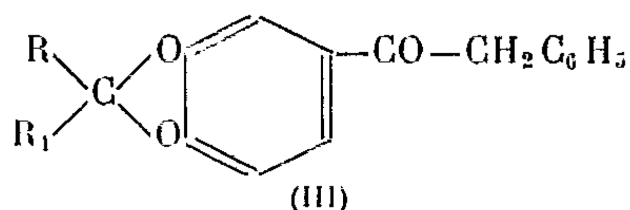
Au cours de ce travail qui fait le sujet de la présente Note, nous avons préparé des cétones dont aucune n'avait encore été signalée et qui correspondent aux formules générales suivantes



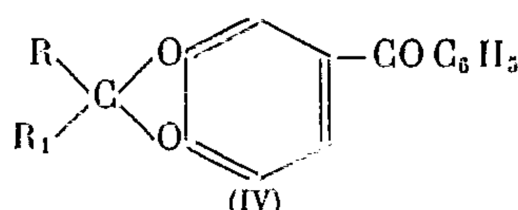
(I)



(II)



(III)



(IV)

Elles ont été obtenues en condensant les anhydrides propionique, butyrique, phénylacétique et benzoïque avec les éthers méthyléniques C. disubstitués de la pyrocatéchine par la méthode décrite précédemment (*loc. cit.*). Notons cependant que dans certains cas nous avons dû effectuer les condensations en solution dans le tétrachloréthane à cause de l'insolubilité de l'anhydride mis en œuvre dans l'éther méthylénique de la pyrocatéchine utilisé.

Nous avons préparé ainsi les produits suivants : Diméthylméthylènedioxy-3.4 propiophénone (I, $R = R_1 = CH_3$) $É_{15}$ 160-161° (Rdt 84 %), Oxime F 136°, S-carbazone F 172 et 187°; Méthyléthylméthylènedioxy-3.4 propiophénone (I, $R = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$) $É_{14}$ 167-168° (Rdt 80 %), Oxime F 81°, S-car bazone F 184°; Diéthylméthylènedioxy-3.4 propiophénone (I, $R = R_1 = C_2H_5$) $É_{20}$ 187-188° (Rdt 82 %), Oxime F 68°,5, S-carbazone F 196°; Méthylisopropylméthylènedioxy-3.4 propiophénone [I, $R = CH_3$, $R_1 = CH(CH_3)_2$] $É_{15}$ 176° (Rdt 88 %), Oxime F 78°,5, S-carbazone F 192°; Cyclohéxylidènedioxy-3.4 propiophénone (I, $RR_1 = C_6H_{10}$<) $É_{14}$ 207° (Rdt 84 %), Oxime F 152°, S-carbazone F 216°; Cyclopentylidènedioxy-3.4 propiophénone (I, $RR_1 = C_5H_8$<) $É_{14}$ 195-197° (Rdt 70 %), Oxime F 135°, S-carbazone F 197°, Diméthylméthylènedioxy-3.4 butyrophénone (II, $R = R_1 = CH_3$) $É_{18}$ 173-174° (Rdt 87 %), Oxime F 97-98°, S-carbazone F 182°; Méthyléthylméthylènedioxy-3.4 butyrophénone (II, $R = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$), $É_{12}$ 171-172° (Rdt 87 %), Oxime $É_{16}$ 192-195°, S-carbazone F 173°; Diéthylméthylènedioxy-3.4 butyrophénone (II, $R = R_1 = C_2H_5$) $É_{15}$ 182-184° (Rdt 78 %), Oxime F 53°, S-carbazone F 181°; Méthylisobutylméthylènedioxy-3.4 butyrophénone [II, $R = CH_3$, $R_1 = CH_2 - CH(CH_3)_2$] $É_{12}$ 185-187° (Rdt 86 %), Oxime $É_{12}$ 200-205°,

S-carbazone F 139-140°; Cyclopentylidènedioxy-3.4 butyrophénone (II, $RR_1 = C_5H_8<$) $É_{13}$ 203° (Rdt 82 %), Oxime F 117-118°, S-carbazone F 180°; Cyclohexylidénedioxy-3.4 butyrophénone (II, $RR_1 = C_6H_{10}<$) $É_{13}$ 213-215° F 48° (Rdt 83 %), Oxime F 125°, S-carbazone F 176°; Diméthylméthylènedioxy-3.4 désoxybenzoïne (III, $R = R_1 = CH_3$) $É_{12}$ 224-225°, F 73° (Rdt 75 %), Oxime F 142°, S-carbazone F 168°; Méthyléthylméthylènedioxy-3.4 désoxybenzoïne (III, $R = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$) $É_{13}$ 233-234°, F 58° (Rdt 75 %), Oxime F 132°, S-carbazone F 143°; Diéthylméthylènedioxy-3.4 désoxybenzoïne (III, $R=R_1=C_2H_5$) $É_{13}$ 240-241°, F 64° (Rdt 85 %), Oxime F 122°, 5, S-carbazone F 113°; Di-*n*-propylméthylènedioxy-3.4 désoxybenzoïne (III, $R=R_1=C_3H_7$) $É_{13}$ 250-251°, F 72° (Rdt 90 %), Oxime F 69°, S-carbazone F 106°; Diméthylméthylènedioxy-3.4 benzophénone (IV, $R=R_1=CH_3$) $É_{13}$ 212-215° (Rdt 35 %), Oxime F 130 et 181°; Méthyléthylméthylènedioxy-3.4 benzophénone (IV, $R = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$) $É_{11}$ 215° (Rdt 63 %), Oxime F 85 et 144°; Di-*n*-propylméthylènedioxy-3.4 benzophénone (IV, $R = R_1 = C_3H_7$) $É_{12}$ 236-237° (Rdt 40 %), Oxime F 122 et 175°.

Pour certaines oximes et semicarbazones nous avons signalé deux points de fusion. Ceux-ci correspondent probablement aux deux isomères syn- et anti-.

En vue de déterminer la position occupée par la fonction acidyl dans ces composés, nous avons désalcoylé un terme pris au hasard dans chaque série, par chauffage avec le chlorhydrate de pyridine à 180°. Le cétodiphénol ainsi obtenu a été identifié par point de fusion mélangé avec un échantillon du même produit préparé par une méthode décrite dans la littérature.

Nous avons constaté ainsi que dans tous les cas la fonction acidyl se trouve vis-à-vis du carbone porteur d'un des oxygènes du groupe méthylènedioxy-.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diphénacyl-9.10 anthracène et composés apparentés.* Note (*) de M. **Guy Rio**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation du diphénacyl-9.10 anthracène à partir du *bis* (chlorométhyl)-9.10 anthracène par l'intermédiaire de la dicétimine correspondante, laquelle existe vraisemblablement sous forme *bis* (énamine). Obtention de dérivés du *bis* (chlorométhyl)-9.10 anthracène, en particulier de l'acide anthranylènediacétique. Étude de quelques propriétés du diphénacyl-9.10 anthracène, et comparaison avec le *bis* (phénylacétyl)-9.10 anthracène.

Ayant eu en mains le *bis* (phénylacétyl)-9.10 anthracène, X, formé par hydratation de l'hydrocarbure diacétylénique correspondant [1], on a tenu à préparer son isomère, le diphénacyl-9.10 anthracène, IV, déjà mentionné [2],

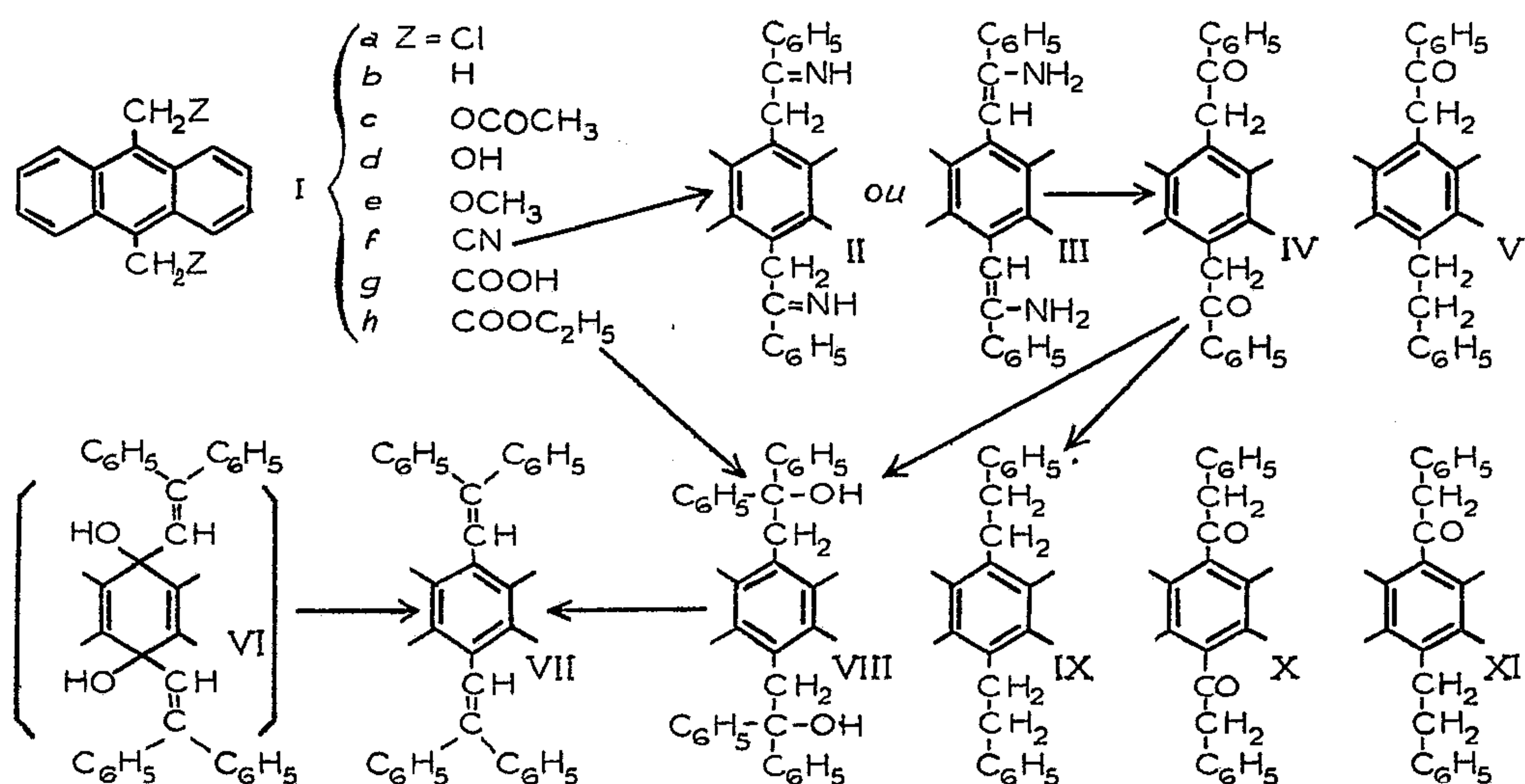
(*) Séance du 19 janvier 1953.

[1] G. Rio, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 781.

[2] G. Rio, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 964.

afin de comparer les propriétés des deux dicétones, et, aussi, d'apporter une nouvelle preuve, indirecte, de la structure admise pour la première.

Le point de départ de la synthèse de IV est le *bis*(chlorométhyl)-9.10 anthracène, I*a* [3], [4], [5]. En vue de s'assurer de l'identité de ce composé, on en a préparé quelques dérivés. Par hydrogénation catalytique ($Pd-CO_3Ca$), on le réduit en diméthyl-9.10 anthracène, I*b* [6]. La saponification du diester I*c*, déjà connu [5], formé par action de CH_3CO_2K sur I*a*, donne le *bis*(hydroxyméthyl)-9.10 anthracène, I*d*, $C_{16}H_{14}O_2$, F_{inst} 304-305°, jaune pâle. Ce diol I*d* a permis, d'une part, de revenir au composé dichloré I*a* par action de $SOCl_2$, et, d'autre part d'obtenir par éthérification ($CH_3OH+SO_4H_2$) le *bis*(méthoxyméthyl)-9.10 anthracène, I*e*, $C_{18}H_{18}O_2$, F_{inst} 181-182°, jaune pâle. Ce dernier se forme aussi par action du méthanol sur I*a*.



Pour obtenir IV, on a réalisé la suite des réactions : I*a*→I*f*→II→IV. Tout d'abord, le cyanure de potassium, en milieu acétonique, transforme I*a* en anthranylènediacétonitrile, I*f*, $C_{18}H_{12}N_2$, F_{inst} 346-348°, jaune pâle. On a profité de la préparation de ce dinitrile pour l'hydrolyser; cette opération, assez difficile, se fait à l'aide de potasse glycolique à chaud. Elle donne l'acide anthranylènediacétique, I*g*, $C_{18}H_{14}O_4$, F_{inst} 407-409°, jaune pâle, peu soluble (diester éthylique, I*h*, $C_{22}H_{22}O_4$, F_{inst} 163-164°).

Le dinitrile I*f*, réagissant avec C_6H_5MgBr, donne la dicétimine correspondante, II, $C_{30}H_{24}N_2$, F_{inst} 302-303°, orangé rouge; II forme un dichlorhydrate et,

---

(3) *I. G. Farbenindustrie*, DRP. 533.850; *Chem. Zentr.*, 1931, I, p. 2396.

(4) I. IA. POSTOVSKII et N. P. BEDNIAGUINA, *J. Chim. Gén. U. R. S. S.*, 7, 1937, p. 2919.

(5) G. M. BADGER et J. W. COOK, *Soc.*, 1939, p. 802.

(6) E. DE BARRY-BARNETT et M. MATTHEWS, *B.*, 59, 1926, p. 1429.

par action de $(CH_3CO)_2O$, un dérivé NN'-diacétylé, $C_{34}H_{28}O_2N_2$, F_{inst} 373-375°, jaune. L'hydrolyse de la dicétimine est beaucoup plus facile que celle du *bis*(iminobenzyl)-9.10 anthracène ([7]), pourtant assez voisin, puisqu'il suffit de la chauffer avec de l'acide acétique aqueux. Elle donne la dicétone attendue, IV, $C_{30}H_{22}O_2$, F_{inst} 274-275°, jaune pâle.

La différence marquée entre la couleur de la dicétone et celle de la dicétimine suggère que, si le premier composé possède bien la structure dicétonique normale, IV, le second doit vraisemblablement exister plutôt sous forme *bis* (énamine), III, que sous forme dicétimine II. La cause en serait la résonance des fonctions aminées avec le noyau anthracénique, par l'intermédiaire des doubles liaisons styryliques. Une telle résonance pourrait se manifester aussi dans le cas de la forme *bis* (énolique) de la dicétone IV, mais il est bien connu que, vis-à-vis de la forme cétimine, la forme énamine est plus favorisée que l'énol ne l'est par rapport à la cétone. Il s'agit donc du *bis* (aminostyryl)-9.10 anthracène, III.

La dicétone IV se dissout plus difficilement que son isomère X dans la potasse méthylique, avec coloration orangée, alors que l'énolate de X est rouge; elle ne possède pas d'hydrogène mobile. Contrairement à X, elle donne une oxime, $C_{30}H_{24}O_2N_2$, F_{inst} 326-328°, jaune. Le procédé de Huang-Minlon permet de réduire IV en *bis* (phényléthyl)-9.10 anthracène, VII. Ces propriétés sont très semblables à celles du phénacyl-9 phényléthyl-10 anthracène, V ([8]), ce qui confirme, par analogie, que l'oxygène de ce dernier se trouve bien en β sur la chaîne latérale par rapport au noyau anthracénique.

En poursuivant la comparaison des propriétés des dicétones X et IV, on a constaté que, si les organométalliques ne réagissent pas sur la première, le phényllithium transforme la seconde en un diol bitertiaire, le *bis* (hydroxydiphényléthyl)-9.10 anthracène, $C_{42}H_{34}O_2$, VIII, F_{inst} 307-308°, jaune pâle. Celui-ci a été obtenu aussi en traitant, par le même réactif, le diester anthranylènediacétique I*h*. La parenté du diol VIII et du diol, déjà décrit ([2]), formé par réduction de la dicétone IV, a conduit à étudier la déshydratation du premier, qui donne le *bis* (phénylstyryl)-9.10 anthracène, VII ([9]), dont les propriétés sont semblables à celles du distyryl-9.10 anthracène ([2]). La similitude des deux séries de composés est complétée par un autre mode de préparation de l'hydrocarbure VII, qui est la réduction du diquinol VI, non isolé, formé par action de $(C_6H_5)_2C = CHMgBr$, sur l'anthraquinone.

On pourrait s'étonner de la différence des propriétés présentées par des fonctions cétones situées toutes deux au voisinage d'un aryle, l'anthranyle chez X et XI ([8]) et le phényle chez IV et V. On peut l'expliquer par l'interven-

---

([7]) Ch. Dufraisse et J. Mathieu, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, p. 302.

([8]) G. Rio, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 182.

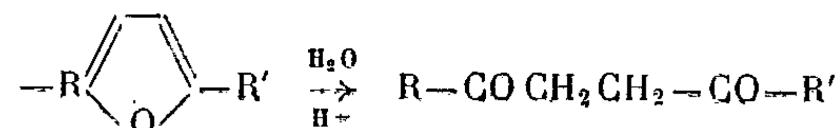
([9]) G. Rio, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1308.

tion, dans le premier cas, d'un encombrement stérique dû aux noyaux latéraux de l'anthranyle, ce qui équivaut à un encadrement du carbonyle par une double substitution ortho, particularité qui entraîne, on le sait, une diminution notable de la réactivité du carbonyle.

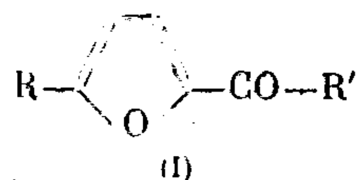
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques cétones furanniques et furannes dérivés.* Note (*) de MM. **Marcel Fétizon** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques acylalkylfurannes sont préparés par action d'anhydrides sur les α-alkylfurannes, en présence de tétrachlorure d'étain. Ils sont réduits en dialkylfurannes par la méthode de Huang-Minlon.

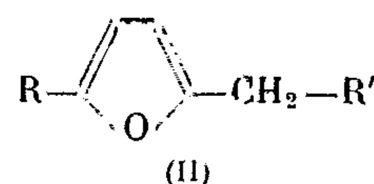
En vue d'obtenir des dicétones 1.4 par coupure hydrolysante du noyau de furannes 2.5-disubstitués, selon Hunsdiecker ([1]), nous avons été amenés à



préparer un certain nombre de cétones du type (I), puis à les réduire en furannes (II), selon la méthode de Huang-Minlon ([2]).



(I)



(II)

Nous avons condensé les α-alkylfurannes avec des anhydrides, au moyen de chlorure stannique anhydre. Cette technique nous a donné de bons rendements, comparables à ceux indiqués par divers auteurs avec d'autres méthodes : chlorure d'acide et furanne par $AlCl_3$ ([3]), anhydride et furanne par P_2O_5 ([4]), BF_3 ([5]), PO_4H_3 ([6]).

Le méthylfuranne et l'éthylfuranne sont préparés par réduction du furfural et de l'acétylfuranne par l'hydrazine dans le diéthylèneglycol, en présence de potasse. La préparation du *n*-propylfuranne à partir de la furylacétone a fait l'objet d'une précédente Note ([7]).

(*) Séance du 19 janvier 1953.

([1]) *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 75, 1914, p. 450.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2487.

([3]) Gilman et Calloway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4201.

([4]) H. D. Hartough et A. I. Kosak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3098.

([5]) Heid et Levine, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 409 et *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1207.

([6]) H. D. Hartough et A. I. Kosak, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 3094.

([7]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2296.

Partie expérimentale. — *5-éthyl-2 propionylfuranne.* 9,6 g d'éthylfuranne, 14 g d'anhydride propionique et 0,1 cm^3 de tétrachlorure d'étain sont chauffés 3 h au bain-marie. On distille ensuite au vide de la trompe, et prend ce qui passe entre 80 et 120° sous 15 mm. On agite avec une solution saturée de carbonate de potassium, reprend par l'éther, sèche, rectifie $É_7$ 93-94°. Rdt 68 %.

La semicarbazone fond à 154° (trouvé % C 57,38; H 7,19; N 20,15; calculé % pour $C_{10}H_{15}O_2N_3$; C 57,40; H 7,23; N 20,08).

On a préparé de la même façon les cétones suivantes : *2-acétyl-5 méthylfuranne* $É_3$ 82-83° semicarbazone, F 183°, Rdt 54 % [8]. *2-propionyl-5 méthylfuranne* $É_1$ 76° semicarbazone, F 157°,5, Rdt 63 % [8]. *2-butyryl-5 méthylfuranne* $É_3$ 110° semicarbazone, F 149-150° [8], *2-acétyl-5 éthylfuranne* $É_1$ 68-69° semicarbazone, F 162° (trouvé % C 55,28; H 6,40; N 21,42; calculé % pour $C_9H_{13}O_2N_3$, C 55,37; H 6,71; N 21,53), *2-propionyl-5 n-propylfuranne* $É_1$ 94-96° semicarbazone, F 141° (trouvé % C 57,47; H 7,10; N 20,15; calculé % pour $C_{10}H_{15}O_2N_3$, C 57,40; H 7,23; N 20,08) Rdt 64 %.

2-éthyl-5-n-propylfuranne. 12 g de 2-éthyl-5-propionylfuranne, 8 g d'hydrate d'hydrazine, 30 cm^3 de diéthylèneglycol, et 8 g de potasse sont chauffés au bain d'huile dans un ballon à distiller. On recueille ce qui passe jusqu'à 170°. La réaction est complète en 3 h. En fin de réaction, on ajoute un peu d'eau pour entraîner les dernières traces de furanne. On décante la couche aqueuse, lave, sèche et rectifie. $É_{760}$: 159-160°; $n_D^{17,2}$ 1,4562; Rt 87 % ; trouvé %, C 78,10; H 9,96; calculé %, $C_9H_{14}O$; C 78,21 ; H 10,21.

On prépare de la même façon les furannes suivants : *2-méthyl-5-éthylfuranne* $É_{760}$°; 117-118°; n_D^{17} 1,4400; trouvé %, C 76,20; H 9,33; calculé %, $C_7H_{10}O$; C 76,32; H 9,15. *2-méthyl-5-n-propylfuranne* $É_{773}$°; 138°; n_D^{25} 1,4482; trouvé %, C 77,49; H 9,60; calculé %, $C_8H_{12}O$; C 77,37; H 9,74. *2-méthyl-5-n-butylfuranne* $É_{750}$°; 164°; n_D^{14} 1,4560; trouvé %, C 78,12; H 10,08; calculé %, $C_9H_{14}O$; C 78,21; H 10,21. *2-5-diéthylfuranne* $É_{758}$°; 138°; n_D^{15} 1,4548; trouvé %, C 77,15; H 9,57; calculé %, $C_8H_{12}O$; C 77,37; H 9,74. *2-5-di-n-propylfuranne* $É_{756}$°; 173°; n_D^{18} 1,4543; trouvé %, C 78,95; H 10,25; calculé %, $C_{10}H_{16}O$; C 78,89; H 10,59.

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des Massifs cristallins externes des Alpes françaises.* Note de MM. **Pierre Bordet** et **Claude Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

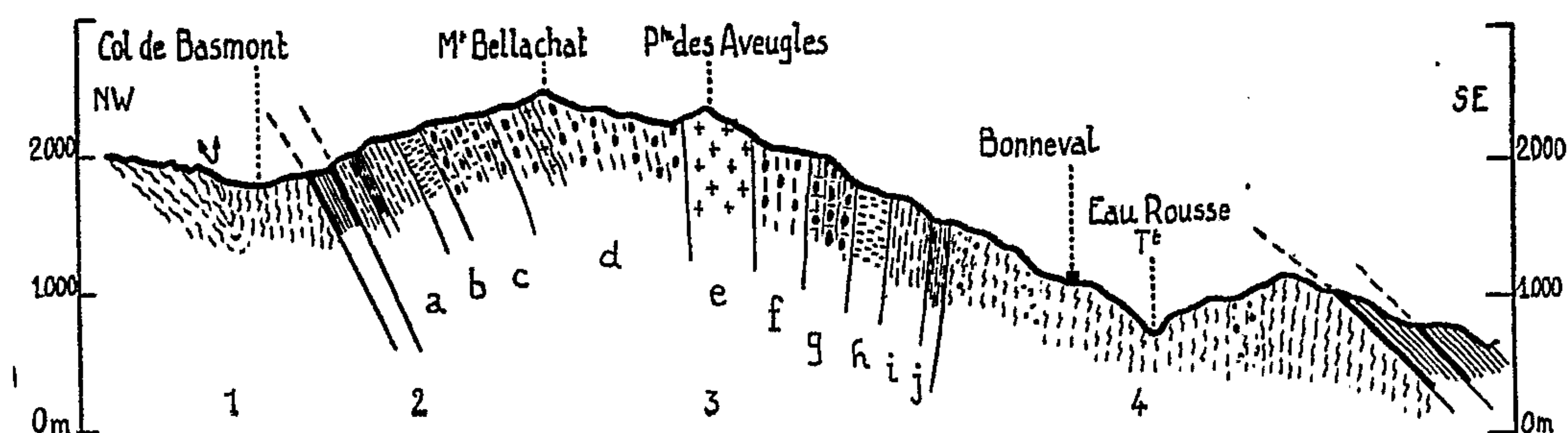
Nous avons donné, dans une Note précédente [1], une coupe traversant le Massif de Belledonne, d'Albertville au Grand Mont. Une autre coupe,

---

[8] Levine et Farrar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3695.

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 305.

15 km plus au Sud, la complète de manière instructive : elle va de Bonvillard à Bonneval en passant par le Grand Arc, le Col de Basmont et le Mont Bellachat (*voir* carte au 1/80 000, feuille Albertville et figure).



1° Le rameau externe est, ici, encore constitué entièrement par les « schistes satinés » pliés en synclinal.

2° Au col de Basmont passe le synclinal secondaire médian comportant un cœur de Lias, avec du Trias de part et d'autre.

3° Puis vient la « série verte », formée des éléments suivants :

a. des schistes chloriteux verts, avec niveaux de schistes noirs, de microconglomérats, bancs de cipolin, de quartzite, roches volcaniques ophiolitiques métamorphisées (ovardites, prasinites), etc. (600 m);

b. des amphibolites (0 à 100 m);

c. des migmatites amphiboliques (200 m);

d. des migmatites feldspathiques avec localement filons d'un granite leucocrate (Bellachat) (1500 m);

e. un granite monzonitique formant une bande concordante (500 m);

f. des migmatites feldspathiques identiques aux précédentes (400 m);

g. des migmatites amphiboliques (400 m);

h. des amphibolites (400 m);

i. des schistes chloriteux verts (0 à 200 m);

j. des schistes noirs à traces de plantes (100 m);

4° des schistes gréseux noirs avec niveaux conglomératiques métamorphisés, bien développés, mais de plus en plus fins, qui passent à la série satinée; celle-ci se poursuit jusqu'au contact de la couverture secondaire (3 000 m). Il n'y a plus ici de migmatites visibles dans les schistes satinés : elles disparaissent sous la couverture interne, au Nord de l'Isère, par suite d'une légère obliquité des accidents hercyniens par rapport aux directions alpines.

Une symétrie évidente existe dans la série verte : de part et d'autre du granite central, les successions sont identiques. Les schistes noirs qui affleurent de part et d'autre sont donc les mêmes; or, ceux de l'Ouest sont

le prolongement direct de ceux, d'âge carbonifère ante stephanien, qui affleurent dans les ardoisières de Cevin; ceux de l'Est, ici avec traces de plantes,sont du même âge.

Ce dispositif est un anticlinal; ceci résulte de la présence d'une charnière synclinale dans la série des schistes satinés voisins, ainsi que de l'accroissement du degré de métamorphisme au cœur, tandis que la disposition en éventail est en rapport avec la surrection alpine tardive du massif.

En conséquence, la série des schistes satinés, qui constitue la plus grande partie du Massif de Belledonne, située entre le Carbonifère inférieur ou le Westphalien et le Stéphanien inférieur discordant, doit être d'âge westphalien. Sinon, il faudrait admettre que ces schistes sont en position anormale, ce que rend absolument improbable, d'une part l'importance du charriage à envisager (série de plusieurs milliers de mètres charriée de plus de 20 km sur une longueur de plus de 150 km), d'autre part, le passage stratigraphiquement quasi continu de la série verte à la série satinée dans la coupe qui vient d'être donnée et ailleurs.

La base de la série verte, dont la partie supérieure est Carbonifère inférieur ou westphalienne, est d'un âge antérieur indéterminé; mais, étant donné d'une part, l'énorme épaisseur des schistes satinés, d'autre part, la monotonie des faciès, on est conduit à supposer qu'elle fait encore partie de la base du Carbonifère.

Ainsi, la totalité de la « série cristallophyllienne » étudiée serait vraisemblablement d'âge carbonifère inférieur et moyen et la phase tectonique principale qui l'a affectée serait d'âge westphalien supérieur.

Comme nous l'avons constaté dans nos travaux détaillés et nos courses de reconnaissance, la structure qui vient d'être décrite, composée essentiellement d'un anticlinal encadré de deux synclinaux, intéresse, avec quelques variations locales sans importance pour les conclusions que nous avons tirées, la totalité du Massif de Belledonne, celui des Grandes Rousses et la partie occidentale du Massif du Pelvoux, soit une longueur de 160 km, sur une largeur moyenne de 40 km; nous nous proposons de le montrer dans un travail ultérieur.

Les travaux cartographiques de N. Oulianoff dans les Massifs du Mont Blanc et des Aiguilles-Rouges conduisent à penser qu'une structure du même type s'y retrouve, ce qu'il est facile d'imaginer par continuité. Il n'est pas jusqu'au Massif de l'Aar qui ne paraisse présenter de notables analogies avec ce que nous venons de décrire.

Par contre, il n'est pas encore possible de dire si les séries des Massifs du Pelvoux oriental, du Mercantour et du Saint-Gothard appartiennent au même cycle orogénique hercynien, ou bien si, au contraire, elles sont à rattacher à un cycle antérieur.

GÉOLOGIE. — *La ride anticlinale profonde de Lacanau-Océan-Le Porge.* Note de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les accidents tectoniques connus à l'affleurement dans les Landes de Gascogne s'alignent suivant une direction générale ENE-WSW, parallèle en quelque sorte à la chaîne des Pyrénées. D'autres accidents, cachés sous le recouvrement parfois très épais de sédiments pléistocènes, nous sont révélés grâce aux recherches profondes entreprises dans le but d'atteindre des nappes aquifères susceptibles d'alimenter en eau potable les diverses agglomérations. Celui de Lacanau-Le Porge appartient à ce type et son existence nous est apparue à la suite d'observations effectuées au cours de l'examen des sédiments traversés par les forages implantés dans ce territoire des landes girondines.

La sonde a, en effet, rencontré les premiers terrains miocènes, sous un manteau quaternaire dont la puissance est de : 70 m à Lacanau-Océan, 75 m à Lacanau (Préventorium du Moutchic) et 72 m au Porge (14 km au Sud des précédents). Le Miocène, dans ces trois forages, n'est représenté que par des calcaires très détritiques, érodés, en partie démantelés, d'âge Helvétien. Ces formations reposent directement sur des calcaires (renfermant quelques lits marneux à la partie supérieure) appartenant au Stampien et présentant le faciès « calcaire à Astéries » commun dans le bordelais, avec sa faune caractéristique de Foraminifères et Bryozoaires. La limite supérieure de cet Oligocène marin se situe aux cotes suivantes : — 60 à Lacanau-Océan, — 63 au Moutchic et — 104 au Porge. Quant à celle de l'Helvétien, elle suit des oscillations semblables, passant de — 59 à Lacanau-Océan et au Moutchic, à — 51 au Porge.

Or, si nous nous déplaçons vers le Sud, nous voyons apparaître une succession miocène complète installée sur un oligocène marin, profondément enfoncé, dont la limite supérieure s'établit aux cotes : — 198 à Andernos (École de Plein Air) et — 267 à Arcachon (Abatilles) [1]. Nous assistons donc, en partant d'Arcachon pour nous diriger vers le Nord, à un relèvement progressif et considérable des sédiments stampiens, accompagné d'une diminution de puissance de la série miocène dont les termes inférieurs disparaissent bientôt pour ne laisser qu'un témoin en partie désagrégé de l'Helvétien marin. Ces caractéristiques nous amènent à conclure à l'existence d'une barre anticlinale grossièrement orientée NNW-SSE, direction faisant un angle aigu avec le dessin de la cote actuelle. Cette ride, d'orientation inédite pour le Bassin girondin, consti-

---

(1) *Voir* A. Fabre, *Description Géologique des Terrains Tertiaires du Médoc,* 1939, Drouillard, Bordeaux, p. 414-416.

tuait une barrière contre laquelle, après sa surrection postoligocène, les mers aquitaniennes et burdigaliennes ont buté. A la suite d'un léger mouvement de descente avant l'Helvétien, la transgression finale miocène a submergé l'anticlinal sous une faible épaisseur d'eau et a déposé quelques mètres de sédiments. Vers le Sud, la ride de Lacanau-Le Porge se poursuit en s'infléchissant vers le Sud-Est de manière à suivre le bord Nord-Est du bassin d'Arcachon, parallèlement à une ligne joignant Arès à Audenge.

Quelle est ensuite la destinée de cette ride ? Sans pouvoir l'affirmer, faute de renseignements suffisants, on peut émettre l'hypothèse d'une continuation vers l'Est-Sud-Est, c'est-à-dire vers l'anticlinal de Villagrains-Landiras, soit directe, soit sous forme d'un relais septentrional. Par contre, vers le Nord, l'anticlinal se poursuit en s'ennoyant dans le territoire de la commune d'Hourtin, où un forage a retrouvé des éléments comparables à ceux des coupes profondes de Lacanau.

En conclusion, il existe un accident anticlinal à flancs étalés, allongé suivant son axe, continuation probable vers le Nord-Nord-Ouest de l'anticlinal de Villagrains-Landiras; il a déterminé l'orientation actuelle du cours de l'Eyre qui suit son flanc Sud-Ouest et celle de la limite Est du bassin d'Arcachon. Cette ride est compliquée d'ensellements sur l'emplacement desquels les lacs de Lacanau et d'Hourtin se sont installés et probablement perturbée sur son flanc oriental par la terminaison périclinale de l'accident transversal Blaye-Listrac.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge du granite d'Athis (Orne)*. Note de M. **Maurice Graindor**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Un contact stratigraphique a été découvert entre le poudingue de base du Cambrien et le granite d'Athis; le poudingue repose sur le granite altéré; il contient de nombreux galets de roches métamorphiques antécambriennes, sans être lui-même touché par le métamorphisme : le granite d'Athis est donc antécambrien.

Sur la carte géologique au 1/80 000 (feuille Falaise), on peut voir en bordure du Nord-Est du Massif d'Athis un petit synclinal, le synclinal de la Forêt-Auvray, dont le flanc Nord est très redressé et même légèrement déversé (pendage Nord 85°); ce flanc est bordé par une faille. Le redressement, et même parfois le déversement, du flanc Nord, est, comme on le sait, un trait commun aux synclinaux hercyniens de cette région; en ce qui concerne le flanc Sud, il a un pendage Nord généralement inférieur à 45°. L'axe du synclinal de la Forêt-Auvray plonge de 10° dans la direction Nord-120°-Est. Dans ce synclinal, on retrouve la succession des assises du Cambrien : conglomérat et grès, schistes et calcaires, avec leurs faciès lithologiques familiers aux géologues normands; cette succession classique ne permet pas de mettre en doute l'âge cambrien des couches.

Quant au granite du Massif d'Athis, il était considéré comme postérieur au Cambrien à la suite de l'hypothèse proposée par M. L. Berthois ([1]). M. Bigot, auteur de la légende de la carte géologique ([2]), indique que ce granite « modifie les poudingues et grès cambriens », cependant « ces modifications n'ont pas été étudiées » ([3]).

C'est en cherchant un bon contact entre le Cambrien et le granite que j'ai voulu dissiper les doutes qui me paraissaient subsister concernant l'âge de ce granite. Il métamorphise, en effet, profondément les phyllades et grès du Briovérien de Ch. Barrois, tandis qu'il laisse le Cambrien intact sur le flanc Sud du synclinal comme je l'ai constaté; de plus, le granite n'envoie pas de filons dans les grès ([3]), alors qu'on rencontre de beaux filons de pegmatite dans le Briovérien. Le contact que j'ai découvert se situe vers l'extrémité Ouest du flanc méridional du synclinal de la Forêt-Auvray, à 300 m environ du site touristique des Roches d'Oetre, sur la rive Nord de la Rouvre, dans les escarpements.

Le contact légèrement masqué a pu être complètement dégagé sur une dizaine de mètres, et j'ai pu vérifier qu'il est possible de le suivre sur près de 100 m, après quoi il se perd sous les éboulis. La ligne suivant laquelle le contact affleure a une direction Nord-130°-Est et plonge vers l'Est suivant un angle compris entre 5 et 10°, tandis que la surface de contact a une direction Nord-135°-Est et un pendage Nord-20°. Notons que le granite est affecté, dans la zone de contact, d'un feuilletage parallèle à cette dernière direction.

Sur le granite altéré, on voit reposer une couche de gros galets dont la taille atteint 30 cm dans la plus grande dimension. On n'en retrouve pas de taille comparable dans les niveaux supérieurs. Ces galets sont nettement roulés. Certains, constitués par des quartzites, sont même subsphériques, tandis que la plupart, constitués par des schistes, phyllades et grès métamorphiques, sont aplatis. Entre ces gros galets se trouvent de plus petits galets arrondis de roches non métamorphiques. Il est aisé de reconnaître là, les types pétrographiques du voisinage du Massif d'Athis, au moins en ce qui concerne les roches métamorphiques, les autres pouvant avoir subi un transport plus long. Je tiens à noter que la présence de roches métamorphiques dans le conglomérat cambrien est un fait sur lequel M. L. Dangeard avait attiré mon attention : il existe des galets de roches métamorphiques dans le poudingue de la zone bocaine, à Clécy, par exemple (Bruyère des Gouttes). Dans le contact décrit ici, les éléments

([1]) *Mém. Soc. Géol. et Min. de Bretagne*, 1932.

([2]) *Légende de la Carte géologique de Falaise*, 3e édition, 1940.

([3]) A. Bigot, *Bull. Soc. Linn. Normandie*, 1939, p. 52 et suiv., spécialement p. 56 et 58.

de la base du conglomérat sont inclus dans une pâte arkosique et reposent directement sur le granite altéré, où parfois ils s'enfoncent légèrement.

Ces observations paraissent légitimer l'interprétation de ce contact comme étant purement stratigraphique, à l'exclusion de tout déplacement ou action mécanique ayant amené le Cambrien au contact du granite.

Dans les niveaux du conglomérat situés au-dessus de la base et où l'on voit apparaître de très nombreux galets de quartz, on aurait pu espérer rencontrer des galets de granite : malheureusement, je n'ai pu en recueillir d'incontestables. Mais leur absence, observée jusqu'à présent, pourrait s'expliquer par l'altération du granite au contact du Cambrien : le granite était probablement déjà altéré lors de la transgression cambrienne, comme tendrait à le prouver le léger enfoncement des galets de la base dans le granite; aussi est-on en droit de supposer que le granite n'a fourni au Cambrien que des éléments arkosiques.

L'existence de ce contact, extrêmement net, conduit à étendre vers l'Est du Massif armoricain la zone des granites « prévarisques » dont M. G. Mathieu a esquissé la paléogéographie ([4]). Le granite d'Athis appartient à cette partie médiane du vieux socle progressivement recouvert par la transgression qui débuta au Cambrien moyen, mais ne recouvrit complètement le môle qu'à l'Ordovicien dans la région de Mortain-Domfront-Couptrain.

Enfin, il n'est pas sans intérêt de constater que ce vieil axe granitique antécambrien correspond à « l'axe du Merlerault » ([5]) qui a séparé le Bassin de Paris en deux zones de faciès différents au Crétacé supérieur.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide α-naphtalène-acétique sur le métabolisme des tissus de racines de Scorsonère, cultivés* in vitro. II. *Variations des échanges gazeux respiratoires.* Note de M. **Claude Lioret**, présentée par M. Roger Heim.

Le métabolisme des tissus de racines de Scorsonère cultivés *in vitro* en présence d'acide α-naphtalène-acétique, est caractérisé par une augmentation des dégradations. A la concentration de 10^{-4}, les tissus ne semble pas pouvoir absorber les substances nutritives contenues dans le milieu.

J'ai récemment étudié les variations de poids, de teneur en glucides et produits azotés, présentées par des fragments de parenchyme vasculaire de racines de Scorsonère, cultivés *in vitro* en présence d'acide α-naphtalène-

([4]) G. Mathieu, *Rev. Scientifique*, 1944, p. 16 et suiv.

([5]) E. Deslongchamps, *Études sur les Étages jurassiques inférieurs de la Normandie*, 1864.

acétique [1]. Des analyses de gaz ont été faites simultanément. La présente Note a pour objet d'exposer les résultats de ces mesures, et d'essayer de les interpréter à l'aide des données exposées précédemment.

Le tableau ci-joint fournit les valeurs des intensités respiratoires exprimées : 1° en centimètre cube de CO_2 émis par heure et par colonie tissulaire, et 2° en centimètre cube de CO_2 émis par heure et par milligramme d'azote protéique.

Intensités respiratoires de tissus de racines de Scorsonère cultivés in vitro *en présence d'acide α-naphtalène-acétique.*

		Centimètre cube de CO_2 émis par heure et par colonie tissulaire.				Centimètre cube de CO_2 émis par heure et par milligramme d'azote protéique.			
Durées de culture en jours		1.	8.	15.	22.	1.	8.	15.	22.
Concentrations en acide α-naphtalène-acétique.	0	0,080	0,098	0,090	0,067	0,147	0,076	0,043	0,038
	10^{-6}	0,052	0,125	0,135	0,143	0,104	0,105	0,079	0,071
	10^{-5}	0,051	0.192	0,172	0,139	0,100	0,117	0,096	0,077
	10^{-4}	0,065	0,096	0,090	0,081	0,122	0,139	0,100	0,102

Ce tableau indique :

1° que l'acide α naphtalène-acétique stimule les échanges gazeux d'une culture, sauf à la concentration de 10^{-4}. Cette stimulation est maximum pour le lot 10^{-5}.

2° que la quantité de CO_2 émis par milligramme d'azote protéique du témoin subit une forte diminution au cours du temps. Pour les cultures réalisées en présence d'acide α-naphtalène-acétique, on constate une diminution analogue, mais d'autant moins accentuée que la concentration en auxine est plus élevée.

Les quotients respiratoires sont toujours restés voisins de l'unité.

Les fragments initiaux, très riches en glucides (environ 50 % du poids de matière sèche, et principalement sous forme d'inuline), ont peu de protéines, la quantité de CO_2 émis par colonie est faible et la quantité de CO_2 émis par milligramme d'azote protéique est élevée. Nous avons à préciser le comportement de ces cultures au cours du temps. Cette étude a fourni les résultats suivants :

1° Les cultures témoins sont le siège de synthèses notables, qui se traduisent par une augmentation du poids de substance sèche et de protéines; ces phénomènes ne semblent pas s'accompagner d'oxydations importantes, car les échanges gazeux sont faibles, et les glucides internes varient peu; les matières synthétisées, ainsi que le CO_2 dégagé, proviennent des aliments présents dans le milieu, ce qui indique une bonne absorption

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 311.

de ceux-ci par les cultures; la forte diminution du CO_2 émis par milligramme d'azote protéique doit s'expliquer par le fait que les protéines néoformées ne s'intègrent pas à « la masse active » agent des oxydations. Le métabolisme des cultures témoins est marqué par une très nette prédominance des synthèses sur des dégradations relativement faibles.

2° Les cultures réalisées en présence de 10^{-6} d'acide α-naphtalène-acétique présentent des synthèses quantitativement égales à celles du témoin (substance sèche, protéines). Par contre, les dégradations sont plus intenses; elles sont marquées par une augmentation des échanges gazeux et une diminution de la quantité de glucides. L'observation des valeurs du CO_2 émis par milligramme d'azote protéique indique soit qu'une partie des protéines néoformées s'intègre à la « masse active », soit qu'il y a une activation de cette dernière. Le métabolisme de ces cultures se caractérise par une élévation du volume des dégradations, qui reste toutefois inférieur au volume des synthèses.

3° Les cultures réalisées en présence de 10^{-5} d'acide α-naphtalène-acétique présentent un accroissement de la quantité de protéines, analogue en fin d'expérience à celui des précédents lots, mais plus rapide au début; ce fait peut correspondre à une accélération des synthèses, notamment protéiques. Mais à ces synthèses s'opposent des dégradations très importantes marquées par une intense élévation des échanges gazeux et une importante disparition des glucides internes et des substances azotées solubles. Pour ces cultures, il y a équilibre entre des synthèses et des dégradations importantes, ce qui se traduit par la constance du poids de matière sèche.

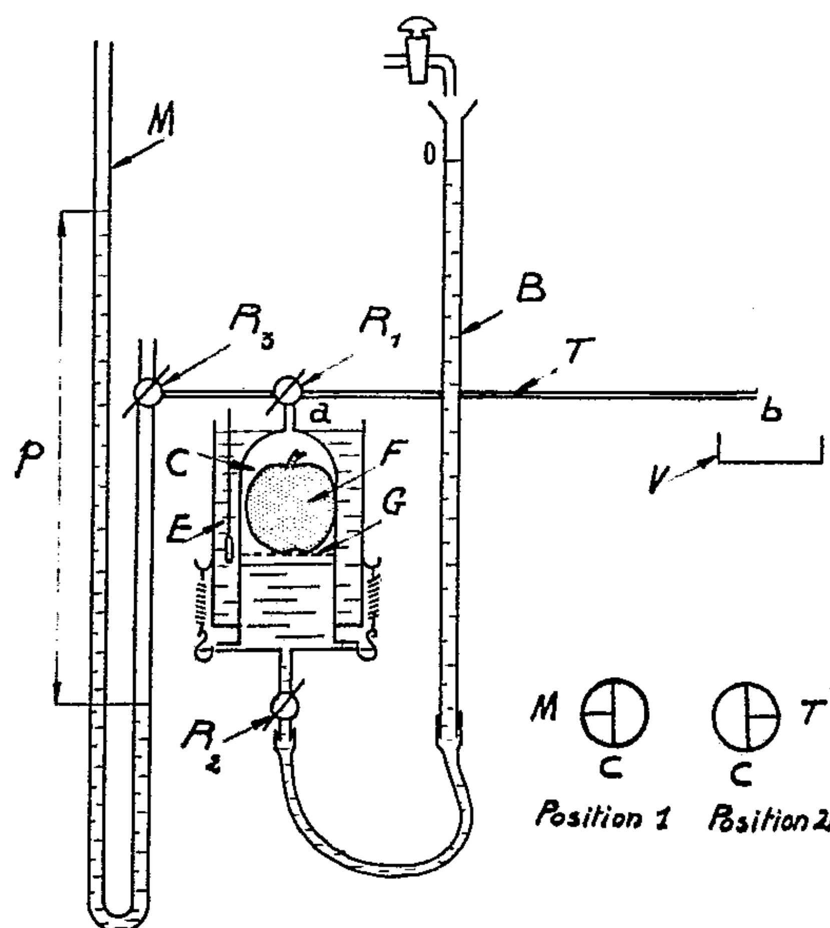
4° Malgré l'augmentation du poids de substance fraîche, les cultures réalisées en présence de 10^{-4} d'auxine présentent des synthèses très faibles. A ceci s'oppose un taux élevé de dégradations, marqué par une très grande diminution de la quantité des glucides, et par des valeurs élevées de la quantité de CO_2 émis par milligramme d'azote protéique. Le CO_2 dégagé par colonie tissulaire étant relativement peu abondant, on peut admettre que ce dernier provient des matières disparues dans les cultures, et que celles-ci n'ont pratiquement pas utilisé les glucides du milieu. Pour ces cultures, les dégradations l'emportent nettement sur les synthèses et l'on constate une diminution du poids de substance sèche.

Ainsi lorsqu'on les place sur un milieu nutritif contenant des glucides et des nitrates, mais dépourvu d'auxines, les tissus présentent une tendance aux synthèses. Si le milieu contient de l'acide α-naphtalène-acétique, on constate une exaltation des dégradations qui, à la concentration de 10^{-5} équilibrent les synthèses, et les dépassent largement pour la concentration 10^{-4}, par suite d'une suppression de l'absorption des aliments du milieu.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mesure du volume des espaces intercellulaires communiquant avec l'atmosphère ambiante. Application aux fruits.* Note de M. **Pierre Marcellin**, présentée par M. Raoul Combes.

Une méthode de mesure, basée sur la loi de Mariotte, nous a permis d'évaluer sur des fruits, le volume des méats communiquant avec l'extérieur, et de constater que ce volume varie avec l'espèce et le stade évolutif du fruit.

Le volume des espaces intercellulaires d'un fragment de fruit peut être apprécié, approximativement, en évaluant la quantité de liquide infiltrée dans les tissus maintenus immergés dans un récipient placé sous vide. Cette méthode, applicable seulement à de petits fragments de fruits, fournit une mesure locale du volume des méats. Nous avons essayé de mettre au point une méthode de mesure plus rapide et permettant d'opérer *sur le fruit entier non blessé.*



A. *Principe.* — On applique la loi de Mariotte à une certaine masse d'air sec occupant :

à la pression P_1 le volume interne libre V_G du fruit et un certain volume extérieur U;

à la pression P_2 le même volume V_G et un volume $U + u$.

La température restant constante, on peut écrire

$$P_1(V_G + U) = P_2(V_G + U + u).$$

Si l'on connaît la valeur des termes P_1, P_2, U et u, le volume des méats du fruit s'obtient à l'aide de l'expression $V_G = [P_2/(P_1 - P_2)]u - U$.

B. *Appareil et méthode de mesure.* — Le fruit F à la température θ est placé sur une grille G, dans l'enceinte C entourée d'une gaîne d'eau E à la même température. A l'aide de la burette B, on introduit en C de l'eau à la température θ jusqu'à réduire le plus possible le volume d'air autour du fruit. Le robinet R_2 étant fermé, on ajuste le niveau de l'eau au zéro dans la burette B. On remplit d'eau distillée très pure, par aspiration, la fraction *ab* du tube horizontal T. C demeure en relation avec le manomètre à eau M, mais T est isolé (robinet R_1 dans la position 1). On envoie un peu d'air comprimé dans C par le robinet R_3, C restant en liaison avec M. Au bout de 3 à 5 mn, on lit la pression p au manomètre M. On met alors, et seulement à ce moment, l'enceinte C en communication avec T (robinet R_1 dans la position 2). De l'eau s'écoule goutte à goutte du tube T dans le vase à tare V. Après 3 à 5 mn, la masse de gaz ayant atteint son état final (pression H et température θ), on pèse la quantité d'eau recueillie en V. Pour évaluer le volume U, on laisse s'écouler l'eau de la burette B dans l'enceinte C jusqu'au robinet R_1, et on lit le niveau dans la burette.

L'air contenu dans l'enceinte C, y compris l'air des méats, peut être considéré comme pratiquement saturé d'humidité. Soit f_θ la tension de vapeur saturante à la température θ; nous avons : $P_1 = H + p - f_\theta$ et $P_2 = H - f_\theta$. On peut donc écrire $V_G = [(H - f_\theta)/p]\, u - U$.

C. *Applications.* — On remarquera sur le tableau ci-joint la coïncidence satisfaisante des volumes mesurés à la burette (U) et calculés (colonne $U + V_G$) dans les expériences effectuées sans fruit (contrôle). On notera enfin combien est variable le volume relatif V_G/V de l'atmosphère intercellulaire suivant l'espèce étudiée et selon le degré de développement des fruits.

Fruit.	V (*) (cm³).	p (cm d'eau).	H (cm Hg).	θ (° C).	u (cm³).	U (cm³).	$U+V_G$ (cm³).	V_G (cm³).	$\frac{V_G}{V}$.
Néant	0	51,0	75,75	15	8,333	165,7	165,5		
»	0	71,8	75,44	23	2,270	31,3	31,5		
Tomate (var. cerise)	51,1	51,2	75,59	16,5	3,149	60,2	62,0	1,8	0,035
Pomme	150,9	50,8	76,09	26	5,421	76,3	106,8	30,5	0,202
Poire jeune	51,4	46,6	75,83	31	1,925	37,8	40,7	2,9	0,056
Poire développée	120,0	48,9	76,09	26	4,153	76,1	85,0	8,9	0,074

(*) V désigne le volume total des fruits utilisés dans chaque expérience.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'absence d'initiales apicales et la configuration de l'anneau initial chez* Vicia faba *L.* Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans le point végétatif de *Vicia faba*, la distribution statistique des mitoses, réalisée au moyen de superpositions de coupes transversales et longitudinales, montre que la région apicale axiale est entièrement dépourvue de divisions cellulaires. Celles-ci se répartissent au contraire à l'intérieur d'un manchon méristématique correspondant dans sa partie supérieure à l'anneau initial décrit par L. Plantefol.

Ses recherches phyllotaxiques ont amené L. Plantefol [1] à concevoir la région organogène de la plante comme un manchon méristématique, « ou anneau initial », situé en deçà du sommet de l'apex. Cet anneau renferme les centres générateurs des feuilles, à l'origine des hélices foliaires multiples. Cette conception s'oppose radicalement à la théorie de la cellule apicale unique, à la théorie des histogènes ainsi qu'à celle de la tunica et du corpus, qui toutes font de la partie apicale axiale du méristème la région organisatrice de la tige. L'observation cytologique de *Myosurus minimus* [2] a permis à Buvat de mettre en évidence l'anneau initial, caractérisé par un état plus méristématique de ses cellules.

Nous avons essayé de localiser les régions prolifératrices de l'apex, en observant la répartition des *mitoses en cours*, et non les alignements de cellules, comme le faisaient les précédents auteurs. Cette méthode directe nous a permis d'obtenir une représentation vraiment dynamique du point végétatif. Dans ce but, nous utilisions des apex de Fèves hautes de 10 cm, donc en pleine croissance végétative; fixés au Navachine ils étaient débités en coupes longitudinales et transversales de 5 μ d'épaisseur, que nous dessinions ensuite à la chambre claire, avec l'emplacement exact des mitoses.

Le nombre des divisions cellulaires par coupe étant peu élevé, il était nécessaire de recourir à des superpositions faisant apparaître de façon manifeste ce qui existait à l'état latent, dans chaque coupe isolément.

Les superpositions des coupes longitudinales étaient effectuées en reportant sur un même calque, les deux coupes les plus axiales de huit points végétatifs différents, dont on faisait coïncider les sommets et les axes. Dans le cas de coupes transversales, les 30 premières sections d'un même individu (représentant une hauteur de 150 μ), étaient superposées avec exactitude, en commençant par le scalp sommital. Les cellules les plus petites du point végétatif ayant au minimum 10 μ, il était possible de retrouver, sur deux coupes successives, les images d'une même mitose. Par un artifice de dessin, nous établissions alors des coïncidences d'une coupe à l'autre, et nous assurions ainsi la parfaite exactitude de la superposition.

Les figures 1 et 2 traduisent les résultats obtenus dans le cas de deux superpositions longitudinales et transversales réalisées à partir d'apex prélevés à 9 h du matin, heure d'intense activité mitotique. L'examen de la figure 1 montre que les mitoses se répartissent suivant deux bandes longitudinales, larges d'environ 80 μ symétriques par rapport à l'axe de l'apex. On remarque notamment que la région la plus sommitale du point végétatif est entiè-

---

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, sér. II, **7**, 1946; **8**, 1947.

(2) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 813.

rement dépourvue de divisions cellulaires. Ce fait nie l'existence d'initiales apicales. Le méristème médullaire, pauvre en mitoses, s'insère entre les deux sections du manchon méristématique.

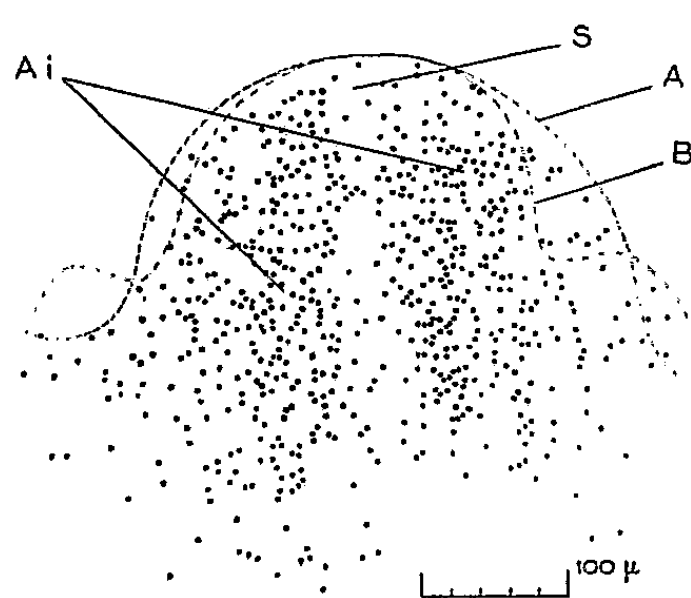


Fig. 1.

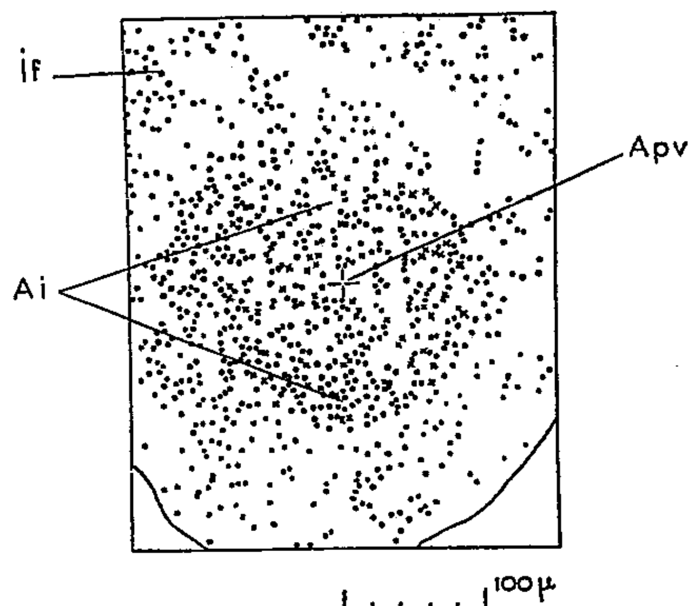


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Superpositions de 16 coupes longitudinales axiales de 8 apex différents et de 30 coupes transversales d'un même apex. A et B : contour du point végétatif le plus grand (A), le plus petit (B); Ai : anneau initial; Apv : axe du point végétatif; if : initium foliaire; S : partie sommitale de l'apex.

La figure 2 confirme et complète l'interprétation précédente. La région organogène (Ai) est manifestement annulaire. Les mitoses appartenant aux quatre premières sections sont représentées par des croix. Nous voyons alors que les divisions cellulaires les plus axiales n'apparaissent qu'après la 5ᵉ coupe, soit à 25 μ du sommet. A cet endroit, nous sommes déjà dans le *corpus*, ces mitoses proviennent donc des divisions de ce dernier, ou du méristème médullaire situé au-dessous; mais en aucun cas ne peuvent être attribuées aux initiales apicales.

En résumé, l'étude de la répartition des mitoses dans le point végétatif de *Vicia faba*, montre qu'au cours de la croissance végétative, les parties les plus sommitales de l'apex sont inactives et ne comportent par conséquent pas d'initiales apicales.

D'autre part, la région organogène se dessine sous la forme d'un manchon méristématique bien limité au-dessous de l'apex à son extrémité supérieure et terminé vers le bas de façon imprécise. Histologiquement ce manchon est entièrement localisé dans la tunica et les cellules en dérivant. La partie supérieure représente l'anneau initial [Plantefol (¹)], car c'est à ce niveau qu'apparaissent les primordiums foliaires. La partie inférieure montre l'activité des mitoses qui édifient les soubassements foliaires.

Ces deux représentations s'accordent pour faire de la région organogène de la tige une zone essentielle latérale et subterminale et non pas apicale comme le veulent les théories de l'initiale apicale et des histogènes, et même la plupart des partisans actuels de la théorie de la *tunica* et du *corpus*.

MYCOLOGIE. — *Sur un* Hypocopra, *sa position systématique, ses spores et ses asques*. Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

L'espèce qui fait l'objet de cette Note, trouvée sur bouse de vache sèche, en décembre, en Charente-Maritime, est *Hypocopra amphisphærioides* (E. et E.) Griffiths, proche de *H. merdaria* Fries, dont elle diffère principalement par son habitat, sur bouses de vache ou crottin de cheval, et par ses ascospores, apiculées au pôle postérieur.

A. En premier lieu, son étude confirme que le g. *Hypocopra* doit bien être rattaché, non pas aux Sordariacées, comme le veut l'opinion classique, mais aux Xylariacées, conformément aux vues de J. E. Chenantais (1919), et surtout de M. Cl. Moreau [1]. Elle possède, en effet, les caractères suivants, typiquement xylariacéens :

1. Périthèces constitués, comme ceux des Xylariacées du g. *Rosellinia*, par un dôme ascostromatique noir et coriace, abritant un follicule ascothécial à paroi très mince, souple, et contenu muqueux noir, dans lequel se trouvent asques et paraphyses. Seulement, le dôme est très aplati, et par suite le follicule enfoncé dans le substrat;

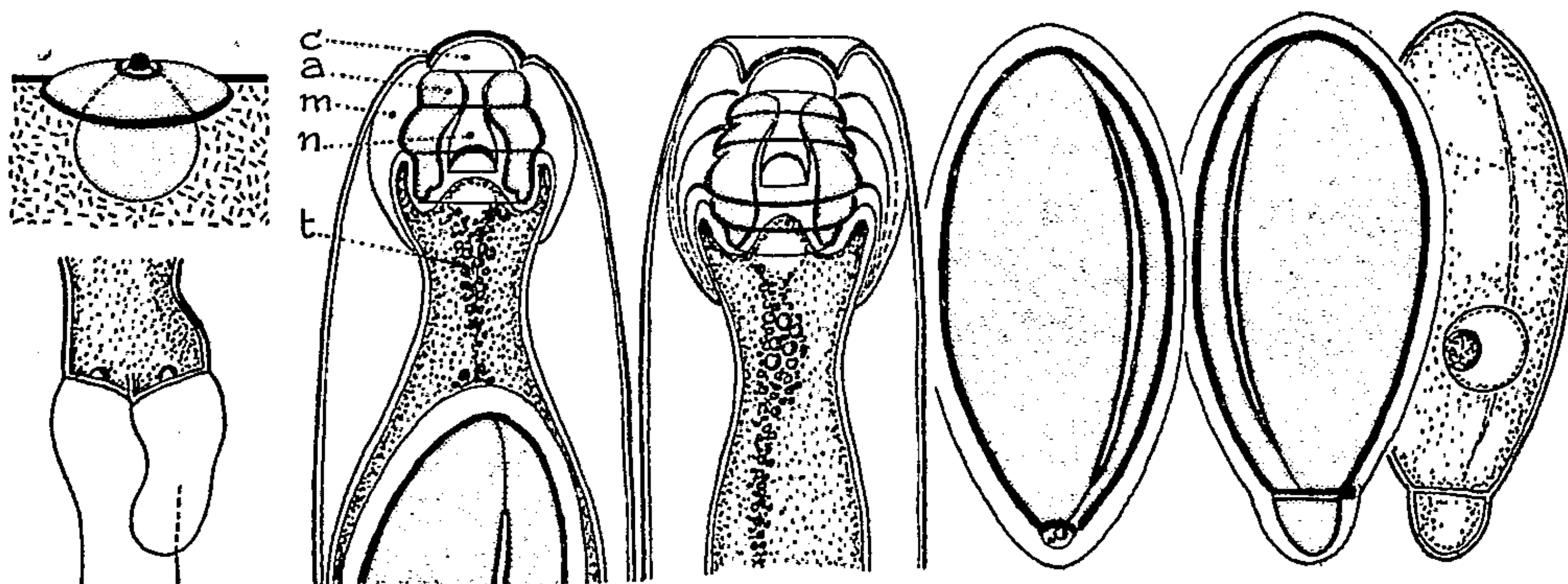
2. Ascospores unicellulaires elliptiques (ou plutôt très légèrement ovoïdes, avec gros bout antérieur), avec épispore à maturité noire, opaque, pourvue d'une belle fente germinative longitudinale. La dorsiventralité est peu accusée; chaque spore est logée dans une périspore hyaline très bien développée;

3. Appareil apical des asques (caractère auquel M. Cl. Moreau accorde, à juste titre, une particulière importance) pourvu d'un très bel anneau amyloïde, rappelant celui des *Xylaria*, *Rosellinia*, etc. Cet anneau, suspendu au coussinet apical, est formé d'au moins trois pièces superposées, mais il a tendance à se segmenter en un nombre de pièces plus élevé, comme cela est la règle, selon Cl. Moreau, chez *H. equinum*. Comme chez les Xylariacées, il y a aussi un manchon péri apical très développé : il est manifestement constitué par une expansion latérale de l'anneau, et peut se délaminer quand celui-ci se segmente. Également comme chez les Xylariacées, l'apex de l'asque peut s'invaginer profondément.

B. En second lieu, l'étude de l'*H. amphisphærioides* vient à l'appui de l'idée que les ascospores unicellulaires peuvent dériver d'ascospores ancestrales septées. En effet, l'apicule postérieur des ascospores est en réalité une très petite cellule sans noyau, séparée de la cellule principale par une cloison, remplie de protoplasme, avec vacuole et un ou deux granules réfringents, et dont la paroi demeure très mince et hyaline. Au pôle posté-

(1) *Thèse*, Paris, 1950.

rieur de quelques spores, d'ailleurs, cette cellule, bien que toujours sans noyau, ne se réduit pas à un simple apicule : elle est assez grande; sa paroi s'épaissit, et peut même se pigmenter en brun clair. On doit donc considérer qu'ancestralement les *Hypocopra*, et avec eux les autres Xylariacées, avaient des ascospores :



Hypocopra amphisphærioides (E. et E.) Griff. — Schéma d'un périthèce; base d'asque (dangeardie ascogène en crochet); sommets d'asques (*c*, coussinet; *a*, anneau amyloïde; *m*, manchon; *n*, manubrium; *t*, tractus); ascospore mûre à apicule postérieur hyalin; ascospores à cellule postérieure (queue), l'une mûre, l'autre encore incolore.

1. soit bicellulaires, à cellule postérieure plus petite que l'autre, donc comparables (simple analogie ?) à celles, par exemple, des *Gnomonia*;

2. soit pourvues d'une queue postérieure formée d'une ou plusieurs cellules, comme celles des Lasiosordariacées (g. *Bombardia* et *Pleurage*; chez *P. lanuginosa*, la queue se réduit à une petite cellule hyaline, tout à fait semblable à celle de l'*Hypocopra* quand celle-ci ne se réduit pas à un apicule). La seconde de ces hypothèses permettrait d'envisager une parenté des Xylariacées avec les Lasiosordariacées, et sans doute aussi les Sordariacées vraies (les spores de *Sordariopsis carbonaria* ont aussi une très petite cellule postérieure, presque réduite à un apicule).

C. Enfin, l'appareil apical de l'asque de l'*H. amphisphærioides* présente deux caractères très remarquables :

1. le coussinet apical se prolonge vers le bas, à l'intérieur de l'anneau amyloïde, par un *manubrium*, dans lequel est creusée la ponctuation apicale;

2. cet appareil est relié à la première spore par un *tractus* tubuleux, entouré de granules lipidiques. Or, un coussinet à manubrium se retrouve chez l'Allantosphæriacée *Diatrypella quercina*, mais sans anneau amyloïde, tandis qu'un tractus caractérise les Pyrénomycètes et Discomycètes hémi-operculès (*Cordyceps*, *Leotia*) ainsi que les Operculés. Cela peut conduire à des vues nouvelles sur l'évolution de l'appareil apical des asques, et peut-être sur celle des Ascomycètes.

ALGOLOGIE. — *Méiose et nombre chromosomique chez les* Laminariaceæ (Laminariales, Pheophyceæ). Note de M. **Francis Magne**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude comparée de la division nucléaire dans les cellules végétatives du sporophyte et dans les sporocystes de deux Laminaires montre que la réduction chromatique se place au moment de la première division nucléaire préparatoire à la formation des zoospores. Chez ces deux espèces [*Laminaria flexicaulis* Le Jolis et *L. saccharina* (L.) Lamour.], le nombre chromosomique de base est $n = 13$.

L'ordre des Laminariales a déjà été l'objet de plusieurs travaux de cytologie nucléaire. En 1918, H. Kylin a montré (1) pour la première fois chez *Chorda filum* (L.) Lamour. (Chordacée), que la méiose avait lieu dans les sporocystes uniloculaires, au début de la formation des zoospores. Le même fait a ensuite été reconnu par M. E. Myers (2), par Mac Kay (3) et par G. J. Hollenberg (4), respectivement chez *Egregia Menziesii* (Turn.) Aresch., *Pterygophora californica* Ruprecht et *Eisenia arborea* Aresch., trois Algues de la famille des Alariacées. Rien de comparable n'a été jusqu'à présent publié sur la famille des Laminariacées, qui pourtant groupe les Laminaires les plus fréquentes et les plus abondantes sur les côtes européennes atlantiques, où elles jouent un rôle biologique considérable.

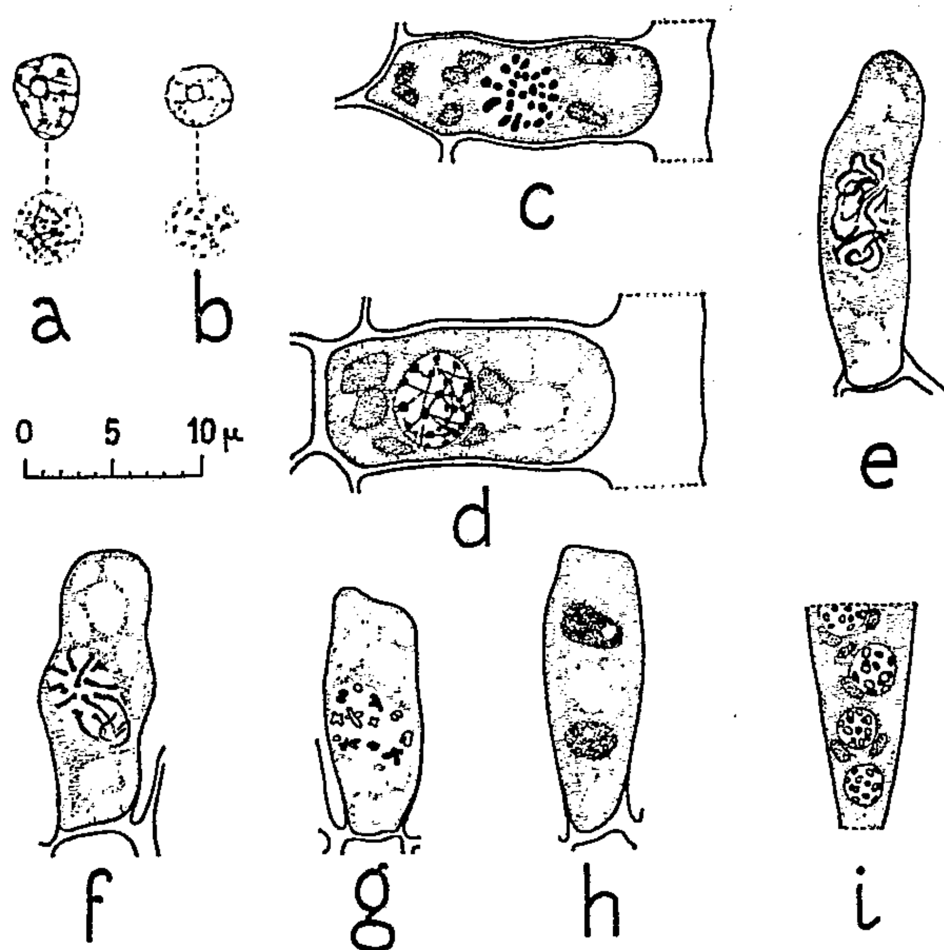
L'étude qui suit a été faite sur du matériel récolté en décembre 1951 et décembre 1952 à Roscoff (Finistère), et fixé dès la sortie de l'eau, sous forme de petits fragments taillés au rasoir dans la zone de croissance stipo-frondale et dans les sores sporifères de *Laminaria flexicaulis* Le Jolis et *L. saccharina* (L.) Lamour. Les coupes ont été colorées par la méthode nucléale de Feulgen.

Le *noyau au repos* est du type réticulé à chromocentres. Il comprend un nucléole de taille médiocre, à peu près central, et un réseau de filaments très ténus. Ce réticulum, dispersé dans toute la masse de l'enchylème, supporte un grand nombre de petites granulations de chromatine, dont plusieurs sont plaquées sur le nucléole. Cette structure, bien visible chez *L. flexicaulis* dans les cellules végétatives, devient parfois difficilement repérable dans les mêmes conditions chez *L. saccharina*, où le noyau est très peu chromatique (*fig. a* et *b*).

La *mitose* des cellules végétatives débute par un léger accroissement de

(1) *Svensk Bot. Tidsk.*, 12, (1), 1918.
(2) *U. of Calif. Publ. in Bot.*, 14, (6), 1928.
(3) *U. of Calif. Publ. in Bot.*, 17, (6), 1933.
(4) *Amer. J. of Bot.*, 26, (1), 1939.

taille du noyau. En même temps, les granules chromatiniens deviennent plus colorables et grossissent de plus en plus, tandis que leur nombre diminue (*fig. d*). En fin de prophase, alors que subsiste encore la membrane nucléaire, on peut compter 26 chromosomes répartis à la périphérie du noyau, tant chez l'une que chez l'autre espèce. Cette numération est possible également sur les plaques métaphasiques bien orientées; une telle plaque a montré que, au moins chez *L. saccharina*, les chromosomes sont, par la taille et la forme, légèrement dissemblables (*fig. c*).



a, *d*, *f*, *g*, *h* : *Laminaria flexicaulis* Le Jolis. — *b*, *c*, *e*, *i* : *L. saccharina* (L.) Lam. — *a* et *b*, noyaux de la couche épidermique de la fronde, au repos, vus en coupe optique passant par le nucléole et en vue superficielle; *c*, plaque métaphasique vue en plan, dans une cellule de la couche épidermique; *d*, prophase en cours dans une cellule de même situation que celle de la figure *c*; *e*, sporocyste avec noyau au stade leptotène; *f*, stade « bouquet » en vue polaire; *g*, diacinèse (on compte 13 bivalents); *h*, intercinèse dans le sporocyste, entre la première et la seconde division; *i*, base de sporocyste montrant trois noyaux en prophase, au cours de la cinquième division (13 chromosomes).

Dans le sporocyste, le noyau primordial au repos contient un réseau très fin et très dense, à granules chromatiniens très petits, et l'on pourrait presque le croire homogène lors d'un examen superficiel. Au début de la prophase, cette structure fait place à un leptotène bien net (*fig. e*). Ensuite, les filaments chromatiques, gros et souvent toruleux, se groupent dans un petit espace, de sorte que les images des stades suivants sont équivoques et leur identification incertaine. J'ai cependant pu repérer plusieurs fois des stades « bouquet » et une diacinèse caractéristiques (*fig. f* et *g*).

Cette première division, méïotique, s'achève sans particularités spéciales, et les deux noyaux-fils entrent dans une période de repos assez longue, si l'on en juge par le nombre de fois où l'on rencontre ce stade. Ils possèdent

à ce moment la même structure que le noyau primordial au repos (*fig. h*). Les divisions suivantes se produisent simultanément pour tous les noyaux d'un même sporocyste, avec un synchronisme parfait. On peut alors, en fin de prophase ou sur plaque métaphasique, compter chaque fois 13 chromosomes représentant le stock haploïde dont sera pourvue la zoospore (*fig. i*).

Le nombre de chromosomes, semble assez variable parmi les Laminariales. Il est de 20 (nombre de base, haploïde) chez *Chorda filum* (Chordacée) ([1]); chez les Alariacées, on rencontre les nombres $n = 8$ (*Egregia Menziesii*) ([2]), $n = 15$ (*Eisenia arborea*) ([4]), $n = 13$ (*Pterygophora californica*) ([3]); chez *Macrocystis integrifolia* Bory (Lessoniacée), F. T. Walker a trouvé $n = 16$ ([5]); chez les Laminariacées, enfin, le nombre n'est pas non plus constant; alors qu'il est de $n = 13$ chez les deux espèces qui font l'objet de cette Note, il serait de 11 seulement chez *Laminaria Cloustonii* Edmonst. ([5]).

([5]) *Ann. of Botany*, 16, (61), 1952.

PÉDOLOGIE. — *Sur les conditions de formation des minéraux argileux, par voie expérimentale, à basse température.* Note (*) de MM. **Stéphane Henin** et **Olivier Robichet**, présentée par M. Albert Demolon.

La synthèse des minéraux des argiles les plus répandus a été effectuée à température relativement haute (vers 300°) et sous pression. D'autre part, I. D. Sedletzky ([1]) aurait obtenu la formation d'une montmorillonite magnésienne à température ordinaire et Karsulin ([2]), en précipitant de l'alumine par un silicate, en présence d'une petite quantité d'halloysite servant de germe, aurait préparé ce même minéral. Ces résultats, le dernier surtout, n'ont pu être reproduits d'une manière constante. De nombreux complexes silicoferreux, ferriques ou alumineux, examinés par les méthodes thermiques ou les rayons X, n'ont jamais permis de mettre en évidence la présence de silicates hydratés, même après vieillissement. Les complexes silicomagnésiens se comportent de la même façon, cependant, ils présentent tous par examen aux rayons X les raies principales de la série *hk* des silicates hydratés. Ces raies sont, d'autre part, très dissymétriques, caractéristiques des réseaux à deux dimensions ainsi que l'ont observé divers auteurs ([3]), ([4]) sur des produits similaires. Le vieillissement à chaud (100°)

(*) Séance du 26 janvier 1953.

([1]) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 32, 1941, p. 435.

([2]) M. Karsulin et V. Stubican, *Koll. Zeits.*, 124, 1951, p. 169.

([3]) H. Strese et U. Hofmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 65.

([4]) J. J. B. Van Eyk Van Woorthuysen et P. Franzen, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 793.

et à froid de ces précipités, même pendant un an, ne modifie pas, d'une façon sensible, leur cristallinité. L'association de la silice à l'hydroxyde est donc suffisamment étroite pour empêcher même ce dernier de cristalliser.

Par ailleurs, on constate qu'en diminuant la concentration des solutions mères, la cristallinité des produits obtenus tend à s'améliorer. Or, la concentration des solutions naturelles est très faible et ce pouvait être ce fait qui constitue une des conditions essentielles de la formation des minéraux argileux qui se trouveraient ainsi en équilibre avec leur solution mère.

Nous avons alors utilisé le dispositif suivant : dans un ballon de 6 l contenant 2 l d'eau distillée maintenus à l'ébullition, on fait tomber, goutte à goutte, à partir de deux flacons et à la vitesse d'une goutte toutes les 15 à 20 s, une solution de silicate ou d'un mélange de silicate et d'aluminate, d'une part et une solution d'un sel de Mg ou d'Al d'autre part, la concentration étant de l'ordre de 40 mg/l. Une petite quantité d'acide est ajoutée à la solution de cations de manière à ce que, mélangée à la solution de silicate, le pH du mélange soit analogue à celui qui paraît commander la formation dans le milieu naturel du minéral argileux, que l'on désire préparer. Cependant, une petite différence dans les vitesses d'écoulement provoque alors de telles variations de pH qu'il a fallu ajouter, en plus, un tampon constitué par un mélange d'acide acétique et d'acétate de soude dans l'eau distillée du ballon. Au début de l'opération, il ne se produit rien, puis entre le 10e et le 15e jour, un dépôt apparaît, ce qui correspond à une concentration des solutions de l'ordre de 11 mg/l. Après 30 à 40 jours, on peut alors recueillir une quarantaine de milligrammes de produit, la concentration dans la solution restant du même ordre qu'au début de la précipitation.

Une solution de silicate et aluminate (rapport 4/1) d'une part, et chlorure de magnésium d'autre part, pour un pH de 8 à 8,5, a donné un précipité présentant aux rayons X les caractéristiques suivantes : diagramme analogue à celui de la montmorillonite avec, en particulier, une raie à 15 Å et les principales raies *hk* de ce minéral qui ne sont plus dissymétriques, mais bien définies. Le diagramme du produit baignant dans le glycérol présente un halo avec un bord franc vers 17,5 Å. Chauffé à 500°, le produit donne un diagramme avec un halo central limité à 10,5 Å. En dépit de quelques raies supplémentaires qui, d'ailleurs, évoluent au cours du chauffage, il semble bien que la substance obtenue soit très voisine de la montmorillonite.

Une solution de silicate et une solution de chlorure de magnésium, pour un pH de 7,5-8,0, ont donné un précipité présentant, à l'examen aux rayons X, les raies essentielles du diagramme de l'antigorite; en particulier

le 1[er] et le 2[e] ordre. Cependant, on observe également très bien marquée, une raie vers 12 Å dont nous n'avons pu expliquer la présence. Le diagramme du produit chauffé à 350° présente un fort noircissement vers le centre qui recouvre l'emplacement des raies à 12 et 7,5 Å, mais laisse les autres raies du diagramme inchangées, bien qu'un peu plus floues. Ce diagramme, en dépit de ces singularités, paraît dû à la présence d'une substance voisine de l'antigorite.

Les solutions de silicate et de chlorure d'aluminium n'ont donné, quel que soit le pH, que des produits amorphes ou de la boehmite. Par contre, un mélange de silicate et d'aluminate avec comme cation l'ion H destiné à abaisser le pH de la solution (en plus du mélange tampon) a donné, à pH 8 et pH 5, les diagrammes de la boehmite avec quelques raies supplémentaires. Mais à pH 6-6,5, la substance obtenue a présenté le diagramme de la kaolinite, plus quelques raies supplémentaires assez faibles et une, bien marquée, à 14 Å qui est restée stable à 250°. Il est possible que ce dernier diagramme traduise la présence de kaolinite. La faible quantité de substance obtenue ne nous a pas permis d'appliquer les méthodes thermiques pour le contrôle de ces déterminations.

En définitive, la technique employée montre qu'il se précipite, quand la concentration des solutions atteint l'ordre de grandeur de celle des eaux souterraines, des substances donnant un diagramme de rayons X avec des raies bien définies en ce qui concerne la série *hk*. L'une d'elles est très voisine sinon identique à la montmorillonite; une seconde s'apparente à l'antigorite et le diagramme de la troisième permet d'admettre la présence de kaolinite. Il est à noter que l'on n'a pu l'obtenir qu'en utilisant un aluminate comme source d'alumine. Il semble donc bien que ce soit en travaillant à des dilutions comparables à celles des solutions naturelles que l'on puisse réaliser, par voie expérimentale, la formation de minéraux argileux et poursuivre l'étude de leur genèse.

PÉDOLOGIE. — *Étude de l'altération des granites par la méthode de fusion au bisulfate.* Note (*) de M. **Daniel Collier**, présentée par M. Albert Demolon.

Nous avons montré (1) la grande différence d'action solubilisante du bisulfate de potasse en fusion sur les minéraux du granite et l'intérêt de cette méthode pour l'étude de l'altération des roches quartzeuses. En voici un exemple :

(*) Séance du 26 janvier 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 321.

La fusion au bisulfate a été appliquée à la roche mère (Cl) et aux fractions grossières (particules de dimension supérieure à 0,002 mm) des différents horizons (arène : Co, sol A_1 et A_0) du profil d'un sol granitique de Saint-Gervais-d'Auvergne dont l'étude a fait l'objet d'une Note antérieure ([2]).

Les résultats de ces analyses ont été rassemblés dans le tableau ci-dessous. Dans la première partie de ce tableau, on a indiqué la composition chimique élémentaire du résidu insoluble. Dans la seconde, on a calculé les minéraux correspondant à l'analyse : quartz et feldspaths; l'alumine non utilisée par ces calculs a été notée. La fraction solubilisée a été déterminée par différence. Enfin, dans une troisième partie, on a comparé les constitutions minéralogiques obtenues pour chaque horizon à celle de la roche mère, en basant les calculs sur les rapports du quartz considéré comme le minéral le plus stable, après avoir négligé l'alumine restante et les éléments secondaires. Dans les deux dernières colonnes, on a évalué par différence les pertes en minéraux de la roche mère C_1 dans le sol A_0 et leur proportion pour-cent de chacun d'eux.

Composition chimique élémentaire du résidu insoluble pour 100 *de la substance sèche initiale.*

	C_1.	C_0.	A_1.	A_0.
SiO_2	57,8	52,3	60,3	64,2
Al_2O_3	11,1	8,6	8,0	7,8
K_2O	3,8	4,0	4,5	4,5
Na_2O	2,9	2.2	1,8	1,9
CaO	0,90	0,50	0,38	0,43
Fe_2O_3	0,40	0,40	0,42	0,75
MgO	0,28	0,08	0,11	0,22
P_2O_5	0,03	0,02	0,025	0,025
RÉSIDU TOTAL	77,2	68,1	75,5	79,8

Constitution minéralogique correspondante.

	C_1.	C_0.	A_1.	A_0.
Quartz	24,6	23,1	31,9	35,1
Orthose	22,4	23,6	26,6	26,6
Albite	24,5	18,6	15,2	16,0
Anorthite	4,4	2,5	1,9	2,1
Al_2O_3 restant	0,6	—0,2	—0,6	—1,0
Autres éléments	0,7	0,5	0,5	1,0
Fraction solubilisée	22,8	31,9	24,5	20,2
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0

([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 96.

Constitution minéralogique des fractions grossières des horizons comparée à 100 de granite de référence.

	C_1.	C_0.	A_1.	A_0.	Pertes de C_1 à A_0 — % de C_1.	% de ch. min.
Quartz	24,9	24,9	24,9	24,9	0,0	0,0
Orthose	22,7	25,5	20,7	18,9	3,8	16,8
Albite	24,8	20,0	11,8	11,4	13,4	54,0
Anorthite	4,5	2,7	1,5	1,5	3,0	66,7
Fraction solubilisée	23,1	34,4	19,1	14,3	8,8	38,1
TOTAL	100,0	107,5	78,0	71,0	29,0	

On remarque la faible proportion des éléments secondaires (Fe_2O_3, MgO, P_2O_5); d'autre part, les quantités d'alumine restante sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'analyses; on peut donc admettre que les résidus sont des mélanges pratiquement purs de quartz et de feldspaths potassiques et calcosodiques, ce qui justifie nos calculs.

L'examen des nombres de la dernière partie du tableau permet les observations suivantes :

1° L'orthose décroît le moins de tous les minéraux quand on passe de la roche au sol; elle passe même par un maximum dans l'arène. Ce maximum semble devoir être attribué à ce que le granite ayant engendré l'arène était moins riche en quartz que le granite de référence, d'où la moindre altérabilité de ce dernier.

2° Les feldspaths plagioclases sont, au contraire, les minéraux qui diminuent le plus.

3° Enfin, la fraction solubilisée passe également par un maximum dans l'arène pour décroître brusquement dans le sol. Ce maximum peut s'expliquer par la présence dans l'arène de minéraux, principalement des plagioclases, que le début d'altération et l'état de division ont rendu plus solubles. Dans le sol, au contraire, l'altération chimique prenant le dessus sur la désagrégation physique, ces minéraux diminuent et la fraction solubilisée s'abaisse à un taux notablement inférieur à celui de la roche, indice de la disparition des biotites, partiellement masquée pour cette même raison.

Ainsi se trouvent confirmées nos conclusions antérieures, à savoir la faible altérabilité chimique des feldspaths potassiques par rapport aux feldspaths calcosodiques et aux biotites.

On remarquera que le résidu insoluble au bisulfate représente, à lui seul, un test d'appréciation de la partie non altérée.

La fraction colloïdale étant entièrement soluble, on peut appliquer la méthode aux échantillons entiers. Dans ce cas, la fraction solubilisée comprendra la fraction colloïdale, qui, déterminée par ailleurs, pourra en être déduite.

PÉDOLOGIE. — *Influence de la composition chimique de litières forestières sur leur vitesse de décomposition.* Note de M. **Paul Lossaint**, présentée par M. Albert Demolon.

La litière de neuf espèces d'arbres forestiers est étudiée aux points de vue de sa composition chimique et de sa décomposition. L'établissement des corrélations montre que les feuilles se décomposent d'autant plus rapidement qu'elles sont plus riches en azote, en matières hydrosolubles et en Ca hydrosoluble. Les feuilles de Charme sont celles qui se décomposent le plus rapidement, celles du Hêtre le plus lentement.

Parmi les facteurs qui régissent la décomposition de la litière forestière, les caractères chimiques de celle-ci sont d'une importance particulière. A notre connaissance, une étude expérimentale approfondie du rôle de ce facteur n'a pas encore été entreprise pour les essences européennes. Pour cette première contribution, les espèces suivantes ont été choisies : *Carpinus Betulus*, *Fagus silvatica*, *Quercus pedunculata*, *Quercus rubra*, *Betula verrucosa*, *Acer platanoïdes*, *Castanea sativa*, *Picea excelsa*, *Pinus sylvestris.* Elles proviennent toutes de la forêt du Herrenwald, établie sur sables siliceux quaternaires podzolisés ([1]).

Les résultats d'analyses figurent sur le tableau ci-joint :

	Pour-cent de la matière non décomposée séchée à 105°.								
	Carpinus.	*Fagus.*	*Q. ped.*	*Q. rubra.*	*Betula.*	*Acer.*	*Castanea.*	*Picea.*	*Pinus.*
Cendres (*)	5,48	7,53	6,9	4,63	4,00	7,97	4,78	6,8	2,62
CaO total (*)	1,46	1,45	2,13	1,90	1,64	2,35	1,81	1,24	0,98
N total (*)	1,53	1,21	1,09	1,18	1,32	1,30	1,30	1,24	1,16
Matières hydrosolubles (*)	27,62	13,59	17,78	20,46	17,12	25,42	25,00	13,00	14,40
Id., après 6 mois	15,48	7,55	10,27	10,49	8,26	17,10	16,30	6,63	9,71
Ca hydrosoluble (*) (exprimé en CaO)	0,58	–	0,56	0,67	0,45	0,58	0,39	0,10	0,17
% décomposition (après 6 mois)	35,8	21,8	22,05	25,2	23,95	28,5	25,7	22,95	27,65
pH initial	3,67	5,1	4,07	4,28	4,08	4,22	4,08	3,67	3,78
pH après 2 mois	4,08	5,6	5,68	5,76	6,72	6,15	5,2	6,68	5,53
pH » 4 »	6,14	7,25	6,42	6,75	7,49	7,42	6,75	6,96	6,85
pH » 6 »	5,25	6,3	5,8	6,3	6,35	7,6	6,1	6,1	6,15

(*) Mesures faites sur feuilles non décomposées.

On remarque que les aiguilles de Pin sont de loin les plus pauvres en cendres. La proportion de CaO dans les cendres, elle-même très variable, est minimum pour l'Épicéa (18,5 %). Par rapport au poids sec total, la teneur en CaO est la plus faible pour ces deux conifères.

([1]) P. Lossaint, *Annales agronomiques*, n° 6, 1951, p. 803-817.

Les différences des teneurs en N total sont peu importantes, sauf pour *Carpinus Betulus* qui a nettement la teneur la plus élevée.

Quant aux substances hydrosolubles totales (extraction à l'eau froide et à l'eau chaude après traitement à l'éther), les feuilles de Charme en sont les plus riches, alors que les valeurs les plus basses se trouvent chez le Pin, le Hêtre et l'Épicéa. La fraction minérale dans ces matières est comprise entre 1,3 % (Pin) et 3,64 % (Érable). Il n'y a pas de relation entre la teneur en cendres et le pourcentage de matières minérales hydrosolubles.

Le dosage de la chaux dans ces extraits aqueux montre que 40 % de CaO total des feuilles de Charme sont solubles dans l'eau, donc susceptibles d'être mises rapidement en circulation dans la solution du sol, tandis que cette proportion s'abaisse jusqu'à 17 % chez le Pin et 8 % chez l'Épicéa.

L'ensemble de ces caractères chimiques permet de distinguer parmi les neuf espèces étudiées un groupe comprenant le Pin, l'Épicéa et le Hêtre, pauvres en substances hydrosolubles et en CaO.

Le taux de décomposition, évalué par perte de poids suivant la méthode de Broadfoot et Pierre (2) et de Melin (3), et le pH, ont été mesurés sur trois séries d'échantillons après 2,4 et 6 mois. Les décompositions ont été effectuées en étuve à 27-28° sur des échantillons de 10 g de feuilles pulvérisées, maintenus à une humidité correspondant à la capacité de rétention de l'eau après ressuyage.

On constate pour toutes les essences une décomposition rapide pendant les deux premiers mois et ensuite un ralentissement à l'exception du Charme dont le taux de décomposition se maintient élevé. Après 6 mois, le Pin occupe le troisième rang, parmi des essences feuillues, alors que *Fagus silvatica* se décompose le plus lentement. Melin (3), Broadfoot et Pierre (2) observent de même la décomposition la plus lente pour un Hêtre, *Fagus grandifolia* Ehrh., tandis que les résineux s'intercalent parmi les autres feuillus. Après 6 mois de décomposition, le taux des matières hydrosolubles a subi une baisse de 4,7 % pour le Pin et 12,4 % pour le Charme.

Alors que le pH des litières non décomposées est très acide, cette acidité diminue jusqu'au voisinage de la neutralité au bout de 4 mois, puis elle augmente à nouveau pour s'établir entre 5,2 et 6,4 après 6 mois (excepté *Acer* qui s'élève à 7,6).

De même, Broadfoot et Pierre (2) notent sur des espèces américaines que les pH au bout de 6 mois ne sont pas très différents de ceux de 4 mois et qu'ils sont souvent plus bas. Parallèlement à l'élévation du pH pendant les deux premiers mois, on observe la disparition des mycelia de champignons dans les échantillons en décomposition. La recherche des corrélations

(2) *Soil Science*, **48**, 1939, p. 329-348.
(3) *Ecology*, **11**, 1930, p. 72-101.

entre les caractères chimiques et le taux de décomposition des litières nous a montré qu'il n'en existe pas avec le pH. Par contre, on observe des corrélations entre la décomposition et certains autres caractères chimiques, comme le montre le tableau suivant [$r = 0,664$ pour le seuil de probabilité P $(x) = 0,05$].

Décomposition. %	Périodes. 0-2 mois.	2-6 mois.	0-6 mois.
Ca hydrosoluble	0,198	0,520	0,516
N total	0,387	0,766	0,340
Matières hydrosolubles	0,613	0,526	0,723

Ces coefficients de corrélation font ressortir une action des matières hydrosolubles pendant toute la durée de la décomposition alors que l'azote total et Ca hydrosoluble, sans influence au début jouent un rôle pendant la période de 2-6 mois.

CHIMIE AGRICOLE. — *Minéralisation de l'azote organique des sols au cours de la saison sèche sous le climat méditerranéen.* Note (*) de MM. **Gustave Drouineau**, **Guy Lefèvre** et Mme **Denise Blanc-Aicard**, présentée par M. Albert Demolon.

En déterminant mensuellement depuis 1948, la teneur en azote minéral (azote nitrique + azote ammoniacal) de la couche arable de sols maintenus sans végétation, nous avons observé dans la région côtière du Sud-Est de la France, les faits suivants :

1° La teneur la plus élevée en azote minéral est relevée au cours de la période sèche, en août ou septembre, suivant les années.

2° Elle peut être très importante en valeur absolue, en l'absence de toute remontée des nitrates du sous-sol, dans des sols ayant reçu des fumures azotées organiques. Elle est en relation avec la quantité d'azote organique apportée.

3° L'augmentation de la teneur en azote minéral se produit dans la couche superficielle du sol, le maximum constaté s'observant entre 2 et 6 cm de profondeur.

4° L'humidité du sol dans cette zone d'accumulation est toujours faible à partir de juillet, elle est, généralement, inférieure à 6 % et impropre à assurer une vie microbienne active dans ces sols argilo calcaires.

La teneur en azote minéral à un instant donné, résulte d'un équilibre entre les gains et les pertes. Les gains sont généralement considérés comme provenant exclusivement de l'activité microbienne, et les pertes dans les

(*) Séance du 26 janvier 1953.

sols nus peuvent être le fait du lessivage ou d'une activité microbienne assimilatrice. Au cours de la période qui nous intéresse, les pertes par lessivage sont exclues et les conditions de milieu semblent défavorables aux activités microbiennes.

Dans nos observations portant sur la couche superficielle des sols en place, les maxima constatés, paraissent le fait d'une intensification de la production d'azote minéral se produisant au cours du mois les précédant. Au cours de celui-ci, les dix premiers centimètres ont déjà séché et la température moyenne de cette couche est supérieure à 35° C.

Il nous a donc paru nécessaire d'étudier à la fois *in situ* et *in vitro*, les possibilités de libération d'azote minéral en sol sec dans des couches minces de sol soustraites à une influence éventuelle du sous-sol.

Au laboratoire, des échantillons des sols différemment traités ayant fait l'objet de nos observations en place, ont été répartis en couche de 1 cm d'épaisseur, dans des boîtes de Petri. Ces sols ayant été séchés à l'air, à froid et à l'ombre.

L'exposition à l'infrarouge (1) des sols placés dans les boîtes ouvertes (température 42° C) permet de constater que la teneur en azote minéral augmente en fonction du temps.

Nombre de jours.	Azote minéral (mg pour 100 g de terre sèche) renfermant 1,47 % d'azote total.	Nombre de jours.	Azote minéral (mg pour 100 g de terre sèche) renfermant 1,47 % d'azote total.
0	2,2	20	5,0
5	2,4	25	5,4
10	3,0	30	5,6
15	4,2		

L'augmentation de la teneur en azote minéral au bout de 30 jours, est comparable à celle que l'on observe dans la terre en place non irriguée, entre juin et août, sous le climat méditerranéen. La température choisie est, en effet, voisine de celle des maxima dans le sol à une profondeur de 5 cm. Pour les sols examinés, il semble que l'on tende vers un palier atteint au bout de 1 mois environ.

L'augmentation jusqu'à 70° C de la température sous infrarouge, accroît la vitesse de la libération d'azote minéral dont la plus grande partie est sous forme ammoniacale.

L'exposition en couche mince au soleil des sols secs donne des résultats du même ordre, mais les conditions de température sont beaucoup plus difficiles à contrôler.

(1) 9 lampes de 100 W allumées 8 h sur 24.

Les quantités d'azote minéral libérées par ce processus de minéralisation à sec, peuvent être de la même ampleur que celles libérées par une activité microbienne s'exerçant dans l'optimum classique de température et d'humidité. Dans les conditions naturelles, ces deux actions peuvent être successives.

Conclusion. — Nos constatations corroborent celles effectuées dans les sols en place par Prescott en Australie, Yankowitch en Tunisie, Killian-Feher au Sahara, et celles *in vitro* de de Rossi (1). Les quantités d'azote minéral libérées dans ces conditions, qui peuvent dépasser 100 kg d'azote pur par hectare en un mois, doivent être prises en considération dans une étude sur l'économie de l'azote des sols soumis à l'insolation suivant les climats. Il semble que pour des sols dénudés temporairement, d'une façon totale ou partielle, et dans des climats chauds comportant une ou plusieurs saisons sèches, une importance suffisante n'a pas été attachée jusqu'ici à ces faits.

PHYSIOLOGIE. — *Du rôle du système nerveux central dans le mécanisme de la mort par hypothermie généralisée*. Note de MM. **Charles Kayser** et **G. Hiebel**, présentée par M. André Mayer.

Des homéothermes tels que le Chien et le Rat blanc meurent en hypothermie par arrêt du cœur quand leur température centrale tombe à 10-15° C [Bigelow et coll., 1950 (1); Adolph, 1948 (2); Kayser et Hiébel, 1952 (3)]. Dans des conditions similaires, les mammifères hibernants ne meurent qu'entre 2 et 5° C [Adolph et Lawron, 1951 (4); Kayser et Hiebel, 1952 (5)].

Quand on étudie l'action de l'hypothermie sur le cœur séparé de l'organisme, on n'observe plus cette différence (Adolph, 1951) : le cœur perfusé de Rat ou de Hamster doré s'arrête de battre à la même température; cette température, très basse, est située à 2° C environ. Il résulte de ces expériences que le caractère qui distingue le rat entier de l'hibernant ne doit pas être recherché dans le cœur même, mais dans ses connexions dans l'organisme entier.

Chatfield, Battista, Lyman et Garcia (1948) (6) ont étudié les propriétés

(1) *Société Internationale de Microbiologie* (*Bull. Sec. Italienne*, 5, 1933, p. 132-136).

(1) *Ann. Surg.*, 132, 1950, p. 531-537.
(2) *Amer. J. Physiol.*, 155, 1948, p. 378-387.
(3) *Presse Méd.*, 60, 1952, p. 1699-1702.
(4) *Amer. J. Physiol.*, 166, 1951, p. 62-74.
(5) *Amer. J. Physiol.*, 166, 1951, p. 75-91.
(6) *Amer. J. Physiol.*, 155, 1948, p. 179-185.

des nerfs périphériques isolés du Rat et du Hamster doré et ont constaté que le nerf de rat ne transmettait plus l'influx nerveux à partir de 9° C, tandis que le nerf de hamster doré conduisait l'influx jusqu'à 3,4° C.

Nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible de mettre en évidence l'intervention du système nerveux dans la mort par arrêt du cœur du rat blanc rendu hypothermique. Pour vérifier notre hypothèse, nous avons opéré de la manière suivante : des rats blancs (souche Commentry) sont rendus hypothermiques par immersion dans de l'eau à 5° C. On suit l'effet du bain sur l'électrocardiogramme et la température centrale. L'électrocardiogramme est obtenu en dérivation II, l'évolution de la température est étudiée à l'aide d'un thermocouple fer-constantan, enfoncé à 7 cm de la marge de l'anus. Les animaux sont fixés sur une plaque métallique et entièrement immergés dans l'eau. La respiration est assurée par une pompe à respiration artificielle, la canule trachéale portant une tubulure latérale qui émerge du bain. Les animaux reçoivent d'abord 25 mg de sulfate d'atropine par 200 g d'animal; ils sont ensuite légèrement anesthésiés à l'éther; on place la canule trachéale sous anesthésie. L'opération terminée, les rats reçoivent 1 mg d'intocostrine Squibb par 200 g de poids. C'est ainsi préparés que les animaux sont immergés totalement.

Nous avons réalisé quatre séries d'expériences : dans la première, les animaux sont curarisés et l'on suit l'électrocardiogramme et la température jusqu'à la mort. Dans la seconde série, les animaux ne sont pas curarisés; on détruit le système nerveux selon la technique de Shipley et Tilden ([7]) sous anesthésie à l'éther; dans la troisième série, on se contente de ligaturer les carotides communes et de sectionner les deux nerfs pneumogastriques. Enfin, dans la dernière série d'expériences, on prend des animaux curarisés auxquels on injecte 0,013 g de nembutal par 500 g d'animal.

Température centrale léthale du Rat blanc refroidi par immersion totale dans de l'eau à 5° C.

Nombre des animaux.	Température centrale léthale (° C).	Durée de la réfrigération (mn).	Poids moyen (g).	Conditions expérimentales.
25.....	10,7 ± 2,2	26 ± 5	207 ± 14	Atropine, curare
9......	8,3 ± 1,1	32 ± 3	246 ± 23	Destruction totale du système nerveux central selon Shipley et Tilden
8......	8,9 ± 0,6	29 ± 5	214 ± 14	Atropine, curare, section des deux pneumogastriques, ligature des carotides
6......	9,8 ± 0,85	27 ± 4	237 ± 30	Atropine, curare, nembutal

([7]) *Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 64, 1947, p. 653-655.

Il résulte de ces chiffres que les trois procédés utilisés pour supprimer l'action du système nerveux sur le cœur ont eu pour effet d'abaisser la température léthale. En appliquant le test de Student-Fisher, on voit que tous les résultats sont significatifs (p situé entre 0,01 et 0,05), les résultats les moins nets étant obtenus avec l'anesthésie au barbiturique.

Conclusion. — La température centrale léthale du Rat blanc immergé complètement dans l'eau à 5° C et maintenu en vie par la respiration artificielle est de 10,7° C. On abaisse cette température de 2,4° C par destruction totale du système nerveux, de 1,8° C par la ligature des carotides associée à la section des nerfs pneumogastriques et de 0,9° C par l'emploi d'un barbiturique comme anesthésique.

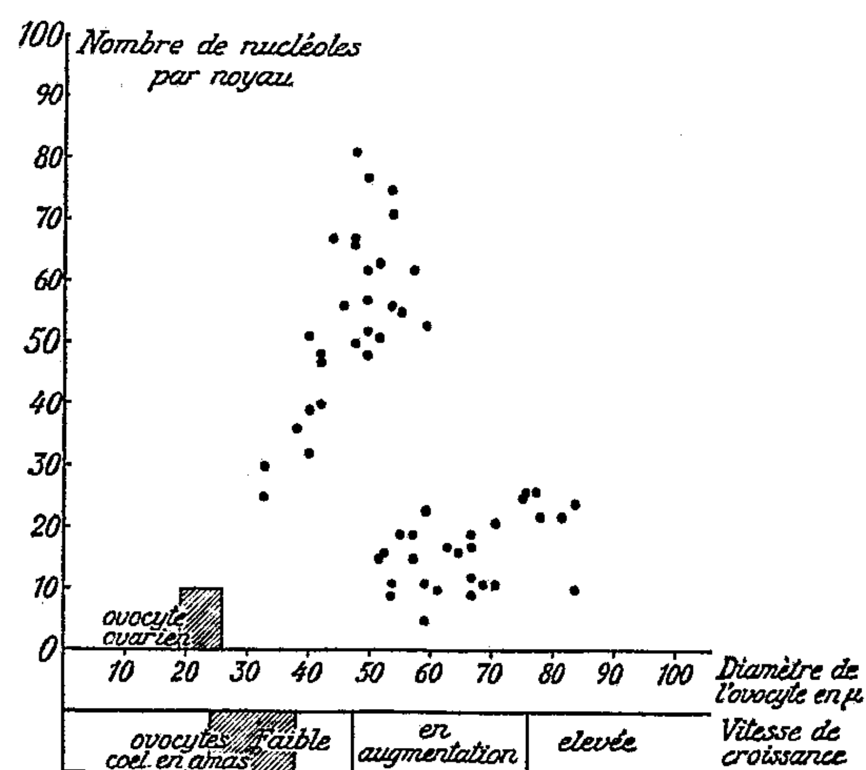
PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'ovogenèse chez* Phascolosoma vulgare. Note de M. **Pierre H. Gonse**, présentée par M. Louis Fage.

La gamétogenèse des Sipunculides présente des caractères très particuliers et ces animaux sont un matériel favorable pour une étude physiologique de la différenciation des gamètes. Les cellules reproductrices subissent, en effet, une part importante de leur évolution, libres dans le liquide cœlomique.

Chez *Phascolosoma vulgare*, espèce abondante à Roscoff, j'ai étudié la cytologie des gonades et des produits sexuels cœlomiques. Les ovocytes quittent l'ovaire à une période très précoce de leur accroissement. Cette libération a lieu par amas souvent considérables, correspondant à des lobes de la gonade où l'évolution nucléaire a été homogène. Dans le cœlome, ces ovocytes groupés s'accroissent légèrement puis s'isolent les uns des autres. Des cellules « annexes », qui se trouvaient dispersées dans les amas, forment à chaque ovocyte un follicule rudimentaire qui persiste durant une partie de la croissance cellulaire. Les plus petits ovocytes isolés et sphériques ont un diamètre de 30 μ environ; les plus grands, à la maturité, de 180 μ.

Je me suis intéressé surtout aux ovocytes cœlomiques et j'ai fait une étude statistique de leur variation en volume. Lorsque les ovocytes sont isolés, leur forme sphérique permet d'apprécier cette variation par de simples mesures du diamètre. Des échantillons de liquide cœlomique sont retirés d'animaux fraîchement récoltés ou conservés en élevage et examinés à des intervalles de temps successifs. Selon l'étalement des valeurs, je mesure 500 ou 250 ovocytes par animal. L'erreur dans la mesure du diamètre est de l'ordre de 2 μ. Les résultats exprimés en microns sont traduits en histogrammes à classes de 5 μ. Au cours de l'année 1952, j'ai ainsi obtenu 30 histogrammes. Si, au cours de l'année, ces histogrammes varient par leur étalement (les animaux à petits ovocytes sont plus nombreux en hiver), ils montrent cependant, en toutes saisons, des caractères constants. Des fréquences maxima et minima se retrouvent

toujours pour certaines valeurs de diamètre. N'ayant pas observé l'indice d'une dégénérescence massive des ovocytes, j'ai interprété ces résultats en fonction de variations dans la vitesse de croissance. J'ai ainsi constaté, de façon générale : entre 30 et 50 μ, la présence de classes à fréquences élevées (ces ovocytes auraient donc une vitesse de croissance faible); entre 50 et 75 μ, des fréquences variables, mais moyennes (vitesse de croissance en augmentation); entre 75 et 160 μ, des fréquences faibles (vitesse de croissance forte); au delà de 160 μ, jusqu'à 180 μ, les fréquences se relèvent, la vitesse de croissance diminuerait pour s'annuler lorsque l'ovocyte atteint sa taille maximum. L'étude biométrique et physio- ogique comme l'étude cytologique sera l'objet d'une publication ultérieure; la région intermédiaire (50 à 75 μ) sera alors analysée en détail; dans cette région, en effet, la vitesse de croissance n'évolue pas de façon simple et son augmentation paraît se faire en deux temps. Cette accélé ration de la croissance coïncide avec une évolution importante de la structure cellulaire; les mitochondries qui se trouvaient peu nombreuses et dispersées à la périphérie se sont considérablement accrues en nombre et ont envahi la majeure partie du cytoplasme; l'ovocyte s'est entouré d'une membrane rigide et, tandis que la couronne basophile périnucléaire s'est atténuée, les nucléoles ont varié en nombre et forme.



Ce dernier caractère se prête à une étude statistique. J'ai compté les nucléoles sur des coupes colorées à l'hématoxyline et, sur le vivant, au contraste de phase pour des ovocytes de taille petite et moyenne. Les résultats donnés ici se réfèrent aux déterminations sur coupes. Dans le noyau des ovocytes ovariens, on peut voir, au contact d'un chromosome, un à trois nucléoles à l'intérieur desquels le Feulgen colore avec intensité quelques petits granules. Les nucléoles deviennent de plus en plus nombreux

soit par fragmentation des nucléoles primaires, soit par le fonctionnement du chromosome générateur. Dans les petits ovocytes cœlomiques, les nucléoles sont groupés en amas au centre du noyau, ils sont de taille variée; on observe fréquemment un ou deux gros nucléoles sphériques parmi d'autres plus petits et de forme irrégulière. Lorsque l'ovocyte atteint environ 50 μ de diamètre, les nucléoles sont tous garnis de protubérances et sont répandus à travers le noyau. Puis une réduction rapide du nombre nucléolaire a lieu pour les ovocytes de diamètre compris entre 51 et 59 μ. Les ovocytes plus grands ont une vingtaine de gros nucléoles sphériques situés au contact des chromosomes encore colorables à ce stade.

La simultanéité de ces divers phénomènes suggère l'existence, entre eux, d'une corrélation étroite sur le plan du métabolisme de l'ovocyte ou, plus exactement, du complexe ovocyte-follicule qui persiste encore à ce stade. Afin de préciser les divers aspects de cette corrélation, des recherches physiologiques se poursuivent.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'effet d'inhibition spécifique dans la biosynthèse de la tryptophane-desmase chez* Aerobacter ærogenes ([1]). Note de M. **Jacques Monod** et Mme **Germaine Cohen-Bazire**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La biosynthèse de la tryptophane-desmase chez *Aerobacter ærogenes* est fortement inhibée par le tryptophane et par l'indol.

Dans une précédente Note ([2]), nous avons décrit un effet d'inhibition spécifique exercé par les β-galactosides sur la synthèse constitutive de la β-galactosidase chez *E. coli*. Nous avons recherché également cet effet dans la biosynthèse de la tryptophane-desmase ([3]). On sait que cet enzyme, découvert et étudié chez *Neurospora* ([4]), catalyse en présence de pyridoxal-phosphate la condensation de l'indol et de la sérine en tryptophane.

Pour éviter la difficulté qu'aurait pu offrir la présence de tryptophanase, nous avons choisi une souche d'*Aerobacter ærogenes* (L_3) qui ne forme pas d'indol en présence de

---

([1]) Travail effectué avec l'aide d'une subvention du *National Cancer Institute of the National Institutes of Health* des États-Unis d'Amérique.

([2]) J. Monod et G. Cohen-Bazire, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 417.

([3]) Le nom de « tryptophane-desmolase » donné à cet enzyme par Gordon et Mitchell est fautif puisque le suffixe « *lase* » ne se justifie pas et suggère l'idée de « rupture de liaison » (cf. *desmolyse*), alors que l'enzyme catalyse une réaction de *condensation* pratiquement irréversible. Nous proposons le nom de « desmases » pour désigner les enzymes catalysant la formation de liaisons carbone-carbone.

([4]) E. L. Tatum et D. Bonner, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **30**, 1944, p. 30; W. W. Umbreit, W. A. Wood et I. C. Gunsalus, *J. biol. Chem.*, **165**, 1946, p. 731.

tryptophane. On utilise des cultures en milieu minéral ([5]) additionné de maltose (4 g/l). Des échantillons sont prélevés pendant la phase exponentielle de la croissance, et refroidis instantanément par addition de glace pilée. Les bactéries, lavées deux fois par centrifugation, sont remises en suspension dans un tampon M/40 à pH 7,7. Pour obtenir des extraits, le culot bactérien est broyé avec de l'alumine. Le broyat repris dans du tampon est centrifugé à grande vitesse. La réaction de la tryptophane-desmase est suivie par détermination (grâce à la réaction du xanthydrol) de l'indol disparu (en 30 mn à 37°) d'une solution contenant initialement, par millilitre : indol 300 mμM, sérine 100 μM; pyridoxal-phosphate 20 μg; tampon pH 7,7, *q. s. p.* M/40, enzyme (suspension ou extrait) à la dilution convenable.

Nous avons comparé l'activité tryptophane-desmasique de suspensions ou d'extraits obtenus à partir de cultures faites en présence de divers acides aminés, d'indol et de dérivés méthylés de l'indol et du tryptophane. Le tableau suivant résume une série de résultats caractéristiques.

Les acides aminés essayés, à l'exception du tryptophane, ou bien sont sans action notable, ou bien exercent une action favorisante. Seul le tryptophane a un effet très marqué sur la formation de l'enzyme se traduisant par une inhibition de 70 % en moyenne par rapport au témoin. Outre le tryptophane (produit de la réaction enzymatique), l'indol lui-même (l'un des deux substrats) ainsi que le 5-méthyl-tryptophane, le 4-méthyl-indol et le 7-méthyl-indol, se montrent inhibiteurs. En présence d'un acide aminé favorisant, tel que la méthionine, l'effet relatif des inhibiteurs est encore plus marqué. Les résultats obtenus avec les extraits confirment ceux que donnent les suspensions. L'activité spécifique d'extraits dialysés de bactéries cultivées sur tryptophane n'atteint que 25 à 35 % de l'activité des témoins. Le mélange d'extraits de bactéries témoin et « tryptophane » donne des résultats additifs ce qui paraît écarter l'hypothèse que les différences d'activité observées tiennent à la présence d'un inhibiteur. Enfin nous avons, dans une culture en voie de croissance exponentielle, suivi l'évolution du taux différentiel de synthèse ([5]) de la tryptophane-desmase, après addition de tryptophane M/300. Comme dans le cas de la β-galactosidase ([2]), on observe, immédiatement après l'addition, un arrêt presque total de la synthèse de la tryptophane-desmase, suivi d'une reprise à taux plus faible. Il n'y a, semble-t-il, aucune inactivation de l'enzyme, mais seulement un effet sur sa synthèse.

Ces observations sont étroitement comparables à celles que nous avons rapportées ([2]) à propos de la β-galactosidase, en ce qui concerne aussi bien la cinétique du phénomène, que les relations de spécificité entre l'enzyme et les inhibiteurs de sa synthèse. La confrontation des résultats portant sur des enzymes aussi différents encourage l'hypothèse que ces effets

([5]) J. Monod, A. M. Pappenheimer et G. Cohen-Bazire, *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 648.

d'inhibition spécifique exprimeraient une propriété générale des systèmes formateurs d'enzyme.

Activité de la tryptophane-desmase chez Aerobacter ærogenes *cultivé en présence de divers acides aminés et dérivés indoliques.*

Additions au milieu de culture de base.	Activité spécifique (mµM d'indol consommé par heure par mg d'N bactérien).	% d'effet par rapport au témoin.
Expérience I.		
Sans addition	1300	témoin
L-Histidine M/400	1500	+15
L-Arginine M/200	1600	+20
L-Leucine M/500	1920	+50
DL-Phénylalanine M/200	2100	+60
DL-Méthionine M/500	2300	+75
L-Glutamate M/500	1200	— 8
L-Proline	1100	—15
DL-Sérine M/250	1500	+16
L-Tryptophane M/200	360	—72
L-Tryptophane M/500	400	—69
Indol M/1000	500	—67
Expérience II.		
DL-Méthionine M/1000	2300	témoin
DL-Méthionine M/1000 + L-Tryptophane M/2000.	1600	—28
DL-Méthionine M/1000 + L-Tryptophane M/200.	600	—74
DL-Méthionine M/1000 + L-Tryptophane M/2000 + 4-méthyl indol M/1000 (*)	440	—81
DL-Méthionine M/1000 + L-Tryptophane M/2000 + 7-méthyl indol M/1000 (*)	800	—65
DL-Méthionine M/1000 + L-Tryptophane M/10 000 + 5-méthyl tryptophane M/1000 (*)	600	—74

(*) Les dérivés méthylés ont été essayés en présence de tryptophane afin de permettre la croissance.

PROTOZOOLOGIE. — *De l'obtention de cultures en voile sur milieu liquide avec différentes souches de* Leishmania tropica. Note de MM. **Jacques Colas-Belcour** et **Guy Vervent**, présentée par M. Émile Roubaud.

L'étude des voiles de *L. tropica* sur milieu liquide (bouillon-sang) montre que leur existence et leur évolution sont fonction des souches considérées et n'ont pas de valeur spécifique.

Les avantages des cultures de leishmanies sur milieux solides ou semi-solides ont amené leur généralisation, tant pour le diagnostic des infec-

tions qu'elles causent que pour la conservation des souches, cela au détriment des milieux liquides. Or, sur ces derniers, l'ensemencement des cultures de *L. tropica* donne parfois naissance, à leur surface, à des voiles plus ou moins abondants de flagellés, formation signalée dans des observations antérieures de Laveran et Pettit (1) (2) et dont A. Lwoff (3) a analysé les éléments, leptomonas et formes de division binaire ou multiple.

Ayant en vue l'obtention de cultures abondantes de leishmanies, aussi exemptes que possible de toute trace de gélose, afin d'éviter les lavages et centrifugations successives nécessitées par les méthodes usuelles, nous avons repris l'étude de la production des voiles sur milieux liquides et cherché à analyser pourquoi leur apparition est irrégulière, raison de la mise à l'écart de ces techniques.

Après diverses expériences d'orientation, ayant ensemencé sur tubes de bouillon additionné de sang de lapin et conservés à + 22-23° C, sept souches de *L. tropica* de diverses provenances : iranienne (954 Ansari), palestinienne (Bagdad), grecques (Dim, BO), américaines (Wright, Wash) et tunisienne (Trop), nous avons constaté qu'elles se comportaient différemment quant à la production et à l'évolution des voiles. Certaines n'en donnent pas (Dim), même après 89 jours d'observation quotidienne et malgré de nombreux essais, d'autres en produisent après un laps de temps variable de 3 à 39 jours.

Au point de vue cytologique, dès les premiers jours de sa formation, le voile est constitué par des flagellés agglomérés en multiples rosaces, bientôt cohérentes, ou présentant de très nombreux stades de division binaire, auxquels ne tardent pas à s'ajouter des formes géantes, véritables masses plasmodiales polyénergides décrites par A. Lwoff chez *L. donovani*; ces dernières traduisent bien une croissance hypertrophique des Leptomonas. A la fin du développement du voile, les formes plasmodiales disparaissent progressivement et les divisions binaires se raréfient. Des formes de sénescence granuleuses ou vacuolaires, apparues peu à peu, augmentent de nombre; avant sa disparition, le voile, très réduit, se compose d'un feutrage de leishmanies vidées de leur contenu cytoplasmique, de flagelles isolés et de quelques flagellés mobiles qui survivent encore longtemps dans le milieu.

Repiqué à l'anse, le voile se développa sur bouillon-sang avec des caractères constants au cours de 36 sub-cultures à + 22-23° C. Chez certaines souches (Wright, Wash, Trop, Bagdad), il a une croissance initiale rapide (du 1er au 4e jour), une durée moyenne (du 5e au 15e jour) et une

(1) *Bull. Soc. Path. exot.*, 3, 1910, fasc. 4, p. 216.
(2) *C. R. Soc. Biol.*, 68, 1910, p. 114 et 276.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, 92, 1925, p. 160.

décroissance lente; chez d'autres (954 Asari), un développement initial long (du 1er au 7e jour), une densité faible à sa période maxima (du 7e au 11e jour) et une décroissance fort lente; chez la dernière enfin (BO), une croissance initiale très rapide (du 1er au 3e jour), une durée extrêmement courte (du 4e au 9e jours) et une décroissance brusque (du 9e au 11e jour).

Ce comportement, variable suivant les souches, bien que constant pour chacune d'elles prise en particulier, fait donc que la formation ou la richesse du voile sur milieu liquide ne sauraient être retenues comme des caractères spécifiques de *L. tropica*, permettant une diagnose différentielle avec les espèces voisines. Il entraîne de plus, pour la conservation de ces cultures en voile, des conditions particulières pour chacune d'elles.

PROTISTOLOGIE. — *La signification des ouvertures capsulaires chez le Radiolaire Phéodaire* Aulacantha scolymantha. Note de M. **Raymond Hovasse** et Mlle **Éléonor Margaret Brown**, présentée par M. Louis Fage.

La mitose d'*Aulacantha scolymantha* est connue par les travaux anciens de R. Hertwig (1879) et de Borgert (1900). C'est d'après eux que P. P. Grassé a pu récemment, dans son *Traité*, classer cette division dans la catégorie des *orthomitoses* près des divisions cryptomonadiennes, avec les caractéristiques : « Chromosomes très nombreux (plus de 1000, d'après Borgert), noyau lenticulaire à fuseau (s'il y en a un), aplati; absence totale de centrosomes et d'asters; elle rappelle également celle des Amibes des genres *Chaos*, *Metachaos* et *Pelomyxa* ».

Une étude des parasites syndinides d'*Aulacantha*, sur matériel recueilli par l'un de nous à Monaco en 1951 nous ayant permis l'observation d'abondantes mitoses du Radiolaire, nous en profitons pour rectifier quelques-unes de ces données anciennes et pour attribuer aux ouvertures capsulaires une signification qui nous semble nouvelle.

Borgert a établi que le noyau au repos renferme de petits nucléoles acidophiles répartis dans toute la masse nucléaire, et un volumineux caryosome dendriforme se ramifiant vers l'extérieur. Notons, en premier lieu, que ce caryosome est intensément Feulgen +, et que les chromosomes prophasiques en dérivent par une sorte de dilacération de ses branches, allant de la périphérie vers le centre. Des aspérités plus ou moins régulières, parfois des sortes de poils capités recouvrent ses branches au moment où les chromosomes vont se dégager : chaque poil se termine par un granule qui est un centromère, et se continue avec une ou deux branches chromosomiques. Le caryosome résulte donc de la soudure des corps chromosomiques, les centromères restant libres à l'extérieur de la masse. Les chromosomes dont la spiralisation est parfois visible, sont de taille très variable

(5 à 40 μ). Dès leur formation, ils sont dispersés dans tout le noyau qui est alors sensiblement sphérique.

On sait, toujours depuis Hertwig, que la capsule centrale des Tripylaires présente trois orifices : l'un, principal, important, garni d'un appareil fibrillaire compliqué; les deux autres, accessoires, dessinant chacun un petit entonnoir, fermé par une boule creuse, à partir de laquelle sont figurées des fibres rayonnant dans l'espace intracapsulaire.

Or, ces fibres, au moment de la mitose, rayonnent très largement autour de la boule, même à l'extérieur de la capsule. Elles chassent les enclaves cytoplasmiques, et orientent le contenu nucléaire : les chromosomes qui se pressent à leur niveau contre la membrane nucléaire, se disposent radialement vis-à-vis des boules, les centromères en étant rapprochés au maximum. L'ensemble du noyau se déforme alors et s'étire entre elles deux.

Tous ces caractères conduisent à attribuer à ces boules la valeur de sphères directrices, ayant des propriétés centrosomiennes.

Par la suite, la plaque équatoriale se forme dans le plan perpendiculaire à l'axe qui joint ces centrosomes présumés, plan qui passe exactement par le milieu de l'appareil fibrillaire de l'orifice principal.

Nous n'avons pas vu se former entièrement celui-ci, néanmoins, il possède, après la mitose, exactement la position d'une plaque cellulaire, ou d'un corps intermédiaire de Flemming : ses fibrilles sont des restes fusoriaux. Il s'agit donc vraisemblablement d'un dérivé du fusome, qu doit se reformer après chaque division, au moins en partie.

Lors de sa formation, chaque capsule-fille possède une seule ouverture accessoire centrée d'une sphère. Nous n'en avons pas observé la division certaine, mais elle ne fait aucun doute, car une figure d'Hertwig montre, dans une jeune capsule, deux de ces ouvertures en contact : les sphères se divisent donc à la télophase, et s'écartent ensuite.

Le caractère « tripylaire » de la capsule centrale des Phéodaires est donc lié à la présence de dérivés astériens et fusoriaux, dont il importera de tenir compte dans une description correcte de leur mitose compliquée.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets du radio-phosphore,* 32 P, *sur les gonades des Cyprinodontes vivipares.* Note de M. **Jean Vivien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Des ♂ et des ♀ de *Xiphophorus helleri* H. et de *Lebistes reticulatus* H. ont été traités par le phosphore P 32, à la dose initiale de 200 μC/l d'eau des aquariums où ces poissons sont maintenus, en permanence, pendant toute la durée de l'expérience.

A l'autopsie, pratiquée 40 jours après la mise en traitement, malgré un comportement sexuel en apparence parfaitement normal, on constate que les gonades de tous les animaux traités ont subi de profondes modifications structurales par rapport à celles des animaux témoins entretenus dans des conditions d'élevage strictement identiques.

Le volume des testicules des ♂ traités est réduit environ aux 2/3 du volume de testicules prélevés sur les témoins. Leur aspect transparent, laissant apercevoir les voies déférentes centrales bourrées de spermatophores non émis, rappelle celui des testicules rendus stériles par irradiation localisée par les rayons X et également celui des ♂ hypophyséoprives sacrifiés, au minimum, 70 jours après l'hypophysectomie totale.

Les coupes histologiques sériées faites dans ces testicules, montrent une totale régression du cortex spermatogène, à l'exception de quelques spermatogonies primaires, peu nombreuses, qui persistent, à l'état quiescent, à la périphérie des testicules. Les voies déférentes centrales, dont l'épithélium semble normal et actif dans sa fonction sécrétoire muqueuse, sont distendues par des amas compacts de spermatophores dont l'organisation sphérulaire semble normale. Le tissu conjonctif intertubulaire et périphérique, très lâche, reste bien vascularisé; les cellules de l'interstitiel testiculaire, bien que présentes, sont plus rares que chez les témoins. Quelques rares éléments de tissu sertolien intact ont pu être retrouvés autour de spermatophores isolés au sein du conjonctif cortical. Cet aspect histologique diffère sensiblement de celui que présentent les testicules stériles après irradiation par les rayons X, dans lesquels les spermatogonies primaires ont disparu, dont les spermatophores non éliminés sont en partie désintégrés et dont, par contre, l'interstitiel reste abondant et parfaitement visible à tous les niveaux. A l'inverse, on observe une parfaite identité d'aspect histologique entre les testicules provenant de poissons traités au radio-phosphore et d'hypophyséoprives de plus de 70 jours.

L'examen auto-cyto-radiographique (1) nous a permis de mettre en évidence la présence d'éléments radioactifs, dans les testicules prélevés 40 jours après la mise en traitement, exclusivement au niveau des têtes de spermatozoïdes groupés dans les spermatophores (*fig.* 1).

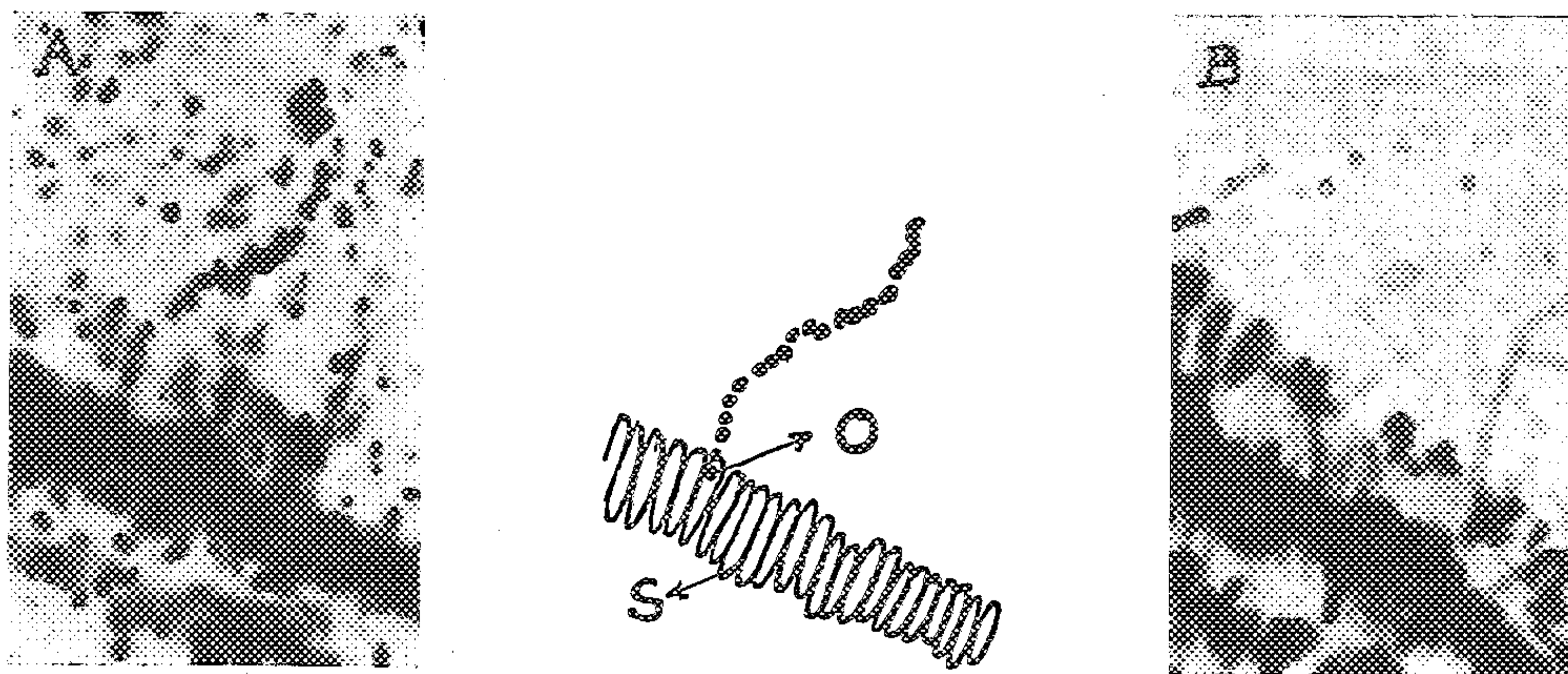
Un examen similaire, pratiqué sur les coupes histologiques de testicules prélevés dans les huit premiers jours du traitement, nous a montré que les éléments radioactifs se concentraient dans les cystes contenant des éléments en préspermatogénèse ou en phase méiotique, à l'exclusion de tous autres, cystes montrant du reste de très nombreuses figures d'involutions pycnotiques des cellules germinales.

La taille des ovaires des ♀ traitées par le radio-phosphore diffère peu

---

(1) *Voir* C. M. Gros, P. Cüer et R. Keischenmann, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2236.

de celle des ovaires témoins; ils contiennent de nombreux ovocytes matures, chargés de vitellus compact doré, mais présentant au centre des amas floconeux blanchâtres qu'on n'observe pas dans les ovocytes normaux sains. Aucun ovocyte en voie de petit ou de grand accroissement n'est visible au hile de l'ovaire, alors que de tels éléments sont parfaitement discernables et parfois en très grand nombre dans les ovaires témoins.



A, photographie d'une trace isolée dont l'origine *o*, est au niveau des têtes de spermatozoïdes *s*, groupées en faisceau à la périphérie d'un spermatophore. — B, photographie prise au niveau de la coupe histologique témoin, au même point.

Les coupes histologiques sériées, faites dans les ovaires des poissons traités, montrent qu'il ne subsiste que quelques ovocytes primaires, entourés de quelques cellules somatiques préfolliculaires au contact immédiat de l'épithélium de la cavité ovarienne; aucun ovocyte jeune n'a subsisté et les gros ovocytes matures sont entourés d'une assise folliculaire dont les cellules très aplaties semblent totalement inactives, voire même involuées; de grandes lacunes remplies d'une substance granuleuse se sont formées au sein du vitellus compact.

L'examen auto-cyto-radiographique montre une concentr ation intens du radio-phosphore, exclusivement au sein du vitellus compact. Les examens pratiqués au début du traitement sur des ovaires ne présentant encore aucun des signes d'involution décrits ci-dessus, montrent que la concentration des éléments radioactifs dans l'ovaire accompagne les processus de synthèse du vitellus compact dans les follicules des ovocytes jeunes en voie de grand accroissement.

Le traitement prolongé par le radio-phosphore, 32 P, entraîne, chez les Cyprinodontes, une involution des gonades des deux sexes. Dans les gonades involuées, les éléments radioactifs semblent électivement localisés au niveau des têtes de spermatozoïdes chez les ♂ et du vitellus compact, chez les ♀. Des expériences actuellement en cours sur un grand nombre

d'animaux nous permettront de préciser ultérieurement les modalités de la régression des gonades et la valeur reproductrice des éléments germinaux matures chargés de radio-phosphore.

BIOCHIMIE. — *Sur la formation de cristaux provoquée par l'inoculation de divers bacilles acidorésistants sur la membrane choro-allantoïdienne de l'embryon de poulet.* Note (*) de M. Robert Noël, Sœur Marie-Suzanne, MM. Pierre Bordet, René A. Paris, Georges Chapas et Raymond Richard, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une Note, déposée sous *pli cacheté en mai* 1949, deux d'entre nous ont signalé l'apparition de cristaux à la surface de la membrane chorio-allantoïdienne de l'embryon de poulet, 8 jours après l'inoculation de bacilles de Stefansky prélevés sur le rat infesté.

Nous avons poursuivi nos recherches en les étendant au bacille de Hansen et à un bacille acidorésistant, dit « Chauviré », isolé et cultivé à partir d'un léprome humain.

Les examens des frottis et les coupes histologiques de la membrane chorio-allantoïdienne donnent, pour les bacilles de Hansen et de Chauviré, des résultats à peu près identiques à ceux déjà décrits à propos du bacille de Stefansky.

Microscopiquement, on voit de petits amas de matière blanchâtre pouvant atteindre la grosseur d'une épingle, amas isolés ou confluents et essaimant sur toute la surface de la membrane, loin du point d'inoculation. Ces amas se montrent formés, au fort grossissement, par des cristaux mélangés à des bacilles ou agglomérés à un magma de couleur jaunâtre. Ces édifications cristallines sont insolubles dans les fixateurs usuels. Les tentatives de culture, en dehors de l'œuf, sont restées, comme pour le Stefansky, négatives; par contre, l'ensemencement de ces cristaux sur du blanc d'œuf mis à la glacière, à 2°, pendant 12 h, puis à l'étuve, à 37° pendant une semaine, avant d'être gardé à la température ambiante pendant un mois, a permis d'obtenir une propagation de cristaux dans tout le milieu. Comme nous l'avons antérieurement signalé, il en est de même pour le bacille de Stefansky.

Ces formations cristallines ont été rencontrées dans :

32,4 % des œufs inoculés avec le bacille de Stefansky;
37,4 % » » » Hansen;
34 % » » » Chauviré.

Des recherches de différents ordres ont été poursuivies sur les cristaux provenant de ces trois origines. Nous en donnons ici les premiers résultats.

(*) Séance du 26 janvier 1953.

Étude cristallographique. — L'examen, au microscope polarisant, des échantillons cristallins obtenus dans les trois cultures semble aboutir à la conclusion que, en dépit de leur faciès différent, ces cristaux appartiennent à une seule espèce cristalline, peut-être orthorhombique. Ils sont optiquement négatifs; l'angle des axes optiques est voisin de 60°; les indices sont compris entre 1,515 et 1,560.

Étude chimique. — L'analyse élémentaire, de la partie organique, effectuée sur des cristaux soigneusement isolés, a donné : C 30,87 %; H 3,83 %; N 24,08 %. Les pourcentages théoriques correspondant à $C_6H_9N_4$, ... pour cette partie organique, sont respectivement : C 30,88 %; H 3,89 %; N 24,01 %.

Le résidu à la calcination (cendres) représente 11,7 % du poids des cristaux. Une première étude spectrale indique, de façon certaine, la présence de calcium dans ces cristaux.

Une analyse plus complète de la partie minérale est en cours, ainsi que l'étude aux rayons X.

Stabilité thermique. — Examinés au microscope à platine chauffante Kofler jusqu'à 350° C, les cristaux demeurent pratiquement inchangés jusque vers 250° C; ils se ternissent ensuite légèrement sans déformation sensible et sans fondre.

Conclusions. — Il est, jusqu'à présent, prématuré de donner, d'après ces seules observations, des indications précises sur la nature chimique de ces cristaux, non plus qu'une hypothèse sur le mécanisme de leur formation. Lorsque nous aurons pu en séparer des quantités suffisamment importantes à l'état pur, nous espérons pouvoir leur appliquer des techniques d'identification plus complètes permettant de les décrire avec certitude.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Solubilisation de l'urée dans l'éther de pétrole par la lécithine et le cholestérol.* Note de M. **Amir Rouhi**, Mme **Judith Blass** et M. **Michel Macheboeuf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons déjà montré ([1]) que l'urée et la lécithine pouvaient s'associer pour former des complexes solubles dans l'éther de pétrole qui se transforment assez rapidement en produits insolubles dans ce solvant. Or, le mélange des lipides que l'on obtient à partir de cellules vivantes ([2]), ([3]) contient de l'urée et donne, malgré cela, des solutions limpides stables dans l'éther de pétrole. Bien plus, ces solutions de lipides bruts dans l'éther de

([1]) A. Rouhi, J. Blass et M. Macheboeuf, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 847.
([2]) J. Folch et D. Van Slyke, *J. Biol. Chem.*, 129, 1939, p. 539.
([3]) H. N. Christensen, *J. Biol. Chem.*, 129, 1939, p. 531.

pétrole ont la propriété de dissoudre plus encore d'urée lorsqu'on les agite avec de la poudre d'urée. Nous avons cherché quel était le ou les lipides qui avaient la propriété de faire passer ainsi l'urée en solution limpide stable dans l'éther de pétrole.

Nous avons recherché l'action de divers lipides purifiés, isolés puis de mélanges de ces lipides.

La lécithine provenait de jaune d'œufs; elle fut purifiée comme il est indiqué dans [1]. Les acides gras et le cholestérol purifiés provenaient du commerce. Comme triglycérides, nous avons utilisé la fraction éthérosoluble à froid de graisse de Coco.

Chacune des substances étudiées fut dissoute à la dose de 100 mg dans 10 ml d'éther de pétrole tiède. On ajoute ensuite 100 mg d'urée; on agite pendant une heure, puis on laisse en contact à + 20° C pendant 48 h. On filtre sur papier de façon à obtenir une solution parfaitement limpide dans laquelle on dose l'azote (microkjeldahl).

Ces essais ont prouvé que l'urée n'est pas entraînée en solution dans l'éther de pétrole par les substances suivantes : acide stéarique, acide palmitique, acide laurique, acide oléique, palmitate d'éthyle, triglycérides de Coco, cholestérol.

Nous savions déjà [1] que la lécithine purifiée ne donnait pas de solution stable, mais seulement des solutions qui se troublaient et laissaient, en quelques jours, déposer un précipité qui contenait de l'urée et de la lécithine.

Nous avons donc étudié l'action de mélanges de lécithine et d'autres lipides.

Tant que les mélanges étudiés ne continrent pas de cholestérol, ils ne permirent jamais l'obtention de solutions limpides stables. Mais, lorsque nous avons étudié des mélanges contenant lécithine et cholestérol en proportions convenables, il fut possible d'obtenir des solutions éthéropétroliques parfaitement limpides et stables contenant de l'urée.

Exemple : 100 mg de lécithine et 100 mg de cholestérol sont dissous dans 20 ml d'éther de pétrole. On agite la solution avec 100 mg d'urée. Le liquide filtré après 48 h contient 7 mg d'urée et il reste limpide indéfiniment.

Bien plus, le cholestérol a la propriété de faire passer en solution limpide dans l'éther de pétrole les complexes insolubles urée-lécithine que nous avons étudiés dans notre précédent travail [1].

Exemple : 100 mg de lécithine + 100 mg d'urée + 20 ml d'éther de pétrole; on agite pendant une heure, puis on filtre (papier pour filtration lente type Chardin). On obtient une solution limpide qui contient de l'urée,

---

(1) M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 503.

mais qui n'est pas stable. Le liquide se trouble assez rapidement et l'on voit se former un précipité blanc. On décante et l'on remplace le liquide éliminé par de l'éther de pétrole. Le précipité est insoluble. Si l'on ajoute alors quelques gouttes d'une solution de cholestérol dans l'éther de pétrole, le précipité se dissout et l'on obtient un liquide limpide stable.

En résumé, le cholestérol et la lécithine qui, séparément, sont incapables de solubiliser, de façon stable, l'urée dans l'éther de pétrole, peuvent, lorsqu'ils sont associés, permettre la dissolution dans ce solvant de quantités très notables d'urée. Ceci explique que les extraits lipidiques que l'on obtient de tissus vivants contiennent de l'urée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les anticatalyseurs de l'oxydation de l'acide L-ascorbique. Le rôle des complexes cuivreux.* Note (*) de M. **Étienne Géro**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Il existe un certain parallélisme entre la cinétique de l'oxydatiou en présence des divers inhibiteurs étudiés, et leur comportement vis-à-vis des ions Cu^{++} et Cu^{+}. Ce fait parle en faveur de l'hypothèse d'une inhibition par formation d'un complexe contenant du cuivre à l'état d'ion monovalent.

L'oxydation de l'acide L-ascorbique catalysée par les ions Cu^{++}, est inhibée par l'aneurine (1). Nous avons montré dans une Note antérieure (2) que cette action est due à la formation d'un complexe cuivreux peu soluble, la cuprothiamine. Or, il existe une autre catégorie d'inhibiteurs bien connus et qui forment également des complexes cuivreux : les composés à sulfhydryles du type du glutathion. Nous avons voulu comparer l'action inhibitrice de ces corps avec celle de l'aneurine. Nous avons pris trois exemples de sulfhydryles inhibiteurs : la cystéine, le glutathion et la thiourée.

L'existence d'un complexe cuivreux du glutathion est connue depuis les travaux de Hopkins (3). Nous avons vérifié que les complexes formés par la cystéine et la thiourée renferment également le cuivre à l'état d'ion monovalent.

Pour étudier la cinétique de l'oxydation, nous avons employé la même technique que dans le travail cité plus haut. Nous avons opéré à 20° C, et à pH 7 en présence de phosphates, sur des solutions d'acide L-ascorbique $0,5.10^{-3}$ m additionnées de $1,18.10^{-6}$ m de $CuSO_4$, et soumises à un barbotage d'air. L'évolution de ces solutions en présence des divers inhibiteurs a été suivie par des dosages au 2,6-dichlorophénolindophénol.

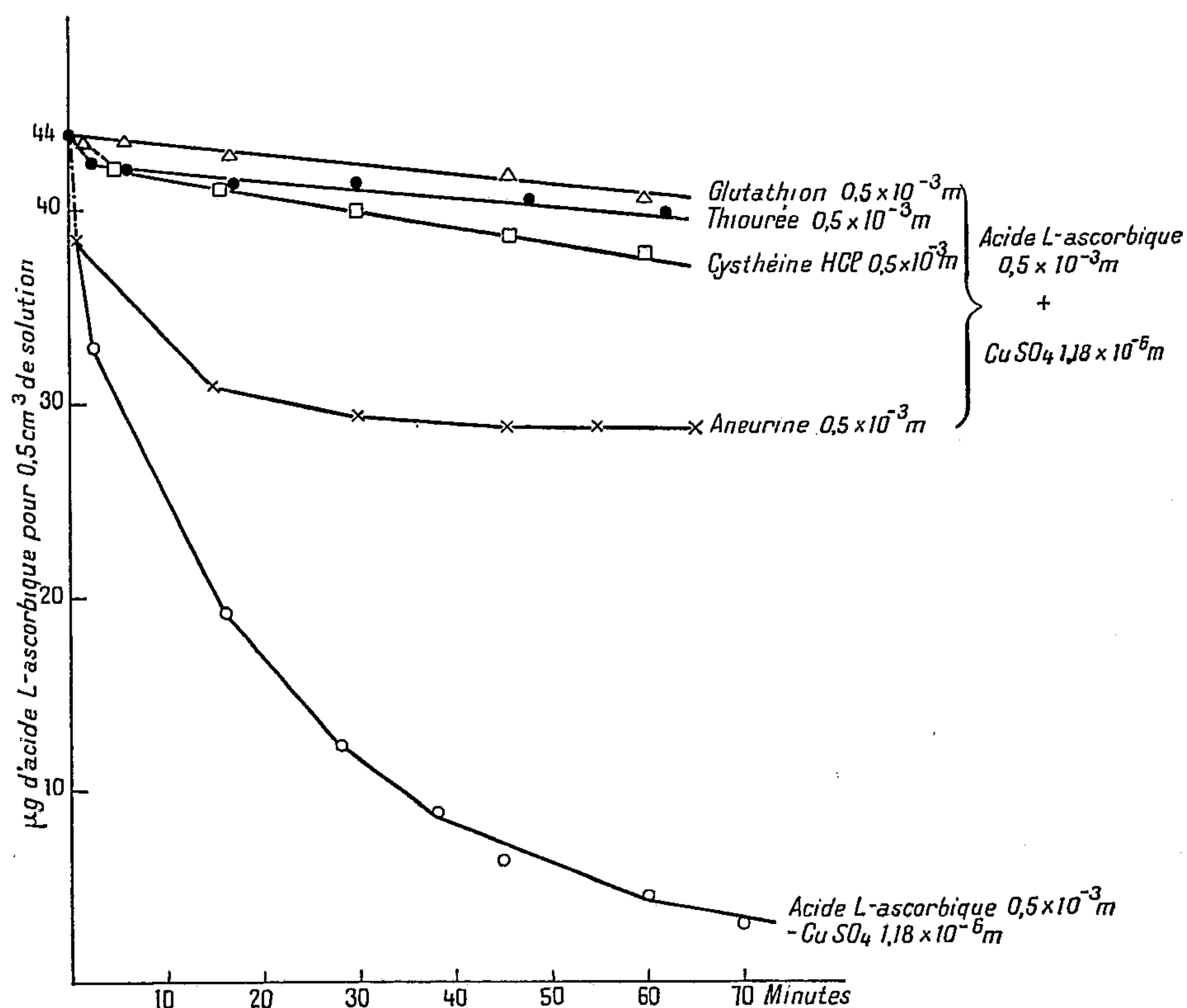
(*) Séance du 26 janvier 1953.

(1) J. L. Parrot et H. Cotereau, *Arch. Internat. Physiol.*, 54, 1946, fasc. 2, p. 197.

(2) E. Gero, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 397.

(3) *J. biol. Chem.*, 84, 1929, p. 269.

On voit sur la figure que l'action inhibitrice des trois sulfhydryles est très énergique et sensiblement du même ordre. Les graphiques respectifs sont du même type linéaire quasi horizontal, correspondant à un blocage presque complet de l'oxydation. Par contre, en présence d'aneurine, la cinétique est tout à fait différente. L'oxydation initialement rapide, se ralentit progressivement, puis se bloque d'une façon pratiquement complète alors que les deux tiers environ de la quantité totale d'acide ascorbique restent inoxydés.



Ces faits sont en harmonie avec le comportement de ces divers corps en solution M/20 vis-à-vis d'une solution de $CuSO_4$ de même concentration. Le glutathion, la cystéine et la thiourée donnent immédiatement un précipité abondant. Les précipités formés par la cystéine et le glutathion se dissolvent dans le HCl normal. Ces solutions chlorhydriques donnent toutes les réactions de l'ion cuivreux et non celles de l'ion cuivrique (Pascal).

Ainsi, la réaction de l'ion Cu^{++} sur les sulfhydryles et la formation des complexes cuivreux sont des réactions instantanées, ce qui paraît expliquer le blocage immédiat de l'oxydation par ces corps.

L'aneurine à la même concentration ne donne aucun précipité avec le $CuSO_4$ et ne modifie pas les réactions de celui-ci vis-à-vis des réactifs de l'ion cuivrique. Cependant, si l'on attaque préalablement le cuivre par l'acide ascorbique, le liquide se trouble progressivement, puis dépose un précipité jaunâtre amorphe de cuprothiamine. Cette dernière précipite beaucoup plus lentement que les complexes cuivreux des sulfhydryles. En effet, la cuprothiamine possède une cinétique de formation mesurable. En outre, l'aneurine n'est pas capable de réduire l'ion Cu^{++}. Le complexe se forme avec une lenteur relative après réduction de l'ion Cu^{++} par l'acide ascorbique. D'où une oxydation progressivement ralentie, suivie d'un blocage pratiquement complet.

En résumé, l'action inhibitrice des corps formant des complexes cuivreux dépend apparemment de leur pouvoir réducteur vis-à-vis de l'ion Cu^{++} et de la cinétique de formation de leurs complexes cuivreux.

MICROBIOLOGIE. — *Transmission du virus choriotrope au Poulet adulte.* Note de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. Robert Courrier.

Le virus isolé à partir de la môle hydatiforme et du chorio-épithéliome se laisse aisément cultiver sur embryon de poulet chez lequel il détermine des lésions spécifiques de la membrane chorio-allantoïde et amniotique.

Après adaptation à l'embryon de poulet, le virus devient transmissible au poulet adulte chez lequel il provoque invariablement la mort dans un délai variant de un mois et demi à quatre mois suivant l'âge de l'animal et la souche utilisée.

Nous avons inoculé, par voie intramusculaire, sous-cutanée et intraveineuse, 14 poulets âgés de 8 jours à 1 an avec du virus isolé de trois cas différents de môle hydatiforme, pratiquant sur les uns des greffes de membranes chorio-allantoïdes infectées et sur les autres des injections de filtrats acellulaires de ces mêmes membranes pratiquées sur filtre Chamberland L_2 ou Berkefeld N.

Tous ces animaux ont succombé avec des lésions qui ne diffèrent d'un animal à l'autre que par le degré d'intensité.

Les lésions macroscopiques les plus importantes se rencontrent sur le foie et le poumon sous la forme de nombreux nodules blancs ou verdâtres de la taille du grain de mil.

Au microscope, on constate d'abord que *dans le foie*, les nodules macroscopiques sont constitués par une prolifération locale et mal limitée du tissu réticulo-endothélial réalisant l'image d'une réticulose nodulaire. Au niveau des vaisseaux hépatiques, l'endothélium se transforme en une couronne d'énormes plasmodes multinucléés à cytoplasme basophile, qui

pénètrent profondément dans la lumière vasculaire. En outre, à la périphérie des vaisseaux et quelquefois en plein parenchyme, on trouve de larges plages d'une substance amorphe, éosinophile, d'aspect amyloïde.

Au niveau *du poumon*, on découvre que les nodules macroscopiques sont constitués par les mêmes éléments que ceux décrits dans le foie. Ces nodules se localisent souvent au voisinage des petites bronches, dont elles envahissent les parois et détruisent l'épithélium cylindrique et bourgeonnent profondément dans la lumière bronchique.

Afin de vérifier si le matériel inoculé était effectivement responsable des lésions observées, nous avons réinoculé des ultrafiltrats des lésions hépatiques à l'embryon de poulet. Dans tous les cas, nous avons pu constater que le virus choriotrope peut être réisolé à partir du foie des poulets morts et recultivé dans les mêmes conditions que celles qui servent à son isolement.

Enfin, nous avons réinoculé une nouvelle série de poulets avec les mêmes ultrafiltrats et nous avons pu constater que tous les animaux ont succombé, dans les mêmes délais et avec les mêmes lésions que celles précédemment décrites.

Conclusion. — Nous croyons pouvoir admettre, à la suite de ces expériences, que le virus de la môle hydatiforme et du chorio-épithéliome possède, du moins après adaptation à l'embryon de poulet, un pouvoir pathogène très prononcé pour le poulet adulte, chez lequel il détermine l'apparition de réticuloses et de réticulo-endothélioses malignes.

MICROBIOLOGIE. — *Propriétés inductrices des mutants virulents d'un phage tempéré.* Note (*) de MM. **François Jacob**, **Elie Wollman** et **Louis Siminovitch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les mutants virulents du bactériophage tempéré λ peuvent se reproduire dans les bactéries lysogènes K 12 (λ) grâce à leur pouvoir d'induire le développement du prophage. Une fraction importante des phages virulents inactivés par les rayons ultraviolets peut encore induire, être restaurée et donner lieu à recombinaison.

Divers mutants du bactériophage tempéré λ, produit par la souche lysogène *Escherichia coli* K 12 (λ), ont pu être isolés. Tandis que le type sauvage forme des plages troubles sur la source non lysogène K 12 S, certains mutants forment des plages claires : ils ne semblent pas permettre la formation de clones lysogènes artificiels. Certains de ces mutants clairs, actifs à la fois sur les souches non lysogène et lysogène, seront appelés « virulents » (*v*). Quand on infecte des bactéries sensibles par deux phages λ, différant par plus d'un caractère, on

(*) Séance du 19 janvier 1953.

peut, comme pour d'autres phages ([1]) obtenir des types recombinants. En particulier, si l'un des phages infectants possède le caractère v, celui-ci se retrouve dans une fraction des recombinants. Le caractère v se comporte donc, au point de vue de la recombinaison, comme les autres caractères de λ.

Les phages λv sont donc définis par leur aptitude à se reproduire dans les bactéries lysogènes K 12(λ), que la présence du prophage immunise contre les phages λ ne possédant pas le caractère $v(\lambda v^+)$. Nous avons tenté d'analyser cette différence entre λv et λv^+.

1° Les phages λv inactivés par les rayons ultraviolets (λv U. V.), contrairement aux phages λv^+, donnent lieu au phénomène de *restauration par infection multiple* ([2]).

2° Les phages λv U. V. forment un plus grand nombre de plages sur K 12(λ) que sur K 12 S (50 fois environ pour une dose d'ultraviolet laissant $2.10^{-3}\lambda v$ survivants). Il y a donc *restauration de* λv. Cette restauration a été observée exclusivement avec les bactéries perpétuant des prophages génétiquement voisins de λ.

3° Les bactéries K 12(λ) infectées par λv U. V (à raison d'une particule, inactivée ou non, pour plusieurs bactéries), puis étalées avant la lyse, forment un nombre plus élevé de plages sur K 12 S que sur K 12(λ). Certaines des plages sur K 12 S sont du type sauvage, d'autre de types recombinants. [Les plages « sauvages » sont en nombre supérieur à celles obtenues par étalement de bactéries témoins K 12(λ) non infectées].

Outre la restauration de λv U. V., il y a donc eu *induction*, par ce phage inactivé, du développement du prophage chez les bactéries lysogènes K 12(λ). Ce phénomène ne s'observe pas avec les phages λv^+.

Les phages λv non irradiés sont également inducteurs. L'examen de la production individuelle de bactéries K 12(λ) infectées par λv montre en effet que la moitié des bactéries productrices libère exclusivement λv, alors que l'autre moitié libère aussi quelques λ sauvages, et, dans quelques cas, des recombinants. (Dans une expérience de ce genre, la probabilité pour que l'une des bactéries examinées produise spontanément du phage est de l'ordre de 10^{-3}, donc négligeable.) Qu'une faible proportion seulement de bactéries K 12(λ) infectées par λv libère des λ sauvages s'explique par l'avantage des phages λv sur les phages λv^+ comme le montrent des expériences d'infection mixte.

Il semble que l'aptitude des phages λv à se développer chez les bactéries lysogènes K 12(λ) sont bien la conséquence de leur pouvoir inducteur.

4° Après infection simple de K 12(λ) par λv U. V., la plupart des bactéries productrices libèrent λv, seul ou mêlé aux autres types. Quelques bactéries cependant produisent, soit le type sauvage seul, soit le type sauvage et un

---

([1]) A. D. Hershey et R. Rotman, *Genetics*, 34, 1949, p. 44-71.

([2]) S. E. Luria et R. Dulbecco, *Genetics*, 34, 1949, p. 93-125.

recombinant, celui-ci pouvant même être en majorité ([3]). Par conséquent, après infection par certains phages λv U.V., non viables, mais encore inducteurs, la totalité des phages libérés par une seule bactérie peut être dépourvue du caractère v.

5° On peut, en fonction de la dose d'ultraviolet, mesurer la *survie du phage* λv (étalement direct sur K 12 S), et, après adsorption sur K 12(λ), la *survie de sa capacité inductrice* (étalement sur K 12 S), et la *survie du caractère* v [étalement sur K 12(λ)]. Ces propriétés sont inactivées à des taux différents, la capacité inductrice étant, des trois, la plus résistante. En d'autres termes, la fraction des phages λv U.V. encore inducteurs, mais qui ne transmettent plus le caractère v, augmente avec la dose d'ultraviolet.

En conclusion, la capacité du phage λv à être reproduit par les bactéries K 12(λ) semble bien être due à son pouvoir d'induire le développement du prophage. Une fraction importante de λv inactivé par irradiation peut encore induire, être restaurée, donner lieu à recombinaison. Chez le phage λv, la capacité inductrice est moins sensible à l'irradiation que l'aptitude à être restauré. Induction, restauration et recombinaison apparaissent ici comme trois phénomènes dont l'interaction est certaine, mais dont la succession et la subordination restent à préciser.

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Sur un nouvel agent de blastomycose chez le Chien.* Note de MM. **René Morquer, Édouard Puget** et **André Bazex**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons isolé d'une blastomycose pseudo-tumorale du Chien caractérisée par un granulome inflammatoire monomorphe, exclusivement macrophagique, une forme-levure (*Candida pseudotumoralis* n. sp.), tardivement productrice d'un faux mycélium, bourgeonnant des verticilles réguliers de blastospores, formant des chlamydospores faisant fermenter *saccharose*, glucose, maltose et galactose.

Les blastomycoses, imputables à des champignons à stade bourgeonnant, peuvent être classées ainsi :

1. *Blastomycoses « endomycosiques »*, dont les agents sont affines avec les *Endomyces* : 1° *Endomyces dermatidis* Moore cause une dermatite verruqueuse, parfois compliquée de lésions viscérales susceptibles de généralisation mortelle; 2° *Paracoccidioides brasiliensis* Almeida, dont les lésions cutanéo-muqueuses sont souvent suivies d'invasions ganglionnaires qui peuvent se généraliser; 3° *Histoplasma* Darling, dont *H. capsulatum* Darling cause une infestation du système réticulo-endothélial avec lésions domi-

---

([3]) La libération d'un seul type de phage recombinant a été également observée par Bertani (*Ann. Inst. Pasteur*, 1953, 84, p. 273), après infection d'une *Shigella* lysogène par un mutant « clair ».

nantes cutanéo-muqueuses de nature ulcéreuse; *H. farciminosum* Rivolta détermine la lymphangite épizootique des Équidés; *H. Mirandei* Dekester et Jeaume est l'agent de la dacryocystite de l'Ane.

2. *Blastomycoses d'origine « levuroïde »* à forme-levure prédominante, causées par : 1° *Torulopsis neoformans* (Sanfelice) Redaelli, dépourvu de pseudomycélium, formant une capsule volumineuse, déterminant une méningite, des lésions pulmonaires abcédées ou granulomateuses, enfin des ulcères; 2° *Candida* (*albicans*, *stellatoidea*, *truncata*, *tropicalis*, *pseudotropicalis*, *Krusei*, *parakrusei*, *guilliermondi*) producteurs de pseudomycélium; le premier, le plus fréquent, cause des lésions cutanéo-muqueuses, plus rarement pulmonaires ou généralisées. Ces lésions diffèrent cliniquement de la blastomycose *pseudo-tumorale* que nous signalons aujourd'hui dans le tissu conjonctif du Chien. Elle paraît provenir d'une infestation par une plaie interdigitale, se propageant d'abord par voie lymphatique, mais aussi par voie sanguine. Elle s'est manifestée par l'évolution, à distance du foyer initial, de nodules ou de masses tumorales du tissu conjonctif sous-cutané et pelvien, de l'os maxillaire, de l'atlas et de l'axis, du ligament sus-épineux cervico-dorso-lombaire, des canaux, follicules et ganglions lymphatiques, de la plèvre costale, du tissu sous-endocardique et sous-endaortique. Ces « métastases » ont entraîné l'amaigrissement de l'animal, une anémie grave, des modifications importantes de la formule leucocytaire et, finalement, la cachexie, malgré toutes les thérapeutiques antimycosiques entreprises.

Anatomie pathologique. — Une biopsie d'une masse pseudo-tumorale, prélevée au pli du grasset, la montrait farcie de grains blancs élastiques et fermes, très tenaces à la dissection. Ces grains étaient constitués par des alvéoles bourrés de levures et de chlamydospores et séparés les uns des autres par des bandes de tissu conjonctif scléreux. A la périphérie de chaque alvéole, adhérente à ses parois, se trouvait une rangée à peu près continue de cellules macrophagiques dont le protoplasma contenait parfois quelques levures.

Étude du parasite. — Son isolement aseptique a fourni des cultures crémeuses exclusivement levuroïdes. *Cet accommodat a résisté longtemps à la « filamentisation »*, simulant un *Torulopsis*, tandis que, sur les mêmes milieux, une forme-levure (morphologiquement semblable à la première), isolée de la gorge d'un homme convalescent d'une angine, s'identifiait au *Candida albicans* (Rob.) Berkhout, par les filaments et le bourgeonnement.

Après une longue série de passages du parasite du Chien sur des milieux à glucosanes et globulines (en anaérobiose) s'est manifestée une *aptitude tardive à former un pseudo-mycélium*, qui s'est *conservée en culture pure*. Sur ces filaments, ont bourgeonné des verticilles simples et réguliers de blastospores. La sédimentation dans les liquides nutritifs, les aptitudes

générales à la fermentation anaérobie et à l'assimilation des glucides apparentent cette levure au genre *Candida* Berkhout.

D'autre part, la constance du pouvoir fermentaire chez les Levures fait attribuer à cette propriété physiologique une importance prédominante, à l'échelon spécifique, tandis que la morphologie de la cellule-levure, beaucoup plus variable, constitue un caractère subordonné, parfois subsidiaire. Or, les diverses souches, monospermes, isolées par nous de la blastomycose du Chien, font fermenter rapidement et activement le glucose, le *saccharose*, le maltose, avec moins d'intensité le galactose (technique des Langeron et Guerra) (¹). Elles assimilent les mêmes glucides et, en outre, lentement le lactose, le xylose, l'inuline, plus médiocrement encore le glycogène et presque pas le raffinose. La fermentation du maltose et du saccharose différencie cet organisme de *C. truncata* Vanbreuseghem (²). La morphologie de son pseudo-mycélium et ses verticilles de blastospores l'éloignent du type stalagmoïde de *C. intermedia* (Cif. et Ash.) Langeron et Guerra ainsi que de *C. tropicalis* (Cast.) Berkhout qui forme des chaînes de blastospores et manque de chlamydospores. Notre champignon assimile faiblement l'éthanol à 3 %, synthétise du glycogène, mais l'assimile difficilement dans le milieu de culture, sans doute en raison de la tardive diffusion de la phosphorylase en dehors des cellules mourantes. Il ne produit d'amylose « starch compounds » *sensu* Aschner, Mager et Leibowitz (³) ni dans sa paroi, ni dans la solution nutritive. Il n'hydrolyse pas l'arbutoside, en l'absence de glucosidase β. Les sources d'azote assimilables par ce champignon sont les peptones, l'asparagine, l'urée (faiblement), le sulfate d'ammonium, mais il n'utilise pas les nitrates. Il se développe mal sur le lait écrémé, mais l'alcalinise par désamination, du 4ᵉ au 5ᵉ jour. Il ne semble pas saponifier la palmitine, ni l'oléine coexistant dans la « végétaline », mais les assimile très lentement. Il ne produit pas d'ascospores (milieu de Gorodkowa, etc.).

L'agent pathogène de la blastomycose du Chien est donc une Mycotoruloïdée anascosporée formant : 1° sur malt une forme-levure ovoïde à ovoïde-sphérique de $4,2\text{-}7,2 \times 5,8\text{-}8,2\text{-}(9)\ \mu$ qui se sédimente rapidement; 2° sur le filtrat de macération de pomme de terre, un pseudo-mycélium à axes fertiles simples, bourgeonnant des verticilles réguliers de blastospores du type *Mycotorula*, formant des chlamydospores; il fait fermenter le glucose, le saccharose, le maltose, le galactose, sans pouvoir assimiler les nitrates.

Nous proposons pour cette levure le nom de *C. pseudotumoralis* n. sp.

(¹) *Ann. de Paras.*, 10, 1932, p. 180.
(²) *Archives belges de Dermatologie*, 4, 1948.
(³) *Nature*, 156, 1945, p. 295.

THÉRAPEUTIQUE EXPÉRIMENTALE. — *Activité thérapeutique de l'isonicotinhydrazide* (INH) *dans la lèpre murine*. Note de MM. **Constantin Levaditi**, **Aron Vaisman** et M[me] **Henriette Chaigneau-Erhard**, présentée par M. Gaston Ramon.

L'isonicotinhydrazide (INH) se révèle thérapeutiquement efficiente dans la lèpre murine provoquée chez le Rat par l'inoculation du bacille de Stefansky. C'est ce qui ressort des essais faisant l'objet de la présente Note [1], [2].

Technique. — Des rats blancs sont contaminés par inoculation, dans la musculature de la cuisse gauche, d'une émulsion de lépromes et de ganglions lymphatiques provenant d'un rat préalablement infecté et contenant de très nombreux bacilles acidorésistants. Cinq d'entre eux servent de témoins non traités, tandis que dix autres reçoivent quotidiennement 25 mg d'INH par kilogramme (total par sujet : 356 mg) en solution dans l'eau physiologique. Tous ces animaux, sauf un (n° 1927, mort le 81[e] jour), ont survécu et ont été sacrifiés le 127[e] jour. Examen des altérations macro- et microscopiques de la zone musculaire du point d'injection, des ganglions lymphatiques correspondants, des organes (poumon, foie, rate et rein) et évaluation du taux bacillaire de ces tissus. Le tableau ci-après résume nos constatations.

Résultats. — 1. Un gain de poids, allant de 14 à 75 g, a été constaté chez tous les animaux survivants.

2. *Lésions lépreuses*. — *a. Rats témoins*. — Chez les sujets témoins non traités, des altérations lépreuses (d'un diamètre atteignant, sur coupes en paraffine, 10 × 12 mm) ont été constatées au niveau du chancre d'inoculation; elles offraient l'aspect de foyers inflammatoires particulièrement riches en bacilles de Stefansky. D'autre part, les ganglions lymphatiques correspondants étaient le siège de modifications histologiques lépreuses (syncytiums plus ou moins volumineux de monocytes bacillifères). Quant aux organes, ils étaient exempts de toute lésion et totalement abacillaires. *En résumé, présence d'une infection lépreuse locale intense, mais nulle dissémination du processus dans les divers tissus.*

b. Rats traités. — Aucun des sujets traités n'a présenté de lésions bacillifères au point d'inoculation. Cependant, chez l'un d'eux (n° 1923), on a

---

(1) Une Note sur le même sujet vient d'être présentée par MM. Chaussinand, Vietts et Krug à la séance du 6 novembre 1952 de la Société française de Microbiologie (*Ann. Inst. Pasteur*, 84, 1953, sous presse).

(2) *Cf.* en ce qui concerne le traitement de la lèpre murine par le G. 469 : C. Levaditi, A. Girard, A. Ray et H. Chaigneau-Erhard, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 113.

N°	Variation de poids (g).	Lésions macroscopiques. ↓ (*). Lépromes.	Dimensions (mm).	Ganglions. Lépromes.	Dimensions (mm).	Poumon.	Foie.	Rate.	Rein.	Lésions microscopiques et bacilles. ↓ Lésions.	Dimensions (mm).	Bacilles.	Ganglions. Lésions.	Dimensions (mm).	Bacilles.	Poumon. Lésions.	Bacilles.	Foie, Rate et Rein. Lésions.	Bacilles.
										Rats témoins.									
1930...	+38	+++	7 × 9	–	> (**)	0	0	>	0	+++	7 × 9	∞	–	–	–	0	0	0	0
1931...	+50	++++	5 × 8	++	6 × 4	0	0	>	0	++++	5 × 8	∞	++++	6 × 4	++++	0	0	0	0
1932...	+60	++++	9 × 7	+	5 × 2	0	0	>	0	++++	9 × 7	∞	++	5 × 2	+	0	0	0	0
1933...	+65	++++	10 × 12	++	>	0	0	>	0	++++	10 × 12	∞	+++	>	++++	0	0	0	0
1934...	+45	++++	10 × 8	++	4 × 3	0	0	>	0	++++	10 × 8	∞	++++	4 × 3	++	0	0	0	0
										Rats traités.									
1920...	+25	0	0	0	4 × 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1921...	+30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1922...	+40	0	0	0	2 × 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1923...	+14	+	0	0	4 × 1	0	0	0	0	+	0	+	0	5 × 1	0	0	0	0	0
1924...	+30	0	0	0	5 × 2,5	0	0	0	0	0	0	0	0	5 × 2,5	0	0	0	0	0
1925...	+35	0	0	0	5 × 2	0	0	0	0	0	0	0	0	5 × 2	0	0	0	0	0
1926...	+45	0	0	0	4 × 2	0	0	0	0	0	0	0	0	4 × 2	0	0	0	0	0
1927...	+31	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0
1928...	+25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1929...	+75	0	0	0	5 × 3	0	0	0	0	0	0	0	0	5 × 3	0	0	0	0	0

(*) ↓ = Point d'injection.

(**) > = Augmentation du diamètre macroscopique.

constaté des foyers discrets d'infiltration du tissu conjonctif intermusculaire par des lymphocytes et de volumineux monocytes à cytoplasme vacuolaire, contenant des bacilles acidorésistants. Par ailleurs, les glandes lymphogènes satellites (dont le diamètre sur coupes oscillait entre 4×2 et 5×3 mm), ainsi que l'ensemble des organes examinés n'offraient pas la moindre trace de modifications pathologiques ou de bacilles de Stefansky.

Conclusions. — *L'isonicotinhydrazide* (INH), *administrée quotidiennement au Rat blanc, en injection sous-cutanée, à la dose de* 25 mg/kg, *supprime radicalement l'infection provoquée par l'inoculation de bacilles de Stefansky. L'absence de toute lésion bacillifère chez les animaux traités contraste avec la présence, chez les sujets témoins, de manifestations spécifiques à teneur bacillaire élevée, manifestations localisées au niveau du point d'inoculation intramusculaire, ainsi que dans les glandes lymphogènes satellites. Chez les rats traités, comme chez ceux n'ayant pas subi la cure par l'*INH, *nulle généralisation de l'infection dans les organes (poumon, rate, foie et rein) n'a été relevée.*

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1953.

Conseil international des Unions scientifiques. Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre. *Comptes rendus des séances de la neuvième conférence réunie à Bruxelles du* 20 *août au* 1er *septembre* 1951, rédigés par Jean-Pierre Rothé. Publié avec le concours financier de l'UNESCO. Strasbourg. Muh-Le Roux, 1952 ; 1 vol. 24 cm.

L'Université Laval 1852-1952. Laval, Les Presses universitaires, 1952; 1 vol. 30,5 cm.

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *La mécanique rationnelle dans un espace à quatre dimensions et ses applications,* par Jean Loiseau. Préface de R. Thiry. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1952; 1 vol. 27 cm.

Chimie générale. Vol. III. *L'individu physico-chimique*. Vol. IV. *Application de la théorie des ions. Systèmes dispersés*, par Paul Pascal. Paris, Masson, 1952; 1 vol. 25,5 cm.

Les grands naturalistes français. Buffon, par Léon Bertin, Franck Bourdier, Ed. Dechambre, Yves François, E. Genet-Varcin, Georges Heilbrun, Roger Heim, Jean Pelseneer, Jean Piveteau. Paris, Publications françaises, 1952; 1 vol. 24 cm.

Sur la prolongation du réseau gravimétrique nord-africain au Sahara français. Essai d'interprétation structurale, par Jean Lagrula. Extrait des *Travaux de l'Institut de recherches sahariennes*. T. VIII, 1952. Alger, Imprimerie Albert, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Sciences d'aujourd'hui. Les frontières de l'Océan, par Jacques Bourcart. Paris, Éditions Albin Michel, 1952; 1 vol. 19 cm (présenté par M. D. Cot).

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XLI. *Évolution et philogénie chez les végétaux*. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1952; 1 vol. 25,5 cm.

Beiträge zur Zellulartherapie. Festschrift zum 70. Geburtstag von Dr. Med. Paul Niehans. La Tour de Peilz, 1952; 1 vol. 23 cm.

Osservatorio geofisico. Trieste. Nuova serie, n° 24. *In memoria di Francesco Vercelli*, par Carlo Morelli. Trieste, 1952; 1 feuillet 29,5 cm.

Sur la météorologie de l'île Amsterdam et du Sud-Ouest de l'Océan indien, par Treussart. 1 mémoire dactylographié, 27 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Circulaire d'information* et *Annexe*, par Pierre Fleury. 2 feuillets 27 cm.

Association d'océanographie physique. Union géodésique et géophysique internationale. Procès-verbaux n° 5, 1952. *Symposium : Exploring the Ocean Floor*. General Assembly at Brussels, august 1951. Published with financial assistance from UNESCO. Bergen, Geofysik Institutt, 1952; 1 fasc. 24,5 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Comptes rendus n° 10 *ter* (Association internationale de séismologie et de physique de l'intérieur de la Terre). *Comptes rendus des séances tenues à Bruxelles du 16 au 29 août 1951*, rédigés par Jean Goguel. Extrait des *Annales de géophysique*, 1952. T. VIII, n° 1. Paris, 1952; 1 fasc. 28 cm.

Tables de constantes et données numériques. 5. Constantes sélectionnées. *Atlas des longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'émission et d'absorption des molécules diatomiques*, établi par R.-F. Barrow, A. D. Caunt, A.-R. Downie, R. Herman, E. Huldt, A. McKellar, E. Miescher, B. Rosen et K. Wieland. Rédaction générale : B. Rosen. Paris, Hermann et Cie, 1952; 1 vol. 27 cm.

(*A suivre*.)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 FÉVRIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Georges Kurepa**, Professeur à l'Université et Membre correspondant de l'Académie yougoslave des Sciences et des Beaux-Arts de Zagreb, qui assiste à la séance.

Notice nécrologique sur M. Justin Jolly,
par M. **Auguste Chevalier**.

Mes chers Confrères,

Il y a huit jours, un message nous apprenait que notre ami, M. **Justin Jolly**, que nous avions vu fidèle à nos réunions, il y a à peine quelques semaines, venait de succomber à un mal qui le minait depuis un certain temps.

Il avait su gagner ici de chaudes sympathies par sa cordialité, son désintéressement, sa haute qualité scientifique pour tous les problèmes de biologie et par son attitude quand survenaient parfois dans nos discussions de petits différends : il montrait toujours sa compétence avec une aimable courtoisie. Les années n'avaient pas tiédi son enthousiasme pour la recherche scientifique.

M. Justin Jolly naquit à Melun le 6 août 1870. Il appartenait à une vieille famille de cultivateurs champenois dont sont sortis quelques magistrats et de célèbres médecins. Récemment encore, il passait ses vacances à La Chaussée-sur-Marne, au confluent de la Marne et d'un petit ruisseau : le Fion, dans une vieille maison construite par son arrière grand-père, le Docteur Paul Jolly, qui fut Membre de l'Académie de Médecine. Il y existait un grand jardin où Jolly venait souvent se reposer et méditer.

Son grand-père, Jules Jolly, était vice-président du Tribunal de la Seine; son père, Paul Jolly, était juge d'instruction au même tribunal.

C'étaient, nous dit un de ses biographes « deux types de magistrats intègres de la vieille époque ».

Venu à Paris, Jolly fut élève à Bossuet, puis à Louis-le-Grand. Mais ce fut dans la maison familiale où il allait chaque année en vacances qu'il eut ses premières émotions de naturaliste.

« Je dois, a-t-il écrit, le meilleur de moi-même au foyer délicieux de mes parents, à ces vacances heureuses éloignées de l'agitation, à ce jardin familial qui a été le témoin de mes premières admirations d'enfant et de mes premières découvertes, dans lequel mon cerveau s'est formé et où j'ai puisé le goût de l'observation et de la réflexion critique. »

A sa sortie du Lycée où il n'avait pas été brillant élève, c'est lui-même qui l'avoue, il eut un moment d'hésitation sur la carrière qu'il allait embrasser. Ses goûts l'attiraient vers les sciences naturelles, la morphologie des animaux, leurs caractères physiologiques. Bien plus tard, lors de son Jubilé, en 1942, le Professeur C. Pérez lui disait : « Vous êtes un vrai naturaliste. C'est là un don de naissance qui ne s'acquiert pas par métier. Je sais que dès l'enfance votre curiosité vous conduisait souvent au Muséum national d'Histoire naturelle et qu'après une première attirance vers les gemmes minérales, votre choix se fixa vite sur la galerie d'anatomie comparée. Pendant les vacances, vous avez voulu avoir, à la campagne, votre petit laboratoire personnel et vous vous êtes instruit par vous-même en regardant vivre les animaux ». C'est dans ce petit laboratoire sans doute qu'il observa de près pour la première fois des tritons, des grenouilles, des chauves-souris.

Mais on le persuada, au moment où il cherchait sa voie, qu'il lui était nécessaire aussi de faire des études médicales, puisqu'il était attiré vers la physiologie et la cytologie. « La pathologie, a écrit M. Charles Achard, n'est pas la moindre branche de la biologie, ni la moins fertile en conséquences. »

Justin Jolly, au début de sa carrière, s'embarqua donc dans la médecine. C'était d'ailleurs une tradition de famille. Il fut interne des Hôpitaux et fut l'élève de maîtres illustres : Farabeuf, Potain, Chauffard, Pierre Marie, Dieulafoy. Il fut longtemps le chef de laboratoire de ce dernier. Malgré le mérite de ces hommes éminents, aucun ne sut le retenir dans la voie médicale. Il abondonna une carrière de praticien qui s'annonçait très brillante pour le rude métier de chercheur. C'est au Collège de France qu'il se rendit, en 1891, il travailla assidûment dans les laboratoires de Ranvier et de Malassez. Ces deux hommes avaient vécu dans l'intimité de Claude Bernard; par eux, Jolly profita de l'héritage scientifique du grand physiologiste. « Je dois à Ranvier la tendance physiologique de la plupart de mes travaux, dit-il, et je dois à Malassez l'objet qui a été le point de départ de toutes mes recherches : le sang ».

Jolly nous expliqua un jour que c'est surtout Malassez, près duquel il vécut pendant seize années, qui l'impressionna. Il avait les qualités du technicien, l'exactitude du bon observateur. Jolly, toujours modeste, oublie de nous dire qu'il avait lui-même ces belles qualités. A partir de 1897, il publia tous les ans des travaux remarquables d'histophysiologie, d'hématologie, d'embryologie, travaux sur lesquels je reviendrai dans un instant.

Il fut tout d'abord attaché à l'École pratique des Hautes Études, mais sa renommée scientifique devint telle que l'on créa pour lui, en 1925, au Collège de France, une chaire d'Histophysiologie qu'il a occupée et illustrée jusqu'à sa mise à la retraite en 1940.

Le 20 juin 1942, en pleine guerre, ses collègues et ses amis fêtèrent son Jubilé scientifique. A la suite des discours qui lui étaient dédiés, il prononça une allocution pleine de courage et de confiance, avec une conclusion que nous ferions bien de méditer encore à l'heure actuelle et de donner comme exemple à la jeunesse des laboratoires.

« Dans les heures douloureuses que nous traversons, dit-il, chacun de nous se demande avec angoisse ce que notre pays sera demain. Il sera un peu ce que nous aurons voulu, car c'est dans notre effort personnel que nous trouverons l'espérance. C'est notre travail qui montrera que nous sommes dignes de vivre et que nous avons encore la possibilité de durer. C'est dans l'accomplissement le plus parfait de notre tâche que nous pourrons trouver l'espoir de notre relèvement, car la vie éternelle se conquiert; elle est déjà contenue dans la vie de tous les jours. Exaltons le travail et l'effort. La maison a été détruite ! Reconstruisons la plus saine, plus aérée. Le jardin a été ravagé ! Refaisons le, et plus beau. Ainsi nous aurons complètement rempli notre tâche. »

Les travaux de Justin Jolly ont porté sur presque toutes les branches de la Biologie générale. Dès son entrée au Collège de France, il y a plus de soixante ans, Malassez l'orientait vers l'étude difficile et controversée du sang. Ce fut le point de départ d'une longue série de recherches, fertiles en intéressantes découvertes. On sait que les globules rouges des Mammifères sont dépourvus de noyau; cette particularité énigmatique a longtemps déconcerté les histologistes jusqu'au jour où l'on a su qu'ils ont, à l'état jeune, un noyau; celui-ci dégénère ensuite par des processus compliqués élucidés par Jolly : le globule rouge adulte est bien une cellule, mais une cellule très spécialisée où la perte du noyau est un caractère de sénilité.

Les embryons de Mammifères ont, au contraire, comme tous les autres vertébrés, des globules rouges nucléés, cellules complètes, susceptibles éventuellement de se diviser même dans le sang circulant. Jolly a montré qu'en nourrissant abondamment des Tritons amaigris et anémiés par un long jeûne, on déclenche chez eux une abondante régénération de cellules

sanguines qui prolifèrent dans le sang périphérique : matériel de choix permettant de voir, à l'état vivant, les chromosomes, de suivre par continuité dans une même cellule vivante les étapes de la caryocinèse, d'en noter chronologiquement les diverses phases. Jolly observa aussi un fait d'importance majeure : la multiplication par mitose des jeunes cellules sanguines peut être suivie *in vitro* pendant des semaines. C'était un premier pas décisif vers la culture des cellules animales, et c'était en 1903! Lorsque la technique fut assez perfectionnée, le savant et adroit biologiste réalisa, avec M. Commandon, puis avec M. de Fonbrune, un film sensationnel qui révéla aussi des nouveautés imprévues : la projection, en vitesse accélérée, montrait le brassage cytoplasmique qui accompagne la mitose et les mouvements de pulsation qui écartent et rapprochent alternativement les deux cellules filles avant qu'un dernier effort achève de les séparer.

Un autre chapitre, non moins important de l'histoire du sang, est l'étude de diverses catégories de globules blancs et des organes dits lymphoïdes où naissent ces globules. Ces organes posent des problèmes difficiles. Il faut, pour s'y reconnaître, autant de patience, de sagacité que de sens de l'observation méticuleuse.

Jolly approfondit ces problèmes, observant tour à tour les ganglions lymphatiques des Oiseaux, les cœurs lymphatiques des Batraciens, puis la rate des Mammifères et des Oiseaux.

Entre temps, notre savant s'était attelé à un problème histologique peut-être plus difficile encore, celui d'organes comme le thymus ou la bourse de Fabricius dont la régénération et le rôle étaient tout à fait énigmatiques. Sur le rôle de ces organes lympho-épithéliaux, Jolly apporte aussi des observations éclatantes.

Pendant plus de vingt années de travail acharné sur le sang et tout ce qui s'y rapporte dans le fonctionnement de l'organisme des Vertébrés, Jolly avait acquis en ces matières une compétence inégalable. En 1923, il publia un Ouvrage considérable : *Traité technique d'Hématologie*, volume de 1130 pages, avec plus de 700 figures originales. Ce travail splendide n'a guère vieilli; il est, par plusieurs de ses chapitres, une série de véritables Mémoires originaux.

Les travaux de Jolly ne se sont pas arrêtés là. Lors de son Jubilé, en 1942, notre Secrétaire perpétuel, M. Courrier, explora toutes les étapes des recherches de la deuxième partie de la vie de Jolly.

Les organes lymphoïdes et lympho-épithéliaux sont le point de départ de ses importantes recherches sur la radio-sensibilité cellulaire; l'étude des ébauches sanguines l'amène à l'embryologie des Mammifères. Il apporte quantité de faits intéressants sur la formation de différentes parties de l'embryon. La connaissance parfaite de cet objet d'étude lui permet enfin de tenter avec succès la culture *in vitro* des œufs de Mammifères. Cultivant

en milieu liquide l'œuf de Cobaye et du Rat, il peut observer au microscope toutes les premières phases du développement. Il assiste, sur le vivant et dans un flacon, à la formation du cœur, à l'apparition de ses premiers battements, à la mise en route de la circulation sanguine. C'est un spectacle inoubliable qui laisse au biologiste ému une profonde impression.

Ces résultats sur la culture des œufs de Mammifères ouvrirent la voie à un grand nombre de recherches importantes.

En 1926, Justin Jolly avait succédé à Auguste Pettit comme Secrétaire général de la Société de Biologie dont il a continué à s'occuper avec un dévouement absolu et avec un soin jaloux. Il la fit briller d'un vif éclat et multiplia ses filiales à travers le monde. Il a assumé la tâche de publier ses *Comptes rendus* avec les communications faites à chaque séance. Ce ne fut pas une mince besogne car, à une certaine époque, l'ensemble annuel comprenait environ 5 000 pages. Jolly eut la joie d'organiser les fêtes du centenaire de cette Société en 1948.

En 1947, il devint Président de l'Académie de Médecine, dont il était Membre depuis 1928. Pendant et après la seconde guerre mondiale, il put encore mettre au point et publier ses recherches sur la formation du système vasculaire chez l'embryon, ses dernières recherches sur le système lymphatique enfin, ses travaux sur la régénération de l'œil des Batraciens (1950). En 1950, il avait rédigé lui-même une Note manuscrite de renseignements biographiques, longue de deux pages seulement. Elle se terminait par les lignes suivantes que je tiens à citer : « Ce serait une erreur de me considérer, ainsi qu'on l'a fait trop souvent dans le milieu médical, comme exclusivement un hématologiste, cela me contrarie d'autant plus que les hématologistes savent, en général, bien peu d'histologie. Je suis un histologiste, un embryologiste. Le sang n'a été qu'un des objets de mes recherches. C'est l'histologie, l'histologie expérimentale, l'histogenèse, la morphologie expérimentale, l'embryologie expérimentale qui ont été l'axe et le but de mes travaux. »

J'ai la conviction que notre éminent confrère a voulu nous dire qu'il ne s'était pas seulement attaché à l'étude des grands sujets concernant la médecine, mais qu'il avait voulu surtout approfondir des problèmes de science pure et jeter de nouveaux éclaircissements sur les phénomènes mystérieux de la vie. « Édifier quelque chose de nouveau en Biologie, c'est vraiment vivre » dit-il en terminant. Chercher des faits nouveaux, étudier des phénomènes encore inexpliqués pouvant nous faire comprendre la Vie, ce fut le but de toutes ses recherches, harmonieusement enchaînées.

En terminant, qu'il me soit permis d'adresser aux membres de la famille de M. Jolly, à ses neveux et petits neveux, nos condoléances émues et de leur dire la part que nous prenons à leur deuil.

TOPOLOGIE. — *Le problème de Souslin.* Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Dans sa Note du 2 février 1953, contenant la solution du problème de Souslin généralisé par D. Kurepa, l'auteur montrait comment la totalité des suites bien ordonnées d'entiers positifs se réduisait, pour leur application à la question posée, à une collection dénombrable de suites dénombrables. Il indique, cette fois, la formation progressive de cette famille par une suite dénombrable d'opérations.

Ma dernière Note [1] où je résous le problème de Souslin, et son extension par M. D. Kurepa, ne m'a pas permis, dans sa brièveté forcée, d'en exposer certains détails importants.

Je désigne par $\Sigma_\alpha=(n_1, n_2, \ldots, n_\beta, \ldots)$ $(\beta<\alpha)$ une suite d'entiers positifs du type de $S(\alpha, O)$, segment de α dans la suite cantorienne (O) des ordinaux. Ces suites, dès $\alpha=\omega$, sont en infinité non dénombrable. Dans la Note rappelée, j'envisage toutes les suite Σ_α de type illimité et, par des considérations *a posteriori*, je réduis leur ensemble à une collection dénombrable; les α sont bornés par un nombre $\nu<\Omega$.

Il est naturel de vouloir effectuer cette réduction par des opérations dénombrables (et même en chaîne bien ordonnée), en sorte que les suites Σ_α conservées se constituent progressivement. Le nombre ν ne peut pas être assigné *a priori*, mais, comme dans tous les cas analogues, il dépend de la suite, extrêmement indéterminée, des opérations. Je renvoie aux notations de la Note précédente et j'en ajoute de nouvelles.

Φ_α sera la famille des suites Σ_α du même rang α, pour lesquelles la section $s(\Sigma_\alpha)$ de F existe. Φ_α est dénombrable.

Si Σ_α est dans Φ_α, les suites $(\Sigma_\alpha, n_\alpha)$ pour tout n_α entier fini sont les suites $\Sigma_{\alpha+1}$ formant la famille $\Phi_{\alpha+1}$. Tout le problème est d'obtenir Φ_α pour α de seconde espèce, connaissant toutes les Φ_β pour $\beta<\alpha$.

F renferme les ensembles

$$S_\alpha=\sum s(\Sigma_\alpha),\qquad \Delta_\alpha=\sum \Delta(\Sigma_\alpha),\qquad V_\alpha=\sum V(\Sigma_\alpha),$$

les sommations étant toujours étendues aux Σ_α telles que la section $s(\Sigma_\alpha)$ existe. Donc

$$S_\alpha=\Delta_\alpha+V_\alpha+S_{\alpha+1},$$

les trois ensembles du second membre étant disjoints. Tout point c de V_α, s'il est dans $V(\Sigma_\alpha)$, est bilatéralement limite de $\Delta(\Sigma_\alpha)$, donc de Δ_α. Pour $\gamma>\alpha$, Δ_γ et V_γ sont dans $S_{\alpha+1}$. Tous les ensembles Δ_α, V_α, pour toutes les valeurs de α, sont disjoints les uns des autres.

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 435.

Posons

$$D'_\alpha = \sum_{\beta<\alpha} \Delta_\beta, \qquad V'_\alpha = \sum_{\beta<\alpha} V_\beta, \qquad S'_\alpha = \prod_{\beta<\alpha} S_\beta.$$

Si α est de première espèce, $S'_\alpha = S_{\alpha-1}$.

Si α est de seconde espèce, les suites Σ_α telles que toute suite Σ_β commençant l'une d'elles ($\beta < \alpha$) est dans Φ_β, *sont* a priori *en infinité continue* (certainement pour $\alpha = \omega$ ou α de seconde espèce isolé). La détermination des Σ_α de Φ_α, donc de celles des Σ_α pour lesquelles $s(\Sigma_\alpha)$ existe, s'opère grâce à cette propriété qui évite l'examen d'une infinité continue de suites Σ_α :

Si α est de seconde espèce, les sections $s(\Sigma_\alpha)$ composant S_α sont les sections majeures σ de F disjointes de l'ensemble dénombrable D'_α.

La suite Σ_α pour laquelle $s(\Sigma_\alpha) = \sigma$, réunit les suites Σ_β (croissantes avec β) telles que σ soit l'ensemble commun aux $s(\Sigma_\beta)$.

Si α est de seconde espèce et vaut $\omega \times \theta$, posons

$$S'_\alpha - S_\alpha = W_\theta \qquad \text{et} \qquad W'_\theta = \sum_{\lambda \leq \theta} W_\lambda.$$

$S'_\alpha - S_\alpha = W_\theta$ est l'ensemble des points de F qui, sans être limites d'aucun D'_β pour $\beta < \alpha$, sont bilatéralement limites de D'_α.

Si $\omega \times \theta \leq \alpha < \omega \times (\theta + 1)$:

$$F = D'_\alpha + V'_\alpha + W'_\theta + S_\alpha.$$

$V'_\alpha + W'_\theta$ est l'ensemble des points de F bilatéralement limites de l'ensemble dénombrable D'_α.

Pour $\alpha = \nu = \omega \times \varkappa$, S_ν disparaît et, avec $D' = D$, $V'_\nu + W'_\varkappa = V$, on aboutit à la décomposition $F = D + V$ obtenue dans notre Note précédente.

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action singulière de diverses substances à fonction alcool sur la pyridination du rhodium-*III *hexachlorure de sodium.* Note de M. **Marcel Delépine**.

En présence d'alcool, la pyridine transforme très rapidement le rhodium-III hexachlorure de sodium en chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné. De nombreuses substances à fonctions alcool jouent ce rôle inattendu.

La pyridine, agissant sur le rhodium-III hexachlorure de sodium $RhCl_6Na_3$, en solution aqueuse, engendre selon les conditions, les principaux produits suivants : les rhodium-III dipyridinotétrachlorures *cis* et *trans* $[RhPy_2Cl_4]PyH$, le trichlorure de rhodium tripyridiné $RhPy_3Cl_3$ et le chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné $Cl[RhCl_2Py_4]$; chacune des conditions de réaction ne conduit d'ailleurs qu'à des mélanges [1].

(1) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.* (4e série), 45, 1929, p. 235.

En particulier, si l'on dissout 3 g de $RhCl_6Na_3 + 12OH_2$ (0,005 mol) avec 2,4 g de pyridine (0,03 mol) dans 12 cm^3 d'eau, on voit après plusieurs heures à froid se déposer une couche noire, gluante, qui se transforme en une dizaine de jours en une masse granuleuse jaune sale; la liqueur surnageante, jaune orangé, donne après acidulation un mélange de rhodium dipyridinotétrachlorures de pyridine *cis* et *trans* peu solubles; la poudre est un mélange de ces deux sels avec une substance rosée insoluble dans l'ammoniaque, etc.

Si l'on opère à chaud au bain-marie, on retrouve au début la masse foncée, visqueuse; elle se résout en une demi-heure en cristaux qui sont un mélange de trichlorure tripyridiné et de produits de transformation des dipyridinotétrachlorures, tandis que le liquide surnageant contient du chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné.

En raison de la formation de cette masse visqueuse, je me demandai si une addition préalable d'alcool ne l'empêcherait pas. A mon extrême surprise, non seulement cette sorte de goudron n'apparut pas, mais en quelques instants à froid il y eut passage de la couleur rouge intense de la solution de chlororhodite au jaune, puis, avec échauffement sensible, une cristallisation presque immédiate et abondante de chlorure de rhodium dichlorotétrapyridiné (sel jaune clair). A l'alcool éthylique utilisé dans cette première expérience fut substitué de l'alcool méthylique : même résultat. D'où de multiples expériences avec d'autres alcools, des glycols, des polyols, des aldoses et des cétoses des plus variés dont la plupart ont abouti à la même imprévisible et inexplicable constatation. La présente Note a pour seul but de montrer l'étendue de ce phénomène.

Voici quelques observations avec l'alcool méthylique. Si à 2 cm^3 de solution aqueuse de $RhCl_6Na_3 + 12OH_2$ (P. M. 600) à 25 % en volume, soit 0,50 g de sel, contenant 0,4 cm^3 de pyridine, c'est-à-dire 6 mol. de cette dernière pour une de rhodosel, on ajoute des doses variées d'alcool méthylique, on observe successivement un léger trouble et passage à l'orangé, cristallisation, avec les modalités suivantes, qui ne sont qu'approximatives.

Alcool (cm^3).....	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005
Trouble.........	Très rapide	2 mn	4 mn	10 mn	—	—
Cristallisation....	Presque imméd.	3	5	17	50 mn	—
Fin approxim.....	2 min	4	6	$>$1 h	Dépôts bruns.	

La rapidité de la transformation dépend réellement de la dose d'alcool; avec les faibles doses la réaction se rapproche beaucoup du cas où il n'y a pas d'alcool. En raison du poids moléculaire élevé du rhodosel par rapport à celui du méthanol, il y a tout de même une proportion moléculaire sensible de ce dernier; ainsi, avec 0,10 cm^3, on a 3 mol d'alcool pour une de complexe rhodié. On ne serait donc pas autorisé à dire qu'il n'en faut que des traces, mais cela n'enlève rien au caractère imprévu de la réaction. Il a été vérifié qu'il se

formait ici en quantité prédominante le chlorure $Cl[RhCl_2Py_4]$ à côté d'un peu de $RhPy_3Cl_3$.

Avec l'alcool éthylique, mêmes observations; il semble toutefois que la réaction soit un peu plus rapide. On a noté, par exemple, avec 0,05 cm³ l'apparition de cristaux en 1 à 2 minutes et avec 0,01 cm³ en moins de 15 minutes (la dilution de l'alcool est alors de 1/300 en poids).

La suite de ce travail va être condensée dans les observations suivantes : le nombre entre parenthèses indique en minutes le temps écoulé avant l'apparition des cristaux, avec l'emploi d'une quantité d'alcool notée après le nom de celui-ci, toujours pour 2 cm³ de solution rhodiée et 0,4 cm³ de pyridine.

Alcool propyl. *n*	4 gouttes	(2)	Alcool butyl. *n*	2 gouttes	(2)
« isopropyl	1 cm³	(15)	« isobutyl	0,05 cm³	(5)
« allylique	1	(1)	« butyl. sec.	0,05	(13)
« amyl. inact.	0,5	(6)	« butyl. tert.	0,7	dépôt noir
« « actif	0,5	(5)	« Cyclohexanol	0,05	(5)
« benzylique	0,025	(15)			

On notera avec les alcools butyliques que les primaires réagissent plus vite que le secondaire; le tertiaire ne donne que la masse noire de la réaction purement aqueuse. Même comparaison entre les deux alcools propyliques.

Voici maintenant les effets de quelques polyols.

Glycol ordinaire	0,05 cm³	(15)	Dulcite	0,05 g	(5)
Monochlorhydrine	0,1	(?)	Sorbite	0,5	(15)
Diéthylène-glycol	0,1	(10)	Quercite	0,05	(8)
Propylène-Glycol-1.2	0,05	(15)	Québrachite	0,05	(le lendemain)
Butane diol-1.3	0,1	(3)	Inosite	0,05	(dépôt brun)
Diéthyl-2.2 propane-diol-1.3	0,05	(20)	Lactosite	0,20	(35)
Glycérine	2 gouttes	(10)	Lactosite	0,40	(25)
Érythrite	0,05 g	(12)	Pinane-glycol	0,05	(24 heures)
Pentaérythrite	0,05	(12 heures)	Terpine	0,05	(dépôt brun)
Rhodéite	0,5	(15)	Salicine	0,05	(35)
Mannite	0,05	(5)			

Voici les effets de divers aldoses ou cétoses employés à la dose de 0,05 g pour 2 cm³ de solution rhodique et 0,4 cm³ de pyridine.

Rhodéose	(10 mn)	Glucose	(15 mn)	Sorbose	(3 mn)
Rhamnose	(6)	Galactose	(10)	Lactose	(15)
Xylose	(5)	Mannose	(6)	Tréhalose	(1,30 h)
Arabinose	(8)	Lévulose	(4)	Maltose	(le lendemain)

Parmi ces composés, le lévulose et le sorbose provoquent une réaction remarquablement rapide. Après 4 ou 5 mn, le tout est pris en masse; il ne se forme que des traces de composé insoluble; la recristallisation de la substance essorée fournit le chlorure pur $Cl[RhCl_2Py_4]$, $6OH_2$ déjà décrit (1).

Quelques essais avec 0,10 g de lévulose, permettent de constater que la cristallisation est plus tardive si l'on dilue la solution de rhodosel; par exemple, au lieu de la voir débuter après 4 mn environ avec la solution à 0,50 g en 2 cm^3 (vol. total), il faut 26 mn si l'on a ajouté 2 cm^3 d'eau et 40, si l'on en a ajouté 4. La réaction finie, la masse cristalline est toujours compacte. On pourrait, sans doute, multiplier les exemples.

Diverses autres substances à fonction alcoolique : chloralose, méthylglucosides α et β, amidon soluble, saccharose, amygdaline, β-glycérophosphate de Na, galactonate de Na, tartrate de NH_4, ne donnent rien après 5 heures ou bien laissent se produire le dépôt brun, visqueux. Le phénol et la résorcine provoquent un trouble instantané, puis un dépôt huileux.

On a essayé aussi l'éther, le paraldéhyde, le dioxane, l'acétone; il s'est formé d'abord le dépôt visqueux observé avec l'eau seule. A la longue, avec beaucoup d'acétone, il se forme surtout du chlorure tripyridiné : ainsi, dans ce cas, on a pu extraire par le chloroforme la combinaison $RhPy_3Cl_3 + 2CHCl_3$ déjà décrite. (Trouvé % : perte à 100°, 34,0; Rh sur produit séché 22,84; calculé % : 34,57 pour $2CHCl_3$; Rh, 23,04 sur $RhPy_3Cl_3$).

Il a été dit plus haut que la pyridination était exothermique; je me bornerai à signaler que le mélange 1 g de rhodosel (à $12OH_2$) dans un volume total de 4 cm^3 d'eau, avec 0,20 g de lévulose et 0,8 cm^3 de pyridine s'échauffe de 12 à 13°. Cela conduit à une trentaine de Calories par molécule de rhodosel.

L'étrangeté de ces réactions qui ne se limitent pas à la pyridine ressortira bien davantage si l'on rappelle que pour obtenir le chlorure tétrapyridiné, Jörgensen qui l'a préparé le premier (²) chauffait la dissolution de trichlorure de rhodium pendant 2 h environ au bain-marie avec 10 mol de pyridine; moi-même l'ai décrite comme demandant, à partir du chlorosel de sodium, une dizaine d'heures au bain-marie, par suite de la production transitoire du dérivé tripyridiné $RhPy_3Cl_3$, complexe interne dont la redissolution est lente.

M. LOUIS DE BROGLIE présente un Ouvrage de M. THÉO KAHAN et de feu BERNARD KWAL intitulé : *La Mécanique ondulatoire*, dont il a écrit la *Préface*.

M. ÉMILE BOREL fait hommage à l'Académie de la traduction en langue japonaise de son Ouvrage : *Probabilité et certitude*, parue dans la collection « Que sais-je ? »

M. ANDRÉ MAYER présente un Ouvrage relatif aux *Journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation*, dont il a présidé la première séance, et qui est intitulé : *La production de la viande*, 18, 19, 20 *décembre* 1951. Il s'exprime en ces termes :

(²) *J. für. prakt. Chem.* (2), **27**, 1883, p. 478.

M. **Terroine** a organisé, au Centre dont il est le Directeur, une série de symposiums où a été examinée sous tous les aspects techniques et économiques la production des principales denrées alimentaires : le pain, puis les corps gras alimentaires, le lait. Le volume que j'ai l'honneur de déposer a trait à la production de la viande. Cette année sera examinée la production de la volaille et des œufs. L'ensemble de ces volumes forme une sorte d'Encyclopédie vivante des principales productions alimentaires en France.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Louis de Broglie** : *Méthodologie. Notions géométriques*, par Jean-Louis Destouches.

par M. **Auguste Chevalier** : Mémoires de l'Institut français d'Afrique Noire. N° 22. *Végétation et Flore de la région montagneuse du Nimba*, par Raymond Schnell.

PLIS CACHETES.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 30 mai 1949 et enregistré sous le n° 12566, est ouvert par M. le Président.

Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la section de Médecine et Chirurgie.

CORRESPONDANCE.

M. **Jean Leray** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par la mort de M. *Ernest Vessiot*.

M. **René Fabre** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par la mort de M. *Louis Lapicque*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut national de la Statistique et des Études économiques pour la Métropole et la France d'Outre-Mer. *Annuaire statistique*. Cinquante-huitième volume. 1951. *Résumé rétrospectif* (*Partie française et partie internationale*).

2° Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et*

comptes rendus de la troisième Assemblée générale tenue à Caracas les 3 et 9 septembre 1952. Séances statutaires.

3° *Quelques précisions sur le chimiste Clouet et deux de ses homonymes*, par René Taton.

4° *La vie et l'œuvre de Clairaut* (1713-1765), par Pierre Brunet.

5° Annales de l'Institut National de la Recherche agronomique. Série D. *Annales de Zootechnie*, 1re année, nos 1, 2, 3. Série E. *Annales de Technologie agricole*, 1re année, n° 1.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur une hypothèse de la théorie des ensembles.* Note de M. **Georges Kurepa**, présentée par M. Henri Villat.

On ajoute une nouvelle hypothèse, P_{13}, au fond équivalente à chacune des hypothèses $P_1, \ldots, P_{12}$ considérées auparavant en connexion avec le problème de Souslin généralisé.

C'est en 1934 que, paraît-il, on s'est pour la première fois exprimé sur la réponse à donner au problème de Souslin : j'avais publié [1] que la réponse devait être affirmative, c'est-à-dire que *chaque chaîne ordonnée continue vérifiant la condition de Souslin contiendrait un sous-ensemble dénombrable partout dense* et serait donc semblable à un ensemble de nombres réels. Peu après j'avais énoncé (avec une indication de démonstration) un théorème plus général affirmant l'égalité des cardinaux $k_1 E$, $k_2 E$ pour chaque chaîne ordonnée dense E, $k_1 E$ étant l'infimum des cardinaux des sous-ensembles $\subseteq E$ partout denses dans E, $k_2 E$ étant le supremum des cardinaux kX des familles X composées d'intervalles disjoints et extraits de E [2]. Plus tard, j'ai énoncé [3] un « théorème fondamental » (avec une « démonstration ») concernant des tableaux ramifiés d'ensembles ($\equiv$ familles $\mathcal{F}$ d'ensembles non-chevauchants telles que pour chaque $x \in \mathcal{F}$ l'ensemble des $Y \in \mathcal{F}$ vérifiant $Y \supseteq X$ soit une chaîne bien ordonnée par rapport à $\supseteq$). Or, en rédigeant ma Thèse [4] je m'aperçus de lacunes dans mes démonstrations des propositions précédentes. En même temps, je fus à même d'indiquer 12 propositions (hypothèses ou postulats) $P_1, P_2, \ldots, P_{12}$ deux à deux équivalentes dont l'une, P_5, affirmait l'existence d'une famille disjonctive d'intervalles non vides, la famille devant avoir la puissance $k_1 E$ (E chaîne dense quelconque) (l'hypothèse P_5^1 correspondant au cas $k_1 E = \aleph_1$ était au fond ledit « théorème » donnant la

(1) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 703.

(2) *Ibid.*, 198, 1934, p. 882.

(3) *Ibid.*, 199, 1934, p. 112.

(4) *Ensembles ordonnés et ramifiés* (*Thèse*, Paris 1935; *voir* aussi *Publ. Math. Univ. Belgrade*, 4, 1935 p. 1-138.

réponse affirmative au problème de Souslin). Des hypothèses $P_1 - P_{12}$ l'hypothèse P_2 est bien saisissante et affirme l'égalité du cardinal kT de tout tableau infini T avec l'un de ses sous-tableaux dégénérés (c'est-à-dire dans lequel la relation de comparabilité est transitive). Remarquons qu'un T est tout ensemble partiellement ordonné tel que, quel que soit $x \in T$, l'ensemble des prédécesseurs de x dans T est une chaîne bien ordonnée $\subseteq T$.

En 1950 j'ai trouvé une hypothèse de plus, disons P_{13}, au fond équivalente à chacune des $P_1, \ldots, P_{12}$; la voici :

HYPOTHÈSE P_{13}. — *Quelles que soient la chaîne continue* E *et la famille transfinie disjonctive de rectangles ouverts de* $E \times E$, *la chaîne* E *contient une famille de puissance égale à celle de* $\mathcal{F}$, *d'intervalles deux à deux disjoints.*

L'hypothèse particulière P^1_{13} qui s'en déduit en y spécifiant que le cardinal de $\mathcal{F}$ soit $= \aleph_1$ est équivalente à l'hypothèse P^1_3 de tout à l'heure [6].

ALGÈBRE. — *Sur quelques équivalences dans les demi-groupes.* Note de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Propriétés de quelques équivalences définies à partir des quotients d'un complexe d'un demi-groupe, et contenant l'équivalence principale associée à ce complexe.

1. Soit un demi-groupe D, un complexe $H \subseteq D$ est *relié à droite* si les relations

$$Q_a \cap Q_b \neq 0, \qquad Q_b \cap Q_c \neq 0$$

entraînent

$$Q_a \cap Q_c \neq 0,$$

où Q_a, Q_b, Q_c sont respectivement les quotients à droite du complexe H par a, b, c. La *relation* $H_{(H)}$ définie par $a R_{(H)} b$ si et seulement si $Q_a = Q_b = 0$, où $Q_a \cap Q_b \neq 0$, est une *relation d'équivalence* [1]. Si H n'est pas net à droite, son résidu à droite W_H est une classe $\bmod R_{(H)}$. Si R_H est l'équivalence principale à droite associée à H, on a $H_H \subseteq R_{(H)}$. Si H est fort, $R_H = R_{(H)}$.

Si H est un complexe relié à droite, *toute classe* $X \bmod R_{(H)}$, distincte du résidu W_H, est formée de *quotients à gauche*. Pour que X soit un quotient à gauche, il faut et il suffit qu'il existe un élément $z \in D$ tel que l'on ait $z \in Q_x \cap Q_{x'}$, quels que soient x et x' appartenant à X.

---

(5) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 185.

(6) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1113; *voir* aussi *Publ. Inst. Math. Belgrade*, 4 1952, p. 97-108, où se trouve la liste de mes 16 travaux concernant le problème de Souslin. *Cf*, aussi T. Inagaki, *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ.* Sapporo (Japon), 8, 1939, p. 25-49, 145-162.

(1) P. Dubreil, *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, **63**, 1941, et *Rendiconti di Matematica*, série V, **10**, fasc. **1-2**, 1951. Référés par DG (I) et DG (II).

Un complexe H est *semi-fort à droite*, si $Q_a \cap Q_b \neq 0$ entraîne $Q_a \subseteq Q_b$ ou $Q_b \subseteq Q_a$. Si H est en outre relié à droite, il est dit *quasi fort à droite. Tout complexe quasi fort à droite est aussi quasi fort à gauche, et inversement.* On dira alors qu'il est *quasi fort.* Tout sous-groupoïde semi-fort à droite, net à droite et unitaire, est fort.

Une application f d'un ensemble E sur un ensemble E′ est *quasi uniforme* si les relations $f(x) \cap f(y) \neq 0$, $f(y) \cap f(z) \neq 0$ entraînent

$$f(x) \subseteq f(y) \quad \text{ou} \quad f(y) \subseteq f(x), \quad f(x) \cap f(z) \neq 0.$$

L'application inverse d'une application quasi uniforme est une application quasi uniforme. Si H est un complexe quasi fort, l'*application principale* [2] *à droite* f_H associée à H est une application *quasi uniforme* de D-W_H sur D-${}_HW$, ${}_HW$ étant le résidu à gauche de H. Il en est de même de l'application principale à gauche ${}_Hf$, inverse de f_H.

2. Si H est un complexe relié à droite et net à droite, et si K est un complexe contenant H, relié à droite on a

$$R_{(H)} \subseteq R_{(K)}.$$

Si H et K sont des complexes reliés à droite, si K est net à droite et s'il existe $z \in D$ tel que l'on ait $Kz \subseteq H$, on a

$$R_{(K)} \subseteq R_{(H)}.$$

Si de plus $H \subseteq K$, alors

$$R_{(K)} = R_{(H)}.$$

L'équivalence $R_{(H)}$ associée à un complexe H, relié à droite et net à droite, est *simplifiable à droite.* Si H est un complexe quasi fort, non net à droite, et si le résidu à droite W_H est consistant à gauche, $R_{(H)}$ est *régulière à droite.* Il en est de même lorsque H est net à droite et quasi fort. Si S est un *sous-groupoïde* de D, *relié à droite et net,* et si l'équivalence $R_{(S)}$ est *régulière,* le groupoïde-quotient $D/R_{(S)}$ est un *groupe* G *homomorphe à* D. Ce cas se présente en particulier lorsque le sous-groupoïde S est quasi-fort, net et si $R_{(S)} = {}_{(S)}R$.

3. Soit maintenant un complexe H quelconque de D. *La relation* $R_{[H]}$ définie par $a \, R_{[H]} \, a'$ si et seulement si $Q_a = Q_{a'} = 0$ ou s'il existe un nombre fini r d'éléments $m_1, \ldots, m_r \in D$ tels que l'on ait

$$Q_a \mid Q_{m_1} \mid \ldots\ldots \mid Q_{m_r} \mid Q_{a'},$$

est une *équivalence.* On a

$$R_H \subseteq R_{[H]}.$$

Toute classe X mod $R_{[H]}$, distincte de W_H, est formée de quotients à gauche. Si $W_H \neq 0$, W_H est une classe mod $R_{[H]}$. Si H est un idéal à gauche, $R_{[H]}$ est l'équivalence absolue.

---

(2) DG(II), p. 2.

Si H et K sont deux complexes corésiduels à droite et si $H \subseteq K$, on a

$$R_{[H]} \subseteq R_{[K]}.$$

Si S est un sous-groupoïde de D, net à droite, et si Σ_S est l'équivalence réversible à droite généralisée [3], on a

$$\Sigma_S \subseteq R_{[S]}.$$

Soit maintenant S un *sous-groupoïde* de D, tel que l'équivalence $R_{[S]} = R$ soit *régulière* et soit D/R le groupoïde-quotient, qui est un demi-groupe homomorphe à D. On a alors :

1° S est contenu dans une classe T idempotente.

2° Si S est *net à gauche*, D/R est un *homogroupe à droite* (demi-groupe contenant un groupe comme idéal à droite).

3° Si S est *net à droite*, D/R est un *homogroupe à gauche*, possédant un élément *neutre à gauche*, la classe T.

4° Si S est *net*, D/R est un *groupe*.

ALGÈBRE. — *Application des polynomes de Tchebicheff à la formation de matrices dont le polynome caractéristique est irréductible sur le corps des nombres rationnels.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

On sait qu'un polynome de degré n

$$f(x) = x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n \qquad (a_n \neq 0)$$

dont les coefficients sont des entiers réels, est irréductible sur le corps envisagé lorsque $(n-1)$ de ses zéros se situent dans le cercle unité et le $n^{\text{ième}}$ à l'extérieur de ce cercle.

Considérant la matrice d'ordre n, A, associée à ce polynome

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ . & . & . & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \ldots & -a_2 & -a_1 \end{pmatrix},$$

en nous appuyant sur un théorème de M. Brauer, nous avons montré que le polynome caractéristique de cette matrice, qui est $f(x)$, était irréductible s'il était possible de trouver une suite décroissante de nombres positifs C_k ($k = 1, 2, \ldots, n$; $C_k < C_{k-1}$) tels que

$$(1) \qquad |a_1| > 1 + \sum_{j=2}^{n} |a_j| \frac{C_{n-j+1}}{C_n},$$

condition qui assure que $(n-1)$ des valeurs caractéristiques de A se trouvent dans le cercle unité et la $n^{\text{ième}}$ à son extérieur [1].

---

[3] DG (II), p. 10-11.

[1] *Mémorial des Sciences mathématiques*, 143, Gauthier-Villars, Paris, 1952, p. 30.

Si donc A est telle que (1) soit réalisable, il est clair que A^m (m entier > 0) aura un polynome caractéristique irréductible puisque les valeurs caractéristiques, X_i, de A^m sont égales en module à $|x_i|^m$, x_i étant une valeur caractéristique de A.

Plus généralement, si $F(x)$ est un polynome à coefficients réels entiers tel que pour $|x| < 1$, on ait $|F(x)| < 1$, et $|F(x)| > 1$ pour $|x| > 1$, la matrice $F(A)$ aura un polynome caractéristique irréductible puisque ses valeurs caractéristiques sont $X_i = F(x_i)$.

Plaçons nous alors dans l'hypothèse où les valeurs caractéristiques de A sont *réelles* et considérons les polynomes de Tchebicheff, $T_n(x)$, définis par la relation de récurrence

$$T_n(x) - 2x T_{n-1}(x) + T_{n-2}(x) = 0 \qquad (n \geqq 2),$$

avec

$$T_0(x) = 1, \qquad T_1(x) = x.$$

Tous ces polynomes, à coefficients réels entiers, ont leurs n zéro réels et situés dans l'intervalle $(-1, +1)$ et, dans cet intervalle, on a constamment $|T_n(x)| \leqq 1$; d'autre part, pour $|x| > 1$, les fonctions $T_n(x)$ sont monotones et supérieures en valeur absolue à l'unité puisque $|T_n(\pm 1)| = 1$.

Dans ces conditions, en prenant $F(x) = T_n(x)$, *il apparaît que les matrices* $T_n(A)$ *auront un polynome caractéristique irréductible sur le corps envisagé,* A satisfaisant bien entendu à la relation (1).

Un cas douteux est celui où $(n-1)$ des zéros de $f(x)$ sont égaux à ceux de $T'_n(x)$, de valeurs

$$a_k = \cos\frac{k\pi}{n}, \qquad [k = 1, 2, \ldots, (n-1)],$$

car alors $(n-1)$ des valeurs caractéristiques de $T_n(A)$ sont, en valeur absolue, égales à l'unité.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la méthode de sommation d'Abel.* Note de M. **Karl Zeller**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Nous désignons par A^* l'ensemble de toutes les suites $\{a_k\}$, pour lesquelles la série Σa_k est sommable par la méthode A d'Abel (c'est-à-dire $\lim\limits_{\rho \to 1-} \Sigma a_k \rho^k$ ex.)

Théorème 1. — A^* *est un espace* (F) *non normable, la topologie étant définie par les semi-normes*

$$\overline{\lim_{0<\rho<1}} \left| \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \right|, \qquad \sum_{k=0}^{\infty} |a_k| \left| \frac{j}{j+1} \right|^k \qquad (j = 1, 2, \ldots) \quad (^1).$$

(1) Pour plus de détails sur les définitions et notations, *voir* mon mémoire *Allgemeine Eigenschaften von Limitierungsverfahren* (*Math. Zeitsch.*, 53, p. 463-487, en particulier p. 464-465).

Remarque. — Il en résulte, qu'il n'existe aucune méthode B, définie par un tableau à lignes finies et équivalente à A.

THÉORÈME 2. — *Pour tout suite* $\{a_k\} \in A^*$, *on a*

$$\lim_{\rho \to 1-} \lim_{r \to \infty} \{a_0 \rho^0, \ldots, a_r \rho^r, 0, 0, \ldots\} = \{a_k\}$$

au sens de la topologie (F).

Remarque. — Il en résulte, que la méthode A est parfaite, c'est-à-dire que les suites $\{a_k\}$ avec $a_k = 0$ pour $k > K$ forment un ensemble dense dans A^*. Le théorème 2 est important pour plusieurs questions dans la théorie de la sommabilité A et entraîne par exemple les théorèmes suivants. (On peut obtenir un résultat analogue pour plus d'une méthode de sommation.)

THÉORÈME 3. — *Toute fonctionnelle linéaire continue dans* A^* *est de la forme*

$$f(\{a_k\}) = \lim_{\rho \to 1-} \sum_{k=0}^{\infty} f_k a_k \rho^k,$$

où $\{f_k\}$ *est de la forme*

$$\text{(M)} \qquad f_k = \int_0^1 t^k d\chi(t) + O(\sigma^k) \qquad [0 < \sigma < 1,\ \chi(t) \text{ à variation bornée}].$$

THÉORÈME 4. — *Pour que la suite* $\{f_k\}$ *ait la propriété* « $\{f_k\} \in A^*$ *entraîne* $\{f_k a_k\} \in A^*$ », *il faut et il suffit que* $\{f_k\}$ *ait la propriété* (M).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Quasi analyticité des fonctions moyenne-périodiques.* Note de M. **Jean-Pierre Kahane**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'introduction des transformées de Fourier des fonctions moyenne-périodiques permet d'en retrouver rapidement la théorie, et de fournir une réponse aux problèmes de quasi-analyticité I, I(α), D et P posés par M. Mandelbrojt.

Dans l'espace $\mathcal{E}$ des fonctions continues sur la droite, où la convergence est définie comme la convergence uniforme sur tout segment, une fonction $f(x)$ est dite moyenne-périodique si le sous-espace $\tau(f)$ engendré par ses translatées ne coïncide pas avec $\mathcal{E}$ (définition de M. L. Schwartz). Dire que f est moyenne-périodique, c'est dire qu'elle vérifie au moins une équation

$$(1) \qquad f * \mu \equiv 0,$$

μ, mesure à support compact non réduite à zéro. La borne inférieure des longueurs des supports des μ vérifiant (1) est la moyenne-période L de f. f ne peut s'annuler sur un segment de longueur supérieure à L, si $f \not\equiv 0$.

(²) (*Voir* aussi S. Sidon, *Studia* 9, 1948, p. 106-107.)

Un outil commode pour l'étude des fonctions f moyenne-périodiques est la « transformée de Fourier » de f dans le plan complexe : $F(w) = \mathfrak{T}(f)$.

On définit $F(w)$ comme quotient de $\mathfrak{T}(g)$ par $\mathfrak{T}(\mu)$, μ vérifiant (1), et $g(y) = \int_{-\infty}^{0} = -\int_{0+}^{\infty} f(x)\,d\mu(y-x)$. L'ensemble des pôles de $F(w)$, avec leur ordre de multiplicité, est le spectre de f. Dire que λ est un élément d'ordre p du spectre, c'est dire que $P(x)e^{i\lambda x} \in \tau(f)$ pour tout polynome $P(x)$ de degré $\leqq p-1$. $\tau(f)$ est engendré par les $P(x)\,e^{i\lambda x} \in \tau(f)$. f admet un développement formel $\Sigma P(x)\,e^{i\lambda x}$ dont la transformée de Fourier formelle est $F(w)$.

Si f est borné, son spectre est réel et simple, les coefficients de son développement sont bornés. Ainsi peuvent être retrouvés les résultats essentiels de la théorie, due à M. L. Schwartz.

De plus sont abordables par cette voie les problèmes de quasi-analyticité qui suivent. On désigne par $\mathcal{E}(\Lambda)$ l'ensemble des fonctions f de spectre contenu dans la suite Λ donnée, de points λ_j du plan complexe, distincts ou confondus; pour simplifier, on supposera $0 < |\lambda_1| \leqq |\lambda_2| \leqq \ldots$

1. Déterminer une longueur l telle que la seule fonction de $\mathcal{E}(\Lambda)$ s'annulant sur un segment de longueur l soit $f \equiv 0$.

Il suffit de prendre $l > \pi d$, d : densité minimum de Polya de la partie de Λ située dans le demi-plan $\mathrm{R}w > 0$: c'est le théorème de Levinson pour les fonctions périodiques.

Pour $f \in \mathcal{E}(\Lambda)$, on a $\tau(f) = \tau_l(f)$, sous-espace de $\mathcal{E}$ engendré par les translatées $f(x+y)$ de $f(x)$ telles que $0 < y < l$.

2. Déterminer une fonction $J(\alpha) > 0$, définie pour $\alpha > 0$, telle que la seule fonction f de $\mathcal{E}(\Lambda)$ vérifiant $\varliminf_{\alpha \to 0} J(\alpha) \int_0^\alpha |f| = 0$ soit $f \equiv 0$.

a. Supposons f bornée, $\alpha^{-1} \log J(\alpha) = r(\alpha) \downarrow$, $\alpha(r(\alpha)) = \alpha$, et soit $\bar{D}(r) = (2r)^{-1} \int_{r-}^{r} t^{-1}\,N(t)\,dt$, où $N(t)$ est le nombre de λ_j sur le segment $[0, t]$. Il suffit que

$$\varlimsup_{r \to \infty} [\alpha(r) - 2\pi \bar{D}(r)] > 0$$

Ce résultat, très précis quand Λ est voisin de l'ensemble des entiers, contient celui de Lévine et Lifschitz généralisant celui de M. Mandelbrojt.

b. Soit $M(w, \alpha)$ une famille de fonctions entières en w, de type exponentiel $(0, \alpha)$, s'annulant sur Λ, égales à 1 en 0. Il suffit alors de prendre $J(\alpha) = \int |M(u, \alpha)|\,du$. Cette remarque permet d'étendre un résultat de Lalagüe et moi-même, très précis si Λ est très lacunaire. Ainsi, si Λ est réel et si $\Sigma |\lambda_j \lambda_{j+1}^{-1}| < \infty$, il existe $f_0 \in \mathcal{E}(\Lambda)$ telle que toute fonction $f \in \mathcal{E}(\Lambda)$

vérifiant

$$\varliminf_{\alpha \to 0} \alpha^{p} \left[\int_{0}^{\alpha} |f_0| \right]^{-1} \int_{0}^{\alpha} f < \infty$$

est combinaison linéaire de f_0 et de ses p premières dérivées.

3. Déterminer une classe de fonctions indéfiniment dérivables $C\{M_n\}$, dans le sens que $|f^{(n)}| = \overline{\text{borne}}_{x} |f^{(n)}(x)| < M_n (n = 0, 1, \ldots)$, telle que la seule fonction de $C\{M_n\} \cap \mathcal{E}(\Lambda)$ s'annulant avec toutes ces dérivées en un point soit $f \equiv 0$.

Il suffit que $\varliminf_{n \infty} M_n |\lambda_1 \ldots \lambda_{n+1}|^{-1} = 0$. Si Λ est très lacunaire, par exemple $|\lambda_{j+1} \lambda_j^{-1}| > k > 1$, la condition est nécessaire. Il existe alors $f_0 \in \mathcal{E}(\Lambda)$ telle que toute fonction f indéfiniment dérivable de $\mathcal{E}(\Lambda)$ vérifiant $\varliminf_{n \infty} |f_0^{(n+p)}|^{-1} |f^{(n)}| < \infty$ est combinaison linéaire de f_0 et de ses p premières dérivées.

Pour $f \in C\{M_n\} \cap \mathcal{E}(\Lambda)$, on a $\tau(f) = \partial(f)$, sous-espace de $\mathcal{E}$ engendré par f et ses dérivées : c'est le théorème de fermeture de M. Mandelbrojt.

4. Déterminer une propriété P et un intervalle I tels que, si $f \in \mathcal{E}(\Lambda)$ vérifie P sur I, il en soit de même sur toute la droite.

Supposons les λ_j réels, mutuellement distants de plus de $\delta > 0$, et de « densité de répartition » $\Delta = \lim_{h = \infty} \overline{\lim}_{t = \infty} h^{-1}[N(t + h) - N(t)]$. On peut alors prendre pour P la dérivabilité indéfinie, I étant de longueur supérieure à $\pi\Delta$.

Plus précisément, si $g(x)$ est définie sur I, $g(x) \in C\{M_n\}$ sur I et $g(x)$ est uniformément approchable sur I par des fonctions de $\mathcal{E}(\Lambda)$, alors $g(x)$ est prolongeable sur toute la droite en une fonction de $\mathcal{E}(\Lambda) \cap C\{M_{n+k}\}$, k entier constant.

Un résultat plus élémentaire est le suivant : Si $g(x) \in C\{M_n\}$ quasi analytique sur toute la droite, et est uniformément approchable sur un segment de longueur supérieure à leurs moyennes périodes par des fonctions de $\mathcal{E}(\Lambda)$, alors $g(x) \in \mathcal{E}(\Lambda)$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les séries trigonométriques dont les coefficients ont des signes aléatoires*. Note de MM. **Raphaël Salem** et **Antoni Zygmund**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les séries (S) de la forme $\Sigma r_n \Phi_n(t) \cos(nx - \alpha_n)$, où $\{\Phi_n\}$ est le système de Rademacher, ont, sauf pour un ensemble de points t de mesure nulle, des propriétés qui les apparentent aux séries de variables aléatoires indépendantes (loi de Gauss, loi du logarithme itéré). On étudie aussi (toujours pour un ensemble de points t de mesure *un*) l'ordre de grandeur du maximum en x des sommes partielles de (S) ainsi que les conditions de continuité des fonctions représentées par (S).

Nous désignons par $\{\Phi_n\}$ le système de fonctions de Rademacher et nous considérons, pour simplifier l'écriture, des séries (S) de la forme

$\sum_{1}^{\infty} r_n \Phi_n(t) \cos nx$ (l'extension aux séries contenant des sinus est immédiate). Nous posons

$$P_n = P_n(x, t) = \sum_{1}^{n} r_m \Phi_m(t) \cos mx, \qquad M_n = M_n(t) = \max_{x} |P_n(x, t)|,$$

$$R_n = \sum_{1}^{n} r_m^2, \qquad T_n = \sum_{1}^{n} r_m^4.$$

Par E nous désignerons toujours un ensemble de points t de mesure nulle, pas nécessairement le même dans les divers énoncés.

1. Soit $\omega(u)$ croissant indéfiniment avec u, telle que $u/\omega(u)$ croisse et que $\Sigma 1/n\omega(n) < \infty$. En supposant

$$(1) \qquad R_n \to \infty, \qquad r_n^2 = O\left\{\frac{R_n}{\omega(R_n)}\right\},$$

la fonction distribuante de $P_n(x)/\sqrt{(1/2)R_n}$ tend, sauf pour $t \in E$, vers la distribution de Gauss à valeur moyenne *zéro* et dispersion *un*. Le théorème reste vrai si l'on considère la fonction distribuante sur un ensemble de points x de mesure positive, au lieu de l'intervalle $(0, 2\pi)$.

2. Les conditions (1) étant supposées remplies, la série (S) satisfait, sauf pour $t \in E$, à la loi du logarithme itéré, c'est-à-dire (en remarquant que la valeur moyenne de $\cos^2 nx$ est $1/2$) que

$$\limsup \frac{P_n(x)}{\sqrt{R_n \log\log R_n}} = 1$$

pour un ensemble de points x de mesure 2π. La démonstration s'appuie sur le théorème suivant : $\omega(u)$ *ayant la même signification que ci-dessus, soit* $\{\psi_n(x)\}$ *un système orthonormal uniformément borné,* $\{\gamma_n\}$ *une suite de nombres* ≥ 0 *tels que* $\sigma_n = \sum_{1}^{n} \gamma_m \to \infty$ *et que* $\gamma_n = O[\sigma_n/\omega(\sigma_n)]$; *alors sauf pour un ensemble de mesure nulle on a* $\lim (1/\sigma_n) \sum_{1}^{n} \gamma_m \psi_m = 0$. Le théorème ne peut pas être étendu au cas où la série $\Sigma 1/n\omega(n)$ serait divergente, ainsi qu'on le montre en construisant un exemple où $\{\psi_n\}$ est le système trigonométrique.

3. On a en tous cas, sauf pour $t \in E$,

$$\limsup_{n=\infty} \frac{M_n(t)}{\sqrt{R_n \log n}} \leq 2.$$

Supposons maintenant $R_n \to \infty$, $T_n/R_n^2 = O(n^{-\gamma})$, $(\gamma > 0)$ et $R_{n_1}/R_{n_2} \to 1$ si $n_1 \to \infty$, $n_2 \to \infty$ et $n_1/n_2 \to 1$. Alors sauf pour $t \in E$,

$$\liminf_{n=\infty} \frac{M_n(t)}{\sqrt{R_n \log n}} \geq \frac{\sqrt{\gamma}}{2\sqrt{6}}$$

et l'ordre de grandeur de $M_n(t)$ est complètement déterminé.

Le résultat est étendu au cas où M_n est le maximum dans un intervalle quelconque $\alpha \leqq x \leqq \beta$ au lieu de $(0, 2\pi)$.

Des théorèmes analogues existent pour les séries $\Sigma r_n e^{nic} e^{2\pi i x_n}$ où $\{e^{2ni\alpha_n}\}$ sont les fonctions indépendantes de Steinhaus.

4. Supposons $\Sigma r_n^2 < \infty$ et soit ρ_n le reste $\sum_{n+1}^{\infty} r_m^2$. Si $\Sigma \sqrt{\rho_n}/(n\sqrt{\log n}) < \infty$, la série (S) représente, sauf pour $t \in E$, une fonction continue de x, et converge uniformément. Cette condition n'est pas nécessaire, mais elle ne peut être améliorée. Si r_n décroît, la condition $\rho_n \log n \to 0$ est nécessaire; si de plus il existe un $p > 1$ tel que $\rho_n (\log n)^p$ croisse, la condition $\Sigma \sqrt{\rho_n}/(n\sqrt{\log n}) < \infty$ est à la fois nécessaire et suffisante pour que (S) soit continue sauf pour $t \in E$.

TOPOLOGIE. — *Sous-variétés et classes d'homologie des variétés différentiables* II. *Résultats et applications.* Note de M. **René Thom**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note fait suite à une Note antérieure (1), dont elle conserve les notations.

1° G *est le groupe orthogonal* $O(k)$. — La classe fondamentale $U \in H^k(M(O(k)))$ est à coefficients dans Z_2; on cherche s'il existe une application h du complexe d'Eilenberg-Mac Lane $K(Z_2, k)$ dans $M(O(k))$, telle que $h^*(U) = \iota$, ι classe fondamentale de $K(Z_2, 2)$. Pour $k = 1$, cette application existe; pour $k = 2$, h ne peut être définie sur le 5-squelette de $K(Z_2, 2)$; l'obstruction, classe de $H^5(Z_2, 2; Z) \simeq Z_4$, s'exprime comme $(1/2)\delta p(\iota)$, ou $p(\iota)$ désigne le *carré de Pontrjagin* de la classe fondamentale ι. Dans le cas général, une étude détaillée de la cohomologie de $M(O(k))$ montre que h peut toujours être définie sur le $2k$-squelette de $K(Z_2, 2)$. Ces résultats nous donnent :

Théorème 1. — *Dans une variété compacte* V^n, *les classes d'homologie des groupes suivants sont réalisables par des sous-variétés :* $H_{n-1}(V^n; Z_2)$ *pour tout* n; $H_{n-2}(V^n; Z_2)$ *pour* $n < 6$; $H_i(V^n; Z_2)$ *pour* $i < [n/2]$.

2° G *est le groupe des rotations* $SO(k)$. — La classe fondamentale U est à coefficients dans Z; l'application $h: K(Z, k) \to M(SO(k))$, telle que $h^*(U) = \iota$, existe si $k = 1$ ou 2. Pour $k \geqq 3$, l'application h ne peut être définie sur le $(k+5)$-squelette de $K(Z, k)$, à cause d'une obstruction, classe de $H^{k+5}(Z, k; Z)$, multiple non nul du *cube de Steenrod* $St_3^5(\iota)$ de la classe fondamentale ι; donc :

Théorème 2. — *Dans une variété orientable compacte* V^n *sont réalisables par des sous-variétés orientables les classes des groupes d'homologie suivants :* $H_{n-1}(V^n; Z)$; $H_{n-2}(V^n; Z)$; $H_i(V^n)$ où $i \leqq 5$. En particulier, *toutes les classes*

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 453.

d'homologie entière des variétés orientables compactes de dimension < 9 *sont réalisables par des sous-variétés orientables.*

Comme la grassmannienne G_k des k-plans orientés n'a pas de p-torsion (p premier impair) [2], il en va de même pour $H^*(M(SO(k)))$, ce qui nous donnera :

THÉORÈME 3. — *Pour que la classe d'homologie* $z \in H_{n-k}(V^n; Z)$ *de la variété orientable* V^n *puisse être réalisée par une sous-variété orientable, il faut que la classe de cohomologie* $u \in H^k(V^n; Z)$ *duale de* z *vérifie :*

$St_p^{2m(p-1)+1}(u) = 0$ *pour toute p-puissance de Steenrod d'indice supérieur impair* (p nombre premier impair).

Usant alors de résultats récents sur les groupes d'Eilenberg-MacLane [3], il est possible de définir une application h_q du q-squelette de $K(Z, k)$ ($q > k$), dans la grassmannienne G_k, donc dans $M(SO(k))$, telle que, si k *est pair*, on ait : $h_q^*(U) = N_q \iota$, où N_q est un entier $\neq 0$ ne dépendant que de k et q. Ceci donne :

THÉORÈME 4. — *Pour toute classe* $Z \in H_{n-k}(V^n; Z)$ *de la variété orientable* V^n, *il existe, si* k *est pair* > 0, *un entier non nul* N *tel que la classe multiple* Nz *soit réalisable par une sous-variété orientable.*

3° *Classes non réalisables par des sous-variétés.* — Soit K un polyèdre fini, rectilinéairement plongé dans l'espace euclidien R^m; on peut définir un voisinage de K dans R^m qui est une variété à bord différentiable Q; par dédoublement de Q, on obtient une variété compacte V^m, telle que la cohomologie $H^*(V^m)$ contient un sous-anneau isomorphe à $H^*(K)$.

Si l'on prend pour K le 5-squelette de $K(Z_2; 2)$ (ou le 8-squelette de $K(Z, 3)$), on obtient des variétés V^{11} (ou V^{17}) dans lesquelles les obstructions des théorèmes 1 et 2, soient $(1/2)\delta p$ ou St_3^5, ne sont pas nulles. Par suite, une classe du groupe $H_9(V^{11}; Z_2)$ (ou $H_{14}(V^{17}; Z)$) n'est pas réalisable par une sous-variété.

4° *Application à un problème de N. Steenrod* [4]. — Étant donnée une classe d'homologie $z \in H_r(K)$ du polyèdre fini K, existe-t-il une variété W^r et une application $f: W^r \to K$, telle que z soit l'image par f_* de la classe fondamentale de W^r? Supposons K plongé dans la variété V^m associée à K par la construction précédente; si la classe z peut être réalisée dans V^m par une sous-variété W^r, la question sera résolue par l'affirmative. Ainsi le théorème 1 donne :

---

[2] A. BOREL, *Ann. of Math.*, 57, 1953, p. 115-207.

[3] On utilise ici le résultat suivant : la cohomologie $H^*(Z, k; Z_p)$, p premier, est engendrée par des cup-produits de puissances de Steenrod St_p^i itérées de la classe fondamentale ι; ce fait a été démontré pour $p = 2$ par J. P. Serre (*Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1243); pour $p > 2$, il a été établi par H. Cartan (et non publié).

[4] *Cf.* S. EILENBERG, *Ann. of Math.*, 50, 1949, p. 247-260; *voir* Problem 25.

Toute classe d'homologie mod 2 *d'un polyèdre fini est l'image de la classe fondamentale d'une variété différentiable compacte.*

Le théorème 2, ainsi que le théorème 5 de ma Note antérieure donnent : *Pour toute classe d'homologie* $Z \in H_r(K; Z)$ *du polyèdre fini* K, *il existe un entier non nul* $N(r)$, *ne dépendant que de r, tel que la classe multiple* Nz *soit l'image de la classe fondamentale d'une variété différentiable orientable compacte. Si r est inférieur à* 5, N *peut être pris égal à* 1.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Éléments aléatoires laplaciens dans un espace de Banach.* Note de Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Émile Borel.

Dans cette Note nous reprenons les définitions et notations de Notes précédentes ([1]).

Soit $\mathfrak{X}$ un espace de Banach réel. Un élément aléatoire (é. a.) X prenant ses valeurs dans $\mathfrak{X}$ est laplacien si $x^*(X)$ est une variable aléatoire laplacienne quelle que soit la fonctionnelle linéaire $x^* \in \mathfrak{X}^*$. Cette définition a été proposée par M. Fréchet et comparée par cet auteur à une seconde définition déduite de la généralisation d'un théorème de S. Bernstein qui suppose l'existence de $E(\|X\|^2)$. Un résultat de M. G. Darmois permet de supprimer cette hypothèse; on démontre alors que la condition nécessaire et suffisante pour qu'un é. a. X soit laplacien est qu'il existe un é. a. Y prenant ses valeurs dans $\mathfrak{X}$, indépendant de X et tel que $X + Y$ et $X - Y$ soient des é. a. indépendants.

Quelques propriétés des é. a. laplaciens sont évidentes :

Si $X_1, \ldots, X_n$ sont des é. a. laplaciens indépendants, x_0 un élément certain de $\mathfrak{X}$ et $a_0, \ldots, a_n$ des nombres certains, $Z = a_0 x_0 + a_1 X_1 + \ldots + a_n X_n$ est un é. a. laplacien.

a et b étant des nombres certains, $ab \neq 0$, si $Z = aX + bY$ est un é. a. laplacien, alors, si X et Y sont indépendants, ils sont aussi laplaciens.

La caractéristique $\varphi(x^*)$ d'un é. a. laplacien est de la forme

$$\varphi(x^*) = e^{iE[x^*(X)] - \frac{1}{2} E\{[x^*(X) - E(x^*(X))]^2\}}.$$

Dans ce qui suit, on suppose que $\mathfrak{X}$ est un espace de Hilbert séparable. Dans ces conditions, on démontre que :

Théorème I. — *Si* X *est un é. a. laplacien* $E(\|X\|^2) < +\infty$ *et par suite* $E(X)$ *existe. Soit* x_k *une base orthogonale dans* x; $X = \Sigma A_k x_k$, *les* A_k *étant des variables aléatoires laplaciennes et* $E(X) = \Sigma E(A_k) x_k$.

([1]) E. Mourier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1300, 231, 1950, p. 28; M. Fréchet, *Ann. Inst. H. Poincaré* 12, fasc. 1, 1951; G. Darmois, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1999.

THÉORÈME II. — *Si* X *est un é. a. laplacien, il existe dans* x *une base orthogonale* $\{x_j\}$ *telle que* $X = \Sigma A_j x_j$, *les* A_j *étant des variables aléatoires laplaciennes et indépendantes.*

THÉORÈME III. — *Toute fonction de la forme*

$$f(x^*) = e^{i\mathrm{E}\{x^*(\mathrm{Y})\} - \frac{1}{2}\mathrm{E}\{[x^*(\mathrm{Y}) - \mathrm{E}(x^*(\mathrm{Y}))]^2\}},$$

où Y *est un é. a. prenant ses valeurs dans* $\mathfrak{X}$ *tel que* $\mathrm{E}[\|y\|^2] = s^2$ *est la caractéristique d'un é. a.* (*évidemment laplacien*).

THÉORÈME IV. — *Si* $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ *sont des é. a. indépendants et de même loi prenant leurs valeurs dans* $\mathfrak{X}$ *et si* $\mathrm{E}(\|Y_j\|^2) = s^2$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$,

$$\frac{1}{\sqrt{n}}(Y_1 + \ldots + Y_n)$$

converge au sens de Bernoulli, lorsque $n \to +\infty$, *vers un é. a. laplacien.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Probabilité conditionnelle et régression linéaire dans les espaces de Banach.* Note de M. **Claude Fourgeaud**, présentée par M. Émile Borel.

Soient X et Y deux éléments aléatoires à valeurs dans deux espaces de Banach réels $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$, S et T des corps de Borel dans $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$, et μ, ν des mesures sur S et T. Soient $\mathfrak{X}^*$ et $\mathfrak{Y}^*$ leurs espaces duals. Les mesures μ et ν sont telles que toutes fonctionnelles $x^*(X)$ et $y^*(Y)$ sont mesurables.

La considération du couple aléatoire (X, Y) impose celle de l'espace produit :

$$\mathfrak{Z} = \mathfrak{X} \times \mathfrak{Y}, \qquad \mathfrak{Z}^* = \mathfrak{X}^* \times \mathfrak{Y}^*.$$

Soit λ la mesure sur l'espace produit. Il a été pris comme définition de l'indépendance de X et Y :

$$\lambda(A, B) = \mu(A)\nu(B) \qquad \text{pour tout } A \subset S,\ B \subset T.$$

Nous voulons étudier ici des propriétés d'éléments aléatoires non indépendants et introduire ainsi des mesures conditionnelles.

Définition. — On appellera mesure conditionnelle de $\mathfrak{Y}$ par rapport à $\mathfrak{X}$, B étant un sous-ensemble quelconque de mesure positive de $\mathfrak{Y}$, la classe des mesures ν^x telles que

$$(1) \qquad \begin{cases} \nu(B) = \displaystyle\int_{\mathfrak{X}} \nu^x(B)\, d\mu(x), \\ d\lambda(x, y) = d\nu^x(y)\, d\mu(x). \end{cases}$$

On sait que (¹) la fonctionnelle caractéristique d'un élément X est

$$\Phi_X(x^*) = \mathrm{E}e^{ix^*(X)}, \qquad x^* \in \mathfrak{X}^*$$

(¹) Mlle E. Mourier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1300.

la caractéristique d'un élément $Z \in \mathfrak{Z}^*$ est

$$\mathrm{E}\,e^{iz^*(Z)} = \mathrm{E}\,e^{ix^*(X)+iy^*(Y)}. \tag{2}$$

Caractéristique liée :

$$\Phi_{XY}(x^*, y^*) = \iint_{\mathfrak{Z}} e^{ix^*(x)+iy^*(y)}\, d\lambda(x, y) = \int_{\mathfrak{X}} e^{ix^*(x)}\, d\mu(x) \int_{\mathfrak{Y}} e^{iy^*(y)}\, d\nu^x(y).$$

L'intégrale dans $\mathfrak{Y}$ peut être considérée comme la caractéristique liée de Y : $\Phi^x(y^*)$.

On en déduit que

$$\left\{\begin{aligned} &\Phi_Y(y^*) = \int_{\mathfrak{X}} \Phi^x(y^*)\, d\mu(x), \\ &\Phi_{XY}(x^*, y^*) = \int_{\mathfrak{X}} e^{ix^*(x)}\, \Phi^x(y^*)\, d\mu(x). \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Régression linéaire. — M. Darmois a donné la condition nécessaire et suffisante pour que deux variables aléatoires X et Y soient en régression linéaire (²). Elle s'exprime sur la fonction caractéristique par

$$\left.\frac{\partial \varphi(u, v)}{\partial v}\right]_{v=0} = a \left.\frac{\partial \varphi(u, v)}{\partial u}\right]_{v=0} + ib\varphi(u, 0) \qquad \text{(régression de Y en X)};$$

$$b = 0 \quad \text{si} \quad \mathrm{E}(X) = \mathrm{E}(Y) = 0.$$

Nous généraliserons cette condition en considérant la fonctionnelle caractéristique dont les propriétés sont analogues à celles de la fonction caractéristique.

Définition. — Étant donnés deux éléments aléatoires X et Y, à valeurs dans des espaces de Banach $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$, on dira que Y est en régression linéaire par rapport à X si, quels que soient $x^* \in \mathfrak{X}^*$ et $y^* \in \mathfrak{Y}^*$, $y^*(Y)$ est en régression linéaire par rapport à $x^*(X)$ (au sens classique).

Remarque. — Si $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$ sont des espaces de Hilbert,

$$X = \sum_1^\infty x_i e_i, \qquad \sum x_i^2 < \infty;$$

$$Y = \sum_1^\infty y_i h_i, \qquad \sum y_i^2 < \infty;$$

$$y^*(Y) = \sum b_j y_j, \qquad \sum b_j^2 < \infty, \qquad x^*(X) = \sum a_i x_i, \qquad \sum a_i^2 < \infty.$$

Considérant y^* nulle, sauf pour la coordonnée de rang j où elle vaut 1, et x^* nulle sauf pour la coordonnée de rang i, on voit que y_j est en régression linéaire avec x_i pour tout i et j.

(²) *Association française pour l'avancement des Sciences*, Paris, 1945.

Condition nécessaire et suffisante. — La fonction caractéristique de $x^*(X)$ et $y^*(Y)$ est

$$\varphi_{x^*y^*}(u, v) = \mathrm{E}\, e^{iux^*(X)+ivy^*(Y)},$$

on voit que

$$\varphi_{x^*y^*}(u, v) = \Phi_{XY}(ux^*, vy^*).$$

La condition de régression linéaire de Y en X, avec la définition précédente est donc

$$(4) \qquad \frac{\partial \Phi_{X,Y}(ux^*, vy^*)}{\partial v}\Big]_{v=0} = \mathrm{A}\,\frac{\partial \Phi_{X,Y}(ux^*, vy^*)}{\partial u}\Big]_{v=0} + i\mathrm{B}\Phi_{XY}(ux^*, 0).$$

$\mathrm{B} = 0$ si $\mathrm{E}y^*(Y) = \mathrm{E}x^*(X) = 0$ ou $y^*(\mathrm{EY}) = 0$, $x^*(\mathrm{EX}) = 0$ pour tout x^* et y^*, donc si les origines de Y et X sont égales à leur moyenne EX et EY que l'on suppose exister.

Introduisons la différentielle fonctionnelle au sens de Gateaux définie par ([3]) et ([4])

$$\partial_x^z f(x) = \lim_{h \to 0} \frac{1}{h}[f(x + hz) - f(x)] \qquad (x, z \in \mathfrak{X})$$

et la différentielle partielle $\partial_y^z f(x, y)$, la relation précédente devient alors

$$\partial_{vy^*}^{y^*} \Phi(ux^*, vy^*)|_{v=0} = \mathrm{A}_{x^*,y^*}\, \partial_{ux^*}^{x^*} \Phi(ux^*, 0)$$

Remarque. — A dépend de x^* et y^*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une généralisation de la théorie des attentes.* Note de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Émile Borel.

Les équations intégrales auxquelles mènent les problèmes relatifs à un groupe de s lignes téléphoniques (guichets, pistes, etc.) avec dispositif d'attente, établies par nous ([1]) en supposant les durées d'opération $T_n (n = 0, 1, 2, \ldots)$ des appels (personnes, avions, etc.) comme des variables aléatoires indépendantes de fonction de répartition identiques et *arbitraires* $f_1(t)$, tandis que la répartition des instants d'arrivée X_n était supposée bernoullienne, prennent la forme indiquée ci-dessous, si les intervalles $Y_n = X_{n+1} - X_n$ sont, eux aussi, supposés comme des variables aléatoires indépendantes de fonction de répartition identiques et *arbitraires* $f_2(t)$.

Posons $\varepsilon_{1(2)}(z) = \int_0^\infty e^{zt}\, df_{1(2)}(t)$ et admettons, pour simplifier, que ces fonctions soient holomorphes, en $z = 0$, et que l'une au moins d'elles soit

([3]) M. Fréchet, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, **42**, 1925, p. 293-323.

([4]) Hille, *Functional Analysis and semi-groups*, p. 71.

([1]) *Voir* par exemple : *Ann. Inst. H. Poincaré*, **11**, 1949, p. 135-173.

$O(|z|^{-\delta})$ pour $R(z) \leqq \delta'$ $(0 < \delta, \delta' \leqslant 1)$. Dans l'hypothèse que les appels soient traités selon leur ordre d'arrivée, les problèmes usuels nécessitent le calcul d'une fonction $U_0(y)$, déterminée par un système de s équations intégrales simultanées ($\lambda = 0, \ldots, s-1$) de la forme

$$(1\,a)\quad [1 - z\varepsilon_2(y)]U_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y) + \frac{z\varepsilon_2(y)}{2\pi i}\int_{-i\infty-0}^{i\infty-0} \varepsilon_1(-\zeta)\left(y - \sum_{\nu=1}^{\lambda} z_\nu - \zeta\right)^{-1}$$

$$\left[\left(y - \sum_1^\lambda z_\nu\right)U_{\lambda+1}(z_1, \ldots, z_\lambda, \zeta; y) - \zeta U_{\lambda+1}\left(z_1, \ldots, z_\lambda, \zeta; \sum_1^\lambda z_\nu + \zeta\right)\right]\frac{d\zeta}{\zeta} = \varepsilon_2(y)C_\lambda,$$

$$(1\,b)\qquad \sum_{\lambda=0}^{s}\ \sum_{1',\ldots,\lambda'=1}^{s} U_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}; y) = 0,$$

où $1', \ldots, \lambda'$ parcourent toutes les combinaisons λ à λ des indices $1, \ldots, s$; les fonctions *données* $C_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y)$ sont symétriques en $z_1, \ldots, z_\lambda$, et holomorphes et bornées dans tout domaine

$$(2)\quad R(z_1) \leqq 0, \quad \ldots, \quad R(z_{s-1}) \leqq 0, \quad R(y) \leqq 0, \quad |z| < 1 - \delta'' \quad (0 < \delta'' \leqq 1).$$

Écrivons $[U_\lambda(z_\nu; y)]^q$ pour l'expression

$$\left(y - \sum_1^\lambda z_\nu - q\right)^{-1}\left[\left(y - \sum_1^\lambda z_\nu\right)U_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda; y - q) - qU_\lambda\left(z_1, \ldots, z_\lambda; \sum_1^\lambda z_\nu\right)\right]$$

et désignons respectivement par $F_\lambda(z_\nu; y; z; q)$, $F_\lambda^{(1)}(z_\nu; y; z, z'; q_1, q_2), \ldots,$ $\overline{F}_\lambda(z_\nu; y, z, x)$ les solutions de $(1\,a, b)$ pour les C_λ suivants :

$$\delta_\lambda^0\, q(q-y)^{-1}\quad [R(q-y) > 0], \qquad [\varepsilon_2^{-1}(y)F_\lambda(z_\nu; y; z; q_1)]^{q_2}, \qquad \ldots,$$

$$(x-1)^\lambda - \delta_\lambda^{s-1}x^s z\frac{1}{2\pi i}\int_{-i\infty-0}^{i\infty-0}\left(y - \sum_1^{s-1} z_\nu - \zeta\right)^{-1}$$

$$\times\left[\left(y - \sum_1^{s-1} z_\nu\right)\frac{\varepsilon_2(y)}{1 - xz\varepsilon_2(y)} - \zeta\varepsilon_2\left(\sum_1^{s-1} z_\nu + \zeta\right)\left(1 - xz\varepsilon_2\left(\sum_1^{s-1} z_\nu + \zeta\right)\right)^{-1}\right]\varepsilon_1(-\zeta)\frac{d\zeta}{\zeta}.$$

Il vient alors (E, espérance mathématique; τ_n, délai d'attente (d. a.) du $n^{\text{ième}}$ appel; $p_n^{(j)}$, probabilité pour qu'à l'instant X_n, j appels soient ou en attente ou en cours de communication)

$$(3)\quad \begin{cases} F_0(0; z; q) = \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} z^n \mathrm{E}\, e^{-q\tau_n}, \qquad F_0^{(1)}(0; z, z'; q_1, q_2) = \sum_{n,j=0}^{\infty} z^n z'^j \mathrm{E}\, e^{-q_1\tau_{n+j} - q_2\tau_n}, \qquad \ldots, \\ \overline{F}_0(0; z, x) = \displaystyle\sum_{n,j=0}^{\infty} z^n x^j p_n^{(j)} \qquad [R(q), R(q_1), R(q_2) \geqq 0; \quad |z| < 1, \quad |z'| < 1, \quad |x| \leqq 1]. \end{cases}$$

Pour $\varepsilon_1(z)$ rationnel, les solutions de $(1\,a, b)$ s'obtiennent au moyen d'un nombre fini d'opérations; en particulier, $F_0(y; z; q)$ est alors rationnelle en y et $\varepsilon_2(y)$.

En posant, à titre d'exemple, $f_1(t) = 1 - e^{-t}$ $[t \geqq 0]$, donc $\varepsilon_1(z) = (1-z)^{-1}$, on trouve

$$(4) \quad \begin{cases} (1-z)\,\mathrm{F}_0(0) = 1 - \dfrac{q}{q-\tilde{y}}\,\mathrm{A}^{-1}(z), \\ (1-z)\,\overline{\mathrm{F}}_0(0) = 1 - \mathrm{A}^{-1}(z)\left[\tilde{y}\displaystyle\sum_{\nu=0}^{s-1} \mathrm{C}_{s-1}^{\nu}\,\dfrac{(x-1)^{\nu}}{\tilde{y}+\nu} - \tilde{y}\sum_{\mu=1}^{s-1}(x-1)^{\mu} \right. \\ \qquad \times \displaystyle\sum_{\nu=\mu}^{s-1} \mathrm{C}_{s-1}^{\nu}\,\dfrac{1}{(\tilde{y}+\nu)(\tilde{y}+\nu+1)} \\ \qquad \left. \times \displaystyle\prod_{k=\mu+1}^{\nu} \dfrac{1 - z\varepsilon_2(-k)}{z\varepsilon_2(-k)} + \dfrac{\tilde{y}x^s}{s - x(\tilde{y}+s)} \right], \end{cases}$$

où $\tilde{y} = \tilde{y}(z)$ désigne l'unique solution de l'équation $y + s - sz\varepsilon_2(y) = 0$ telle que $\mathrm{R}(\tilde{y}) < 0$ pour $|z| < 1$; on a posé ici

$$\mathrm{A}(z) = \tilde{y}\sum_{\nu=0}^{s-1} \mathrm{C}_{s-1}^{\nu}\,\frac{1}{(\tilde{y}+\nu)(\tilde{y}+\nu+1)} \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - z\varepsilon_2(-k)}{z\varepsilon_2(-k)}.$$

De la première équation (4) on tire pour la f. g. des f. r. $\rho_n(t) = \mathrm{Prob}(\tau_n \leqq t)$ la formule $(1-z)\sum_{n=0}^{\infty} z^n \rho_n(t) = 1 - e^{t\tilde{y}(z)}\mathrm{A}^{-1}(z)$, et comme $\rho_n(t) \geqq \rho_{n+1}(t) \geqq \ldots$, il résulte de là pour la f. r. $\rho_{\infty}(t)$ $[t \geqq 0]$ du d. a. en état stationnaire :

$$(5) \quad \rho_{\infty}(t) = 1 - e^{t\tilde{y}(1)}\mathrm{A}^{-1}(1) \quad [\text{pour } s\varepsilon'_2(0) > 1], \qquad = 0 \quad [\text{pour } s\varepsilon'_2(0) \leqq 1] \quad (^2).$$

Les équations (1 *a*) ne se modifient que peu, lorsqu'on ajoute aux hypothèses présentes l'hypothèse c. admise dans une Note antérieure (³).

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Équations générales des processus stochastiques. Population « holostochastique » et population « semistochastique »*. Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Émile Borel.

Les résultats de la précédente Note (¹) ne sont pas valables que pour les processus « holostochastiques ». Dans la présente Note l'auteur les généralise, en les étendant aux processus « semistochastiques ». Ici, comme dans la précédente Note, il se base uniquement sur la définition classique de la probabilité, rapport entre le nombre des cas « favorables » $\mathrm{Q}(x_i)$ ou $\mathrm{P}(x_i, \xi_i)$ et le nombre de « tous » les cas $\mathrm{Q}(\xi_i)$.

1. Conservons les notations de la Note précédente (¹). Considérons deux

---

(²) M. D. G. Kendall a établi pour $\rho_{\infty}(t)$ et $p_{\infty}^{(j)}$ des formules qualitativement équivalentes aux nôtres (à paraître aux *Annals of Math. Statistics*).

(³) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1246.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1362; Errata : *ibid.*, 235, 1952, p. 1718.

cas extrêmes (H) : $W(x_i, \xi_i) = Q(x_i)/Q(\xi_i)$ et (I) : $W(x_i, \xi_i) = P(x_i, \xi_i)/Q(\xi_i)$. La définition de la « probabilité » (H) correspond aux processus dans une population, dont les « éléments » (les « individus ») ne sont soumis qu'aux lois purement statistiques, en d'autres termes, ils sont entièrement « libres ». Le nombre de cas $Q(x_i)$ caractérisant un état x_i dans une telle population, est défini d'avance et ne change pas quelle que soit l'hypothèse qu'on accepte sur l'existence des états « précédents » et quel que soit le nombre des cas correspondant aux états « initiaux » ou, plus généralement, « précédents » [*voir* la Note ([1])]. La définition (I) correspond aux processus dans une population, où les « éléments » (les « particules ») sont sujets aux lois causales; ces particules décrivent des « trajets » dans l'espace x_i (ou ξ_i). Les nombres des cas $Q(x_i)$, correspondant à « tous » les états x_i et $P(x_i, \xi_i)$, correspondant aux seuls états x_i « succédant » aux états ξ_i, sont par définition différents. Pour distinguer ces deux cas (H) et (I), introduisons les expressions « population holostochastique » (H) et « population semistochastique » (I). Les processus dans une population holostochastique étant déjà traités dans la Note ([1]), reprenons ici le cas des processus semistochastiques.

2. A l'aide du procédé très simple, décrit dans le 2° de la Note citée, on peut passer de (I) à (J) : $W(x_i, \xi_i) = p(x_i, \xi_i)/q(\xi_i)$, où p et q, nombres « relatifs » des cas, sont essentiellement finis. Commençons par les processus ne dépendant que d'une seule variable. A cause de sa forme (J) la probabilité $W(x, \xi)$ ne satisfait plus l'équation Chapman-Kolmogoroff dégénérée (B) ([1]). Du théorème de multiplication, il découle (K) : $W(x, \xi) = W_1(x, r, \xi)\, W(r, \xi)$. En généralisant (J) on doit prendre pour l'expression déterminant W_1, probabilité des états x « succédant » aux états ξ et aux états r, la forme (L) : $W_1(x, r, \xi) = p(x, \xi)/p(r, \xi)$. W et W_1 déterminées par (J) et (L), l'équation (K) ne sera que le corollaire de ces expressions. Utilisant la définition de la probabilité : $W(x, \xi) = \int_{v_r} W_1(x, r, \xi)(dr/v_r)$ [*voir* 4° de la Note ([1])], on a (M) : $W(x, \xi) = p(x, \xi) \int [(dr/v_r) : p(r, \xi)]$.

En toute analogie avec les résultats précédents on peut énoncer le théorème III : *Seules les solutions de* (K) *ayant la forme* (M) *représentent les processus stochastiques*. La fonction p n'est soumise dans ce cas à aucune équation spéciale.

3. Dans le cas où les processus semistochastiques dépendent de deux variables, on doit poser, pour la même raison que plus haut, que la probabilité d'un état x, y « après » des états r, s et ξ, η n'est pas $W(x, y; r, s)$, mais essentiellement $W_1(x, y; r, s; \xi, \eta)$. C'est pourquoi, au lieu de l'équation de Chapman-Kolmogoroff non dégénérée (E) ([1]), on obtient, en appliquant les lois de multiplication et d'addition des probabilités, une équation de la forme plus générale (N) : $W(x, y, \xi, \eta) = \int_{v_s} W_1(x, y; r, s; \xi, \eta) W(r, s; \xi, \eta)(ds/v_s)$. $W(x, y; \xi, \eta)$ étant déterminée dans une population semistochastique par

(O) : $W(x, y; \xi, \eta) = p(x, y; \xi, \eta)/q(\xi, \eta)$, [*voir* (J)], la probabilité W_1 est $W_1(x, y; r, s; \xi, \eta) = P(x, y; \xi, \eta)/P(r, s; \xi, \eta)$ ce qui conduit, si l'on applique le procédé déjà mentionné à (P) : $W_1(x, y; r, s; \xi, \eta) = p(x, y; \xi, \eta)/p(r, s; \xi, \eta)$. De la condition évidente : $W(x, y; \xi, \eta) = \int_{\varphi_s} W_1(x, y; r, s; \xi, \eta)\,(ds/\varphi_s)$ découle (Q) : $W(x, y; \xi, \eta) = p(x, y; \xi, \eta)\int [(ds/\varphi_s)\,p(r, s; \xi, \eta)]$. L'équation (N) n'est que le corollaire élémentaire de (O) et (P). Mais ici la fonction p n'est pas aussi arbitraire qu'elle l'est pour (M) (*voir* § 2). 1° En partant des conditions (A) ([1]) on trouve qu'elle doit satisfaire aux équations

$$(\star\star)\quad \int \left[\frac{d\eta}{p(x, y; \xi, \eta)} \int p(x, y; \xi, \eta)\, dy \right] = \frac{1}{N}, \quad \int \left[\frac{d\xi}{p(x, y; \xi, \eta)} \int p(x, y; \xi, \eta\, dx) \right] = \frac{1}{N},$$

analogues aux équations ($\star$) de la Note précédente. 2° Il découle de (Q) que (R) : $\int [(ds/\varphi_s)/p(r, s; \xi, \eta)] = \int [(dr/\varphi_s)/p(r, s; \xi, \eta)]$. Les trois équations (R) et ($\star\star$) sont les équations générales de processus dépendant de deux variables dans une population semistochastique. Le théorème IV analogue au II ([1]) a lieu.

4. Pour les processus dépendant de n variables, on a $2^n - 2$ équations :

$$(\star\star\star)\quad \begin{cases} \displaystyle\int \cdots \int q(x_i) \prod_k dx_i \int \cdots \int \frac{\prod_k dx_i}{q(x_i)} = \frac{1}{N_k} = \ldots; & \text{processus holostochas.} \\ \displaystyle\int \cdots \int \left[\frac{\prod_k dx_i}{p(x_i, \xi_i)} \int \cdots \int p(x_i, \xi_i) \prod_k dx_i \right] = \frac{1}{N_k} = \ldots & \text{processus semistochas.} \end{cases}$$

Enfin, on peut considérer les cas où la « probabilité successive » W_1 a la forme la plus générale (S) : $W_1(x_i, \xi_i) = S(x_i, z_i, \xi_i)/p(z_i, \xi_i)$, où $\int S(x_i, z_i, \xi_i)\, dz_j = p(x_i, \xi_i)$ l'équation (N) a lieu aussi dans ces cas, mais il existe comme plus haut un théorème V : *Seules les solutions de* (N) *ayant les formes* (J) *et* (S) *décrivent les processus stochastiques; toutes les autres solutions n'ont aucun sens probabiliste.* Et il n'est pas difficile d'établir les équations pour S, p et q, équations plus compliquées mais formellement analogues aux ($\star\star\star$). Cependant la *possibilité d'existence* d'une population déterminée par (S) doit être étudiée dans chaque cas spécialement, cette question sera considérée ailleurs.

5. Revenons à l'équation de Chapman-Kolmogoroff et reprenons le problème de son applicabilité sous la forme la plus générale. Soit, symboliquement, (X) = 1 l'assertion que l'équation ou la loi (X) est vraie, (X) = 0 l'assertion du contraire. Soit (T) et (U) les lois d'addition et de multiplication des probabilités, (Ch.-K.) l'équation de Chapman-Kolmogoroff. Alors, pour les processus holostochastiques on a les possibilités suivantes : *a*. (H) = 1, (I) = 0, (T) = 1, (U) = 1; (Ch.-K.) n'est pas fausse, mais n'est pas suffisante; on doit appliquer les équations ($\star$) ([1]); *b*. (H) = 1, (I) = 0, (T) = 1, (U) = 0; ni ($\star$),

ni (Ch.-K.) ne sont applicables; *c*. (H) = 1, (I) = 0, (T) = 0, (U) = 1; ni ($\star$), ni (Ch.-K.) ne sont applicables; *d*. (H) = 0, (I) = 0, (T) = 1, (U) = 1; (Ch.-K.) est applicable, mais le cas est en fait vide. Enfin, pour tous les cas (*e, f, g*) où (I) = 1, l'équation (Ch.-K.) est par définition non applicable.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les lois de probabilité unimodales.* Note (*) de M. **K. L. Chung**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Une fonction de répartition $F(x)$ est dite unimodale avec sommet s si $F(x)$ est convexe pour $x < s$, et concave pour $x > s$. Dans leur livre récent *Distributions limites des sommes de variables aléatoires* (en russe,) (Moscou-Léningrad, 1949), A. N. Kolmogorov et B. V. Gnedenko citent un théorème attribué à A. I. Lapin (*Thèse*, 1947; ce travail n'a pu être trouvé aux États-Unis). Ce théorème dit que la « convolution » de deux lois de probabilité unimodales avec sommet O est encore unimodale avec sommet O. Malheureusement la démonstration donnée est incorrecte. D'abord, l'équation

$$F'(x) = (F'_1 \star F_2)(x)$$

(utilisée p. 170) implique que $F(x)$ soit continu à l'origine [donc absolument continu dans $(-\infty, \infty)$]. C'est une erreur qui peut être corrigée. Ce qui rend la démonstration fausse, c'est l'emploi de la formule inexacte

$$F_1 \star F_2 - x(F'_1 \star F_2) = (F_1 - xF'_1) \star F_2$$

(p. 171). Il est bien évident que les auteurs ont été trompés par la notation abrégée.

En fait, la proposition de Lapin est absolument fausse. Il suffit de considérer la loi de probabilité uniforme dans l'intervalle $(-1/3, 2/3)$, unimodale, avec sommet O; et la « convolution » $F \star F$ aussi unimodale quoique avec sommet $1/3$. Il est vrai que tout nombre de $(-1/3, 2/3)$ est un sommet de F, mais cela importe peu.

On peut se demander si la « convolution » de deux lois unimodales est toujours une loi unimodale, sans spécification des sommets. La réponse est encore non. Je vais donner un exemple très simple dans lequel la fonction F est absolument continue et unimodale avec sommet O, mais où $F \star F$ a une dérivée (fonction de densité) ayant exactement deux maxima relatifs.

Exemple.

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < -\frac{1}{30}, \\ 5 & \text{si } -\frac{1}{30} \leq x \leq 0, \\ 1 & \text{si } 0 < x \leq \frac{5}{6}, \\ 0 & \text{si } x > \frac{5}{6}. \end{cases}$$

(*) Séance du 2 février 1953.

Alors le calcul de $f^\star(x)=\int_{-\infty}^{\infty} f(x-z)f(z)\,dz$ donne

$$f^\star(x)=\begin{cases} 0 & \text{si } x\leqq -\frac{1}{15}, \\ 25x+\left(\frac{5}{3}\right) & \text{si } -\frac{1}{15}\leqq x\leqq -\frac{1}{30}, \\ -15x+\left(\frac{1}{3}\right) & \text{si } -\frac{1}{30}\leqq x\leqq 0, \\ x+\left(\frac{1}{3}\right) & \text{si } 0\leqq x\leqq \frac{4}{5}, \\ -9x+\left(\frac{25}{3}\right) & \text{si } \frac{4}{5}\leqq x\leqq \frac{5}{6}, \\ \frac{5}{3}-x & \text{si } \frac{5}{6}\leqq x\leqq \frac{5}{3}, \\ 0 & \text{si } x\geqq \frac{5}{3}. \end{cases}$$

La fonction $f^\star(x)$ est continue, elle est maximum aux points

$$(x, f^\star(x))=\left(-\frac{1}{30}, \frac{5}{6}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{4}{5}, \frac{17}{15}\right),$$

et minimum au point $(0, 1/3)$.

Par des considérations de continuité, on voit qu'on peut modifier l'exemple de manière que $f(x)$ soit continu et atteigne son maximum en un point unique, $f^\star(x)$ ayant encore deux maxima relatifs. L'exemple n'en vaudra que mieux.

En révisant la démonstration de Lapin, on peut démontrer la proposition suivante qui doit remplacer son énoncé. Sans nuire à la généralité *on peut supposer que les distributions* F_1 *et* F_2 *sont unimodales avec sommet* O *et absolument continues. Alors : la fonction* $F_1\star F_2$ *est unimodale avec sommet s si, et seulement si,*

$$V_1\star F_2+V_2\star F_1-F_1\star F_2+s(F'_1\star F_2)$$

est une fonction de répartition (continue à gauche), *où*

$$V_i(x)=F_i(x)-D_-F_i(x) \qquad (i=1,2)\ (^1)$$

est une fonction de répartition d'après un théorème de Khintchine (*loc. cit.* p. 167). Dans le cas $s=0$ la proposition peut présenter de l'intérêt. Quoiqu'elle semble inutile pour les autres valeurs de s, c'est toutefois par ce moyen très indirect qu'on a pu construire l'exemple ci-dessus.

Enfin, il faut signaler que la démonstration de Gnedenko (*loc. cit.* p. 172) du fait que « toute loi de la classe L [2] est unimodale » est basée essentiellement sur le théorème faux de Lapin. Donc, l'énoncé de Gnedenko, même dans le cas particulier des lois stables ou quasi-stables, reste encore à prouver.

---

(1) $D_{-1}F_i(x)$ est la dérivée à gauche de $F_i(x)$.

(2) P. Lévy, *Addition des variables aléatoires*, Gauthier-Villars, Paris, 1937, p. 192.

ASTROPHYSIQUE. — *Raccord zone radiative-zone adiabatique : cas d'une atmosphère composée d'hydrogène et d'hélium.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

Il est possible ([1]), dans le cas d'une atmosphère d'hydrogène pur, de trouver un modèle qui sous la couche radiative superficielle présente une zone convective en équilibre adiabatique. Nous avons repris ici les calculs du raccord dans le cas d'une atmosphère composée d'hydrogène et d'hélium et nous avons trouvé quatre modèles dont la zone convective est représentée par une même adiabatique.

Dans le cas d'une atmosphère d'hydrogène pur, les modèles dans lesquels le raccord exact zone radiative-zone convective en équilibre adiabatique est possible se trouvent tous sur une même droite du diagramme gravité-flux. Dans ces modèles l'instabilité radiative donnée par

$$\left(\frac{d\log T}{d\log P}\right)_{ad} < \left(\frac{d\log T}{d\log P}\right)_{rad}$$

commence toujours en fin d'ionisation (x_{II} de l'ordre de 0,8) et malgré de nombreux essais nous n'avons pu trouver de solution dans la zone où l'hydrogène commençait à s'ioniser. Il ne semble donc pas que dans un modèle solaire on puisse raccorder immédiatement une zone adiabatique à une zone radiative (la continuité du flux n'est pas satisfaite).

Nous avons recherché si dans le cas d'une atmosphère composée d'hydrogène et d'hélium : l'ionisation de He I, puis de He II pouvait entraîner l'apparition de nouvelles zones d'instabilité. La composition de l'atmosphère a été choisie du même type que celle déterminée par Unsöld pour l'étoile τ *Scorpii* (soit en nombre d'atomes : 15 % d'hélium et 85 % d'hydrogène).

Dans nos calculs nous avons tenu compte de l'influence du rayonnement introduisant des termes supplémentaires dans le calcul de la pression, de l'entropie et du gradient adiabatique.

En particulier à l'entropie due aux particules calculée par Schatzman ([2]) doit s'ajouter l'entropie due au rayonnement qui par gramme est

$$\frac{S_r}{k} = 4\sum \frac{x_i}{A_i H}\,\frac{Pr}{Pg - Pe},$$

où x_i/A_iH est la concentration par gramme de l'élément i.

Le calcul du gradient adiabatique doit tenir compte des 3 ionisations de H, He I, He II ainsi que de l'importance du rayonnement; nous l'avons obtenu par

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 932, 1063 et 1285.

([2]) *Bulletin de la classe des sciences* (*Acad. Roy. Belgique*), 34, 1948, p. 748.

dérivation algébrique le long d'une adiabatique

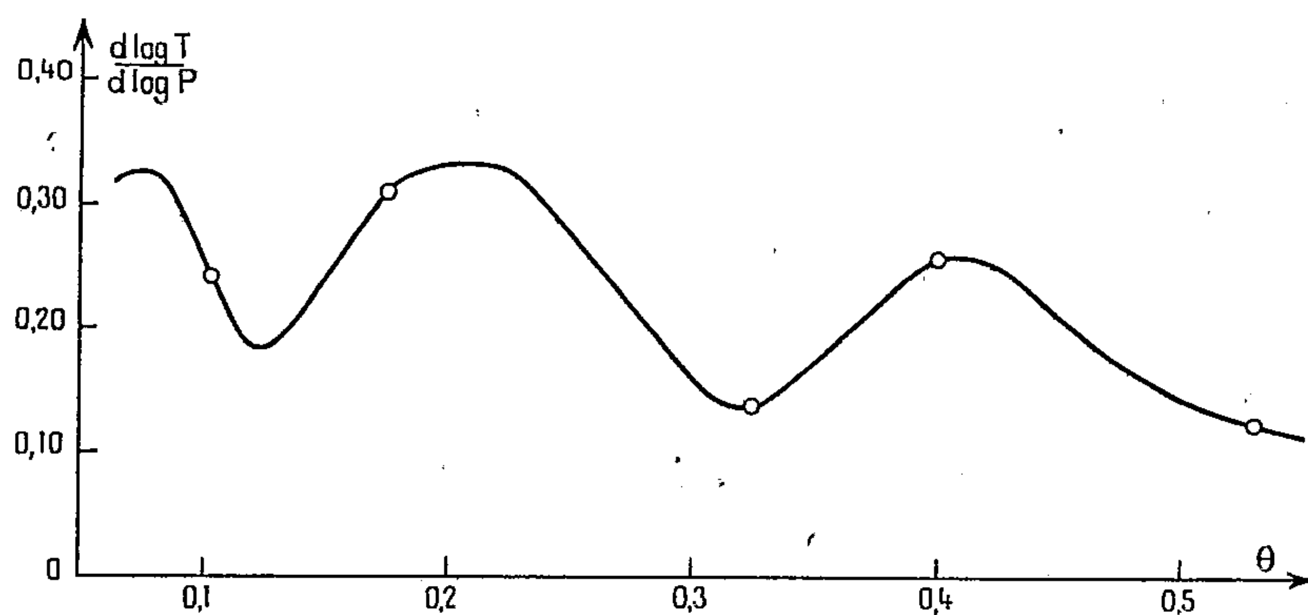
$$\frac{d\log T}{d\log P} = \frac{P}{\theta}\,\frac{\dfrac{\partial S}{\partial \log Pe}}{\dfrac{\partial P}{\partial \log Pe}\,\dfrac{\partial S}{\partial \theta} - \dfrac{\partial S}{\partial \log Pe}\,\dfrac{\partial P}{\partial \theta}}.$$

Les dérivées partielles de S et P font intervenir les dérivées partielles des degrés d'ionisation $\partial\xi_i^x/\partial\theta$, $\partial\xi_i^n/\partial \log Pe$, ... que nous avons calculé en dérivant les n équations de Saha relatives à l'élément i, respectivement par rapport à θ et $\log Pe$.

Détermination du raccord. — Nous avons recherché par la méthode exposée précédemment ([1]) si l'on pouvait trouver des solutions algébriques au raccord sur l'adiabatique $S/k = 150$; nous avons trouvé quatre points où les sept équations nécessaires au raccord étaient satisfaites. Une cinquième solution se trouve à une profondeur très grande $\tau > 3000$; nous n'avons pu la déterminer plus exactement faute de tables préliminaires assez étendues. Ces solutions se résument dans le tableau suivant.

θ_r.	τ_r.	$\log P_r$.	$\log x_r$.	$\log g$.	$\log Te$.
0,53	0,2	2,058	0,400	2,943	4,035
0,40	4	2,722	472	2,527	3,966
0,325	0,4	3,182	501	3,902	4,208
0,18	3000	–	–	–	–
0,102	3	5,295	765	5,480	4,579

Elles se répartissent de la façon suivante sur l'adiabatique $S/k = 150$.



La courbe ci-dessus représente le gradient adiabatique le long de l'adiabatique.

Nous voyons que la première solution se place en fin d'ionisation de l'hydrogène $\xi_H = 0{,}850$; $\xi_{He}^1 = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$. Elle correspond à la solution trouvée dans le cas de l'hydrogène pur.

La deuxième solution, beaucoup plus profonde, correspond aux débuts de l'ionisation de He I :

$$\xi_{He}^1 = 0{,}018, \qquad \xi_H = 0{,}992.$$

La troisième, vers $\theta_1 = 0,325$ se place vers la fin de l'ionisation de l'hélium I :

$$\xi_H = 0,998, \qquad \xi_{He}^1 = 0,500, \qquad \xi_{He}^2 = 0.$$

La quatrième se placerait vers $\theta = 0,18$, $\tau_1 > 3000$ au début d'ionisation de He II.

Enfin la cinquième, $\theta = 0,102$ en fin d'ionisation de He II :

$$\xi_{He}^0 = 0, \qquad \xi_{He}^1 = 0,185, \qquad \xi_{He}^2 = 0,815.$$

Nous nous réservons de discuter par la suite la réalité physique de ces modèles.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Influence du champ coulombien sur la distribution angulaire des réactions* (*d*, *n*). Note de M. **Jean Yoccoz**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Cette influence est traduite par une modification de la partie de la fonction d'onde décrivant le mouvement de translation du deutéron incident. Dans le cas des réactions (d, p), la fonction d'onde du proton émergent est aussi modifiée, mais cette modification sera faible devant la première, dans les cas où l'énergie du proton sera grande vis-à-vis de l'énergie du deutéron incident ($Q_0 \gg 0$, états fondamentaux des noyaux résiduels).

D'après la théorie des réactions (d, p) et (d, n) faite par Bhatia, Kun Huang, Huby et Newns ([1]), la section efficace différentielle est donnée par l'expression

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2\hbar^4} M_n^* M_d^* \frac{k_n}{k_d} \frac{1}{2(2j_i+1)} \sum_{l_p, m_p} \frac{\Lambda_{l_p}}{(2l_p+1)} |g_{l_p}^{m_p}|^2,$$

les notations étant les mêmes que dans l'article cité. Les facteurs déterminant la distribution angulaire sont les facteurs $g_{l_p}^{m_p}$, l_p étant le moment angulaire orbital du proton capturé, et m_p la composante suivant Oz de ce moment :

$$g_{l_p}^{m_p} = \int Y_{l_p}^{m_p *}(\theta_p, \varphi_p)\, e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_n} \psi(\vec{R} - \vec{r}_n)\, \psi_g\left(\frac{\vec{R} + \vec{r}_n}{2}\right) d\omega_p\, d^3 \vec{r}_n.$$

On pose $\vec{r}_g = (\vec{R} + \vec{r}_n)/2$. On prendra pour ψ_g la forme intégrale de Sommerfeld, en négligeant les effets de polarisation du deutéron par le champ coulombien, ainsi que la partie D de l'état interne du deutéron, et en supposant que le centre de charge du deutéron coïncide avec son centre de masse.

$$\psi_g(\vec{r}_g) = \frac{e^{-\frac{\pi n_g}{2}}}{1 - e^{-2\pi n_g}} \frac{1}{\Gamma(-in_g)} \oint f(t) \exp\left[i\left(t k_d r_g + \vec{k}_d \vec{r}_g (1-t)\right)\right] dt,$$

avec

$$f(t) = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{t} - 1\right)^{in_g}, \qquad n_g = \frac{Ze^2}{\hbar v_d},$$

([1]) *Philosophical Magazine*, **43**, 1952, p. 485.

le contour d'intégration étant une boucle fermée dans le plan complexe entourant les points o et 1.

Les variables d'intégration sont $\vec{r}_g$ et ω_p. On pose $\vec{k}_n[1+1/(A+1)]=\vec{k}'_n$, $\vec{k}_d(1-t)-2\vec{k}_n=\vec{k}'(r)$, A étant le nombre de masse du noyau cible. L'état interne du deutéron est décrit par une fonction d'onde de Hulthen

$$\psi(\rho)=\frac{N}{\rho}(e^{-\alpha\rho}-e^{-\beta\rho}).$$

En introduisant les développements

$$\frac{\exp\left(-2\alpha\left|\vec{r}_g-\vec{R}\right|\right)}{2\left|\vec{r}_g-\vec{R}\right|}=-4\pi\alpha\sum_{l=0}^{\infty}\begin{Bmatrix}j_l(2i\alpha r_g)\,h_l^1(2i\alpha R)\\ h_l^1(2i\alpha r_g)\,j_l(2i\alpha R)\end{Bmatrix}\sum_{m=-l}^{m=+l}(-1)^m Y_l^m(\omega_g)\,Y_l^{-m}(\omega_p),$$

la ligne supérieure étant à prendre pour $r_g>R$, la ligne inférieure pour $r_g<R$

$$e^{i\vec{k}\vec{r}}=4\pi\sum_{l=0}^{\infty}i^l j_l(k'r)\sum_{m=-l}^{m=+l}(-1)^m Y_l^m(\omega_r)\,Y_l^{-m}(\omega_{k'}),$$

ce dernier étant valable pour k' réel ou imaginaire ([2]).

Toutes les intégrales spatiales ont un sens si le contour d'intégration pour t est choisi de façon que $Im(t)>\alpha/k_d$ ou β/k_d.

$g_{l_p}^{m_p}$ se met sous la forme

$$g_{l_p}^{m_p}=C\oint f(t)\,H_{l_p}^{m_p}(t)\,dt,$$

où C est un facteur numérique sans intérêt pour la distribution angulaire, et $H_{l_p}^{m_p}(t)$ est donné par

$$H_{l_p}^{m_p}(t)=H_{l_p}'^{m_p}(t,\alpha)-H_{l_p}'^{m_p}(t,\beta),$$

$$H_{l_p}'^{m_p}(t,x)=\sum_{l,l'=0}^{\infty}(2l'+1)\,i^{l+l'}j_{l'}(k'_n R)\,C^{l'}(l_p,m_p;\,l,m_p)\,Y_l^{-m_p}(\omega_{k'})\,I_l,$$

$$I_l=\int_0^{\infty}r_g^2\,e^{ik_n t r_g}\begin{Bmatrix}j_l(2ixr_g)\,h_l^1(2ixR)\\ h_l^1(2ixr_g)\,j_l(2ixR)\end{Bmatrix}j_l(k'(t)\,r_g)\,dr_g.$$

Les I_l se calculent par récurrence, et ne nécessitent aucune intégration numérique, sauf un terme en $\int e^{ar}\sin br(dr/r)$.

Les coefficients $C^{l'}(l_p,m_p;\,l,m_p)$ sont les coefficients de Gaunt ([3]).

Les résultats précédents se simplifient dans le cas de $l_p=0$:

$$H_0^0(t,n)=\sum_{l=0}^{\infty}\sqrt{2l+1}\,(-1)^l j_l(k'_n R)\,Y_l^0(\omega_{k'})\,I_l.$$

([2]) WATSON, *Theory of Bessel Functions*, p. 358.

([3]) CONDON et SHORTLEY, *Theory of atomic spectra*, p. 175.

En pratique, seuls les termes correspondant à $l = 0, 1, 2, 3, 4$ sont à calculer.

Les résultats numériques feront l'objet d'une Communication ultérieure.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur le rapport γ des chaleurs spécifiques de l'argon sous pression.* Note de MM. **André Lacam** et **Jack Noury**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans cette Note sont présentés des résultats concernant le rapport $\gamma = C/c$ des chaleurs spécifiques de l'argon jusqu'à 950 atm déduites des valeurs expérimentales de la vitesse des ultrasons de 900 kHz. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux calculés par Michels et ses collaborateurs à partir de mesures purement thermodynamiques, ce qui semble indiquer l'absence d'une dispersion des ultrasons dans les gaz monoatomiques même aux pressions relativement élevées.

Ayant mesuré préalablement la vitesse des ultrasons de 900 kHz dans l'argon sous pression jusqu'à 950 atm ([1]) par la méthode de la diffraction de la lumière ([2]), nous avons déduit de ces valeurs expérimentales le rapport $\gamma = C/c$ des chaleurs spécifiques en fonction de la pression à la température de 25°C.

On sait que la vitesse V du son est donnée par la relation de Laplace,

$$V^2 = -\gamma v \left[\frac{\partial p}{\partial v} \right]_T$$

et qu'on peut obtenir immédiatement la valeur de γ en fonction du produit pv et de la densité d,

$$\gamma = \frac{V^2}{pv} \left[\frac{1}{1 + \frac{d^2}{p} \frac{\partial(pv)}{\partial(d)}} \right]$$

Les valeurs $\partial(pv)/\partial(d)$ ont été obtenues à partir des équations d'état expérimentales ([3]) de Michels et Wijker qui expriment le produit pv sous la forme

$$pv = A + Bd + Cd^2 + Zd^3 + Dd^4 + Yd^5 + Ed^6.$$

Les valeurs de la vitesse du son introduites dans ces calculs étant celles pointées sur la courbe moyenne des valeurs expérimentales, on peut admettre une précision de l'ordre de 1,2 % sur les valeurs de γ.

Ces résultats comme le montre la courbe ci-après concordent presque

---

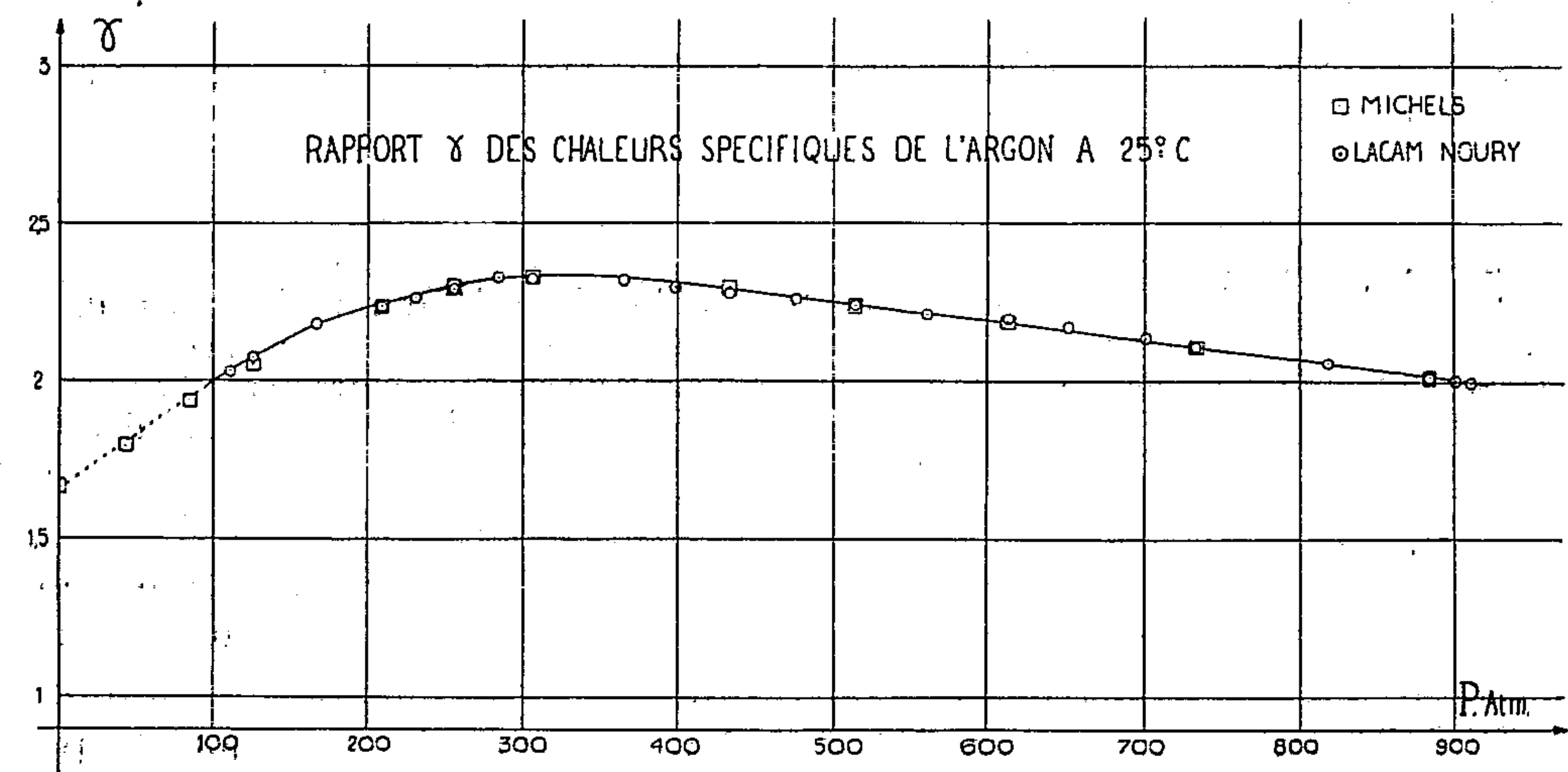
([1]) A. Lacam et J. Noury, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 362.

([2]) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2132.

([3]) A. Michels, Hub. Wijker et Hk. Wijker, Communications of the *Van der Waals-Fund*, n° 99.

exactement avec ceux déduits des valeurs C_p et C_v calculés séparément par Michels et ses collaborateurs ([4]) à partir des mesures de compressibilité.

Dans le domaine étudié, il semble donc que la vitesse des ultrasons dans l'argon ne subisse pas de dispersion en fonction de la fréquence.



Ceci est en accord avec les résultats obtenus par A. G. Chynoweth et W. G. Schneider ([5]) dans le xénon qui signalent toutefois une dispersion au voisinage immédiat de l'état critique.

P (atm).	V (m/s).	*d* (amagats).	γ.	P (atm).	V (m/s).	*d* (amagats).	γ.
110	341,5	105	2,03	475	510,5	383	2,25
124	345,5	120	2,08	513	531,5	400	2,24
165,5	359,5	160	2,18	559,5	555	420	2,21
208,5	374	200	2,24	611,5	582	440	2,20
230	383,5	219	2,26	650	600	453,5	2,17
254,5	396	240	2,29	700	622	470	2,14
283	411	263	2,34	732,5	635	480	2,11
305,5	422	280	2,32	818	668	503,5	2,06
364	453	320	2,315	883	691,5	520	2,01
397,5	470	341	2,29	900	697,5	523,5	2,00
432	488	360	2,275	910	701	526	1,995

([4]) A. Michels, R. J. Lunbeck et G. J. Wolkers, Communications of the *Van der Waals-Fund* n° 101.

([5]) *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1777.

MAGNÉTISME. — *Observations sur les propriétés magnétiques du dysprosium métallique*. Note (*) de M. **Félix Trombe**, présentée par M. Gaston Dupouy.

J'ai montré précédemment [1] que le dysprosium, ferromagnétique aux basses températures ($\theta_f = 105°$ K), suit, entre 250 et 750° K, la loi de Curie-Weiss avec un moment conventionnel, 10,64 μ_B, sensiblement égal à celui de l'ion Dy^{+++} : 10,6 μ_B. En outre, dans le même travail, était signalée une importante anomalie magnétique vers 178° K.

Récemment, avec M. Foëx [2], [3], nous avons établi que le gadolinium et le dysprosium ont des anomalies de dilatation de même allure, le premier à son point de Curie ferromagnétique (289° K), le second à la température de son anomalie magnétique (178° K). Pour ces deux métaux, le coefficient de dilatation, d'abord très faible, prend brusquement, au voisinage de la température de transformation, une valeur comparable à celle que l'on trouve pour les autres métaux des terres rares non ferromagnétiques.

D'après ce qui précède, l'anomalie du dysprosium, à 178° K, paraît avoir autant d'importance qu'un point de Curie. C'est pourquoi j'ai repris, dans différents champs, l'étude magnétique de ce métal à basse température.

La figure ci-après donne les valeurs de χ en fonction de T pour des champs de 4350, 6350 et 7800 Oe et les valeurs de $1/\chi$ dans le domaine paramagnétique. On peut tirer de ces résultats, ainsi que d'autres mesures faites dans des champs plus faibles, les conclusions suivantes.

Au-dessus de 250° K (A), le dysprosium suit la loi de Curie-Weiss. De A à B (250-178° K), il reste paramagnétique mais la représentation en $1/\chi$ et T n'est plus dans l'alignement de la droite de haute température : la courbe passe légèrement au-dessous de la droite.

A partir de B, température de l'anomalie, le dysprosium possède une sensibilité au champ inverse de celle que l'on observe pour les ferromagnétiques, c'est-à-dire que la susceptibilité χ croît avec le champ agissant. Ce phénomène, maximum en B où il atteint près de 8 % pour l'intervalle de champs 4350-7800 Oe, décroît et s'annule entre 153 et 160° K (C). Rappelons, sans en tirer de conclusions, que le point de Curie paramagnétique (157° K) est situé dans cet intervalle.

(*) Séance du 2 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 19.

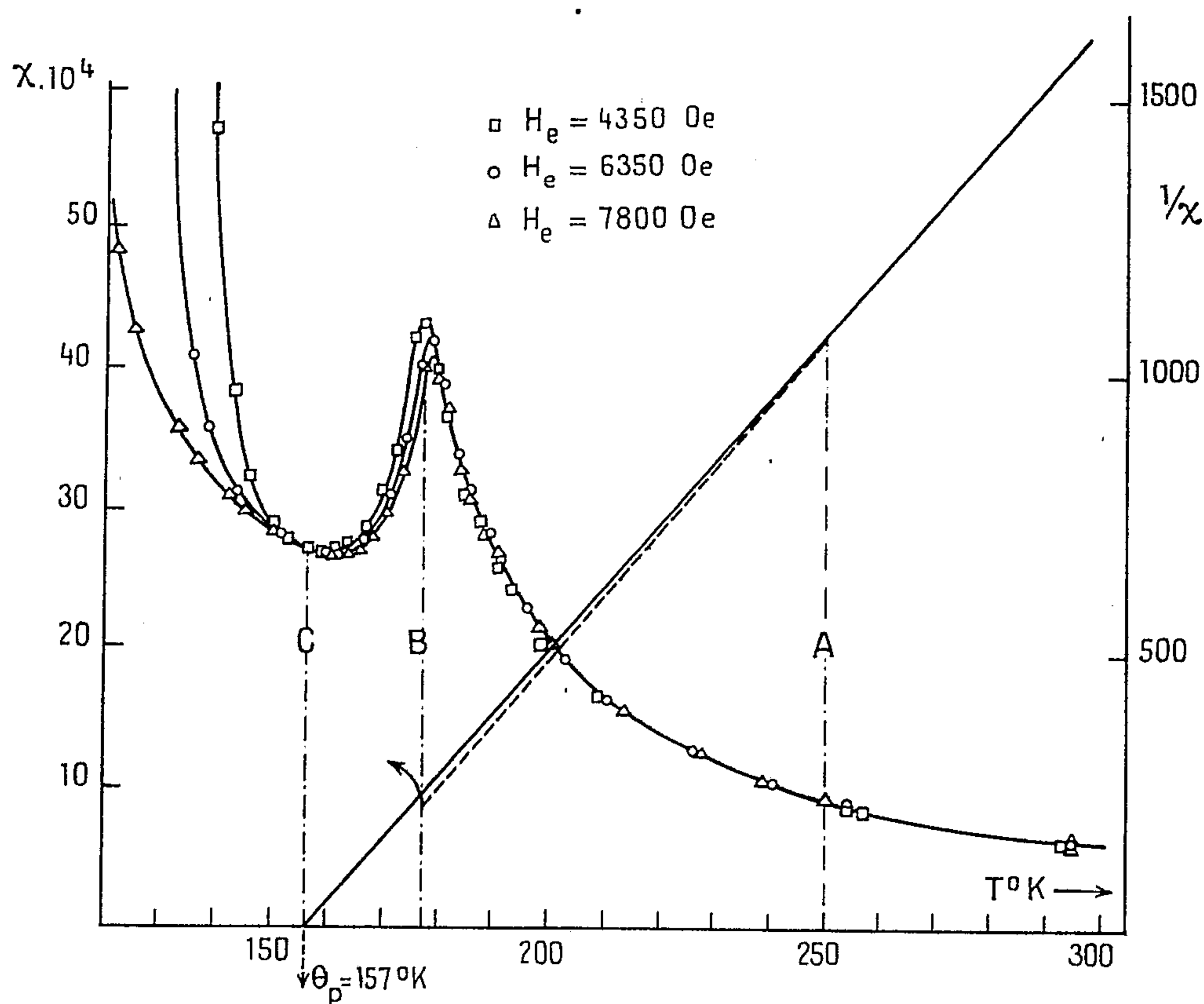
(2) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 42.

(3) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 163.

L'allure des courbes entre A, B et C permet de conclure que le dysprosium présente, entre les zones para et ferromagnétiques, un antiferromagnétisme caractérisé :

1° par un maximum très aigu de la valeur de χ en fonction de la température;

2° par un accroissement de la susceptibilité en fonction du champ, phénomène déjà observé par H. Bizette pour l'oxyde de manganèse MnO ([4]) et par Ch. Henry La Blanchetais pour l'oxyde de cobalt CoO ([5]).



Au delà de C, vers les basses températures, on trouve les effets de saturation habituels des ferromagnétiques.

A 77° K, à moins de 30° au-dessous de son point de Curie la courbe d'aimantation du dysprosium se place déjà nettement au-dessus de celle du gadolinium ([6]) : dans un champ extérieur de 10 000 Oe, les aimantations sont respectivement de 230 et 210 C. G. S.

([4]) *Annales de Physique*, 12e série, 1, mai-juin 1946.

([5]) *J. Phys. Rad.*, 12, n° 8, 1951, p. 765.

([6]) F. Trombe, *Annales de Physique*, 11e série, 7, 1936.

Il est donc fort probable que l'aimantation à saturation $\sigma_{0,\infty}$ du dysprosium est également supérieure à celle du gadolinium (253,5 C. G. S.) qui, rappelons-le, est elle-même plus élevée que celle du fer (221,7 C. G. S.).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Résultats de mesure de constantes diélectriques à 9500 MHz par une nouvelle méthode.* Note (*) de MM. **Serge Le Montagner** et **Jean Le Bot**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué le principe d'une nouvelle méthode de mesure de la constante diélectrique complexe en ondes centimétriques; dans la présente Note, nous exposons quelques résultats expérimentaux obtenus à l'aide de cette méthode.

Nos mesures ont d'abord porté sur des échantillons solides d'un diélectrique à faibles pertes, le polyéthylène; nous avons essayé différents diamètres croissants d'échantillons et nous avons toujours trouvé une valeur en bon accord avec celle donnée par différents auteurs par d'autres méthodes, à condition toutefois que le diamètre de l'échantillon satisfasse à $d/a \leqq 0,1$.

Nous avons ensuite étudié un liquide non polaire : le benzène, enfermé dans un tube de verre à parois très mince, calibré par pesée de mercure. La mesure de l'admittance propre du tube étant faite avant l'expérience, puis soustraite de l'admittance mesurée, nous avons obtenu des valeurs s'accordant à 1,5 % près avec celles des tables, mais systématiquement trop faibles. Nous avons pensé alors qu'il serait plus simple de calibrer le tube par une mesure avec le benzène, corps dont on connaît la constante diélectrique avec grande précision, le diamètre ainsi obtenu permet de corriger éventuellement une légère distorsion du champ électrique à l'intérieur du tube.

Dans ces conditions, nous avons mesuré la constante diélectrique de corps polaires purs : acétone, nitrobenzène, eau et de corps polaires en solution : bromobenzène et acétone dans le benzène, étudiés par plusieurs auteurs.

Nos résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau ci-après.

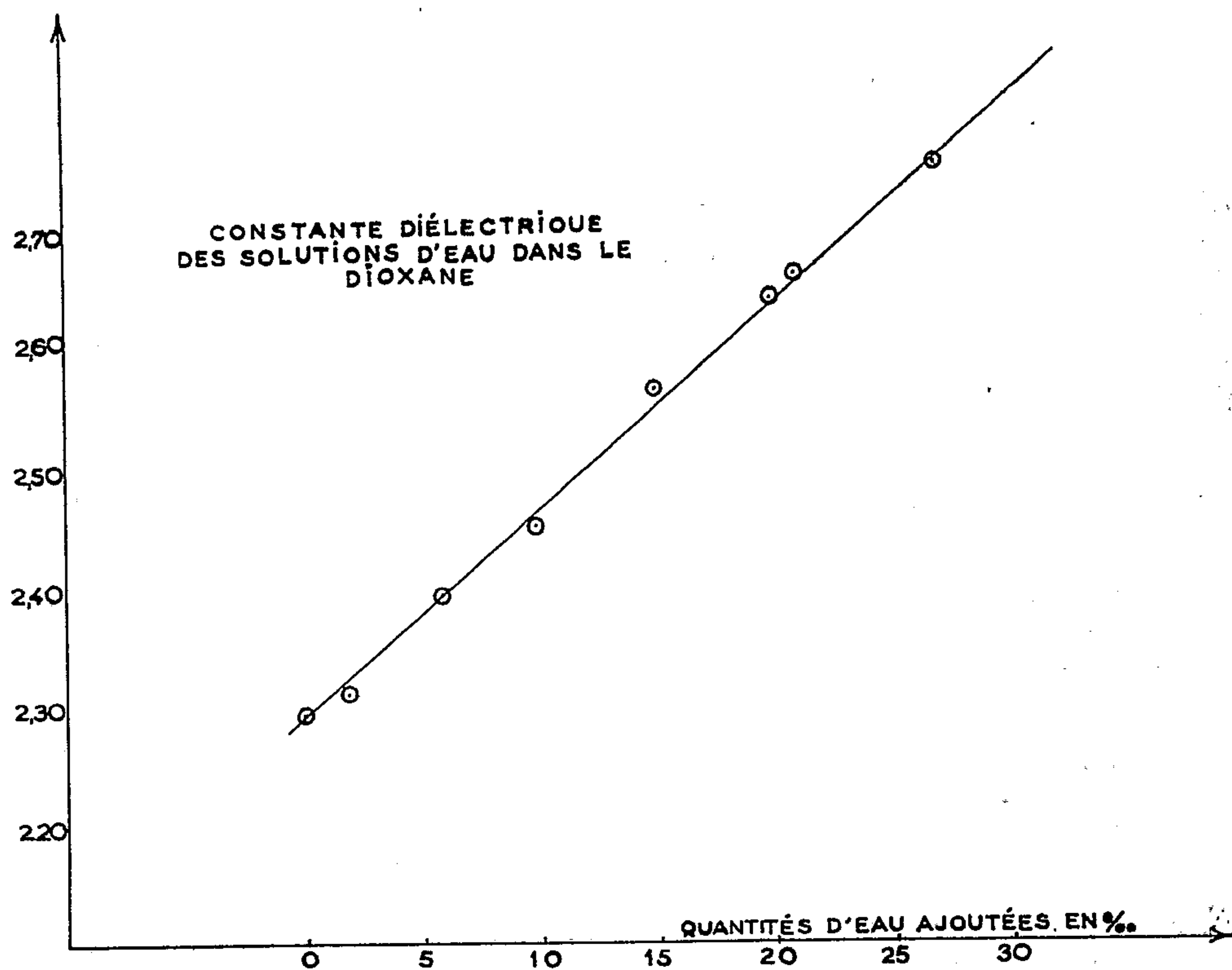
Pour vérifier, d'autre part, la sensibilité de la méthode, nous avons essayé d'ajouter des quantités connues et faibles d'eau à du dioxane pur R. P. Nos résultats sont résumés dans la courbe ci-après; on voit qu'une variation de seulement 1/1000 d'eau est tout à fait décelable sur la courbe.

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) J. Le Bot et S. Le Montagner, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 469.

Substance.	Résultats. ε'.	ε''.	tg δ.	Littérature. ε'.	ε''.	tg δ.	Références.
Polyéthylène..........	2,26	–	–	2,26	–	–	(2)
Plexiglass.............	2,54	–	–	2,59	–	–	(2)
Acétone...............	18,5	3,10	0,167	20	3,5	0,175	(3)
Nitrobenzène..........	8,1	6,4	0,79	8,8	6,6	0,75	(4)
Eau...................	44	19	0,432	43	19,8	0,46	(2)
Bromobenzène dans benzène (4 g/100 cm^3)...	2,45	–	–	2,43	–	–	(5)
Acétone dans benzène (4 g/100 cm^3).......	2,87	0,20	–	3,0	0,175	–	(5)

Signalons, enfin, comme avantages de la méthode : la faible quantité de produit employé, la possibilité d'étudier des liquides agressifs pour le métal du guide et la commodité des calculs; de plus, le tube contenant



l'échantillon pouvant être relié à une enceinte extérieure, il est facile de faire subir des transformations au produit tout en suivant, *de façon permanente, l'incidence du traitement sur sa constante diélectrique.*

(2) MORENO, *Microwave transmission design data*, Mc Graw Hill, p. 200, 204 et 206.
(3) P. ABADIE, *Trans. Faraday Soc.*, 42 A, 1946, p. 148.
(4) P. GIRARD et P. ABADIE, *Trans. Faraday Soc.*, 42 A, 1946, p. 42.
(5) W. HALL et G. HALLIDAY, *Trans. Faraday Soc.*, 42 A, 1946, p. 158.

SEMI-CONDUCTIBILITÉ. — *Sur la théorie de l'effet photomagnétoélectrique.* Note de MM. **Pierre Aigrain** et **Hubert Bulliard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne une théorie approchée, en bon accord avec l'expérience, de l'effet photomagnétoélectrique, observé d'abord par Kikoïn et Noskov.

L'effet photomagnétoélectrique découvert par Kikoïn et Noskov en 1934 [1], consiste en l'apparition d'une d. d. p. entre deux extrémités d'une lame de semi-conducteur éclairée sur une face, et à laquelle est appliqué un champ magnétique parallèle aux faces. La d. d. p. est perpendiculaire au champ. Les mesures de Kikoïn et Noskov avaient porté sur la cuprite, à la température de l'air liquide, et des champs photomagnétoélectriques de 5 V/cm avaient été observés.

Une théorie de cet effet a été donnée par Frenkel [2] en 1935. Frenkel attribue l'effet photomagnétoélectrique à l'effet Hall sur la d. d. p. de Dember qui apparaît entre la face éclairée et la face sombre. Or l'effet est lié non à l'existence d'un champ électrique dans le conducteur mais au passage d'un flux de porteurs libres perpendiculairement au champ magnétique.

Dans le cas de l'effet photomagnétoélectrique ces porteurs (des deux types) produits par la lumière sur la face éclairée se déplacent principalement par diffusion sous l'influence de gradients de concentration. Dans le cas où les électrons libres et les trous positifs ont des mobilités égales, il n'apparaît pas de d. d. p. de Dember, mais l'effet photomagnétoélectrique subsiste.

Nous avons repris la théorie de l'effet photomagnétoélectrique dans le cas simple des mobilités égales. On peut d'ailleurs montrer qu'en première approximation, les résultats seront valables si les mobilités sont inégales, à condition d'utiliser dans les formules une mobilité moyenne donnée par $\mu = 2\mu_1\mu_2/(\mu_1 + \mu_2)$.

Les notations sont :

h, hauteur du spécimen;

l, épaisseur du spécimen;

N, densité des porteurs libres dans le spécimen non éclairé;

$D = kT/e$, coefficient de diffusion;

τ, durée de vie des porteurs libres;

β, paramètre défini par $D\beta^2\tau = 1$;

α, coefficient d'absorption de la lumière par le spécimen (en cm^{-1});

L, intensité d'éclairement (en photons/cm^2, s);

---

(1) *Phys. Zeits. fur Sov. Union*, 5, 1934, p. 586.

(2) *Phys. Zeits. fur Sov. Union*, 5, 1935, p. 185.

σ, vitesse de recombinaison en surface;
H, champ magnétique.

Nous trouvons alors que la d. d. p. photo-magnétoélectrique est donnée par

(1) $$V_k = \frac{AL}{B + L},$$

avec

(2) $$A = \frac{kH}{c\left[1 + \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2\right]} \frac{D^2\alpha\beta}{\sigma + D(\alpha + \beta)}$$

et

(3) $$B = \frac{Nl}{2} \frac{\beta D(\sigma + \beta D)(\alpha + \beta)}{\sigma + D(\alpha + \beta)}$$

lorsque $\beta l \gg 1$. Remarquons que la photorésistance du même spécimen est donnée par

(4) $$\frac{\Delta R}{R} = \frac{L}{B}.$$

Ces formules sont en excellent accord avec les résultats de Kikoïn et Noskov, ainsi qu'avec nos mesures sur le germanium à la température ordinaire qui font l'objet d'une autre publication.

En pratique le coefficient A est le plus accessible, car sa mesure ne nécessite pas la connaissance de L. On peut mesurer soit la limite de V_k pour L fort, soit le rapport de V_k à $\Delta R/R$. La mesure de A pour une radiation très absorbée donne $D\beta$. La variation de A avec α donne $\beta + (\sigma/D)$. D'où β et σ si D est connu.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire quadrupolaire de* $HgCl_2$. Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

La molécule est linéaire et symétrique (distance HgCl = 2,25 Å). Admettons ([1]) que les deux électrons $(6s)$ de Hg passent dans les états hybrides $(6s) \pm (6p_z)$ (Oz suivant l'axe de la molécule). Ces hybrides se couplent, par covalence, chacun avec un électron $(3p_z)$ d'un des atomes Cl. En ajoutant un terme ionique, la fonction de Heitler-London de chaque liaison s'écrit ainsi

$$A[(Hg)^{(1)}(Cl)^{(2)} + (Hg)^{(2)}(Cl)^{(1)} + a(Cl)^{(1)}(Cl)^{(2)}],$$

(1) et (2) désignent les deux électrons d'une liaison HgCl. A est le coefficient de normalisation $(2 + 2s^2 + 4aS + a^2)^{-\frac{1}{2}}$, où S désigne l'intersection des orbites atomiques $\iiint (Hg)(Cl)\,d\tau$. L'interaction des deux électrons d'une

([1]) Coulson, *Valence*, Oxford, Clarendon Press.

liaison avec le quadrupole nucléaire de Hg se traduit par l'hamiltonien

$$\mathcal{H}_1 = \frac{eqQ}{4I(2I-1)}[3I_z^2 - I(I+1)],$$

où $I = 3/2$ et $Q = 0,5 \cdot 10^{-24}$ cm² sont le spin et le quadrupole de l'isotope (201). q est donné par

$$A^2 e \iiint [(Hg)^{(1)}(Cl)^{(2)} + (Hg)^{(2)}(Cl)^{(1)} + a(Cl)^{(1)}(Cl)^{(2)}] \left[\left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)^{(1)} + \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right)^{(2)}\right] d\tau$$

(les coordonnées sphériques sont centrées en Hg et l'intégration est étendue à tout l'espace). L'invariance de cette expression dans la symétrie par rapport à Hg montre que l'hamiltonien total $\mathcal{H}$ est le double de $\mathcal{H}_1$. Par suite des effets d'écran électronique très importants dans Hg, le gradient de la fonction d'onde (Cl) est très faible au voisinage du noyau de Hg; nous pouvons donc négliger le terme d'interférence

$$\iiint (Hg) \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} (Cl)\, d\tau.$$

L'hamiltonien se réduit ainsi à

$$2A^2 e \iiint |(Hg)|^2 \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} d\tau = \frac{1}{2 + 2S^2 + 4aS + a^2} \iiint |(6p_z)|^2 \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} d\tau$$

(règle de sélection : $l = l' \neq 0$, $l = l' \pm 2$).

Nous avons calculé cette intégrale à partir de la structure fine du spectre de Hg. La configuration $(6s, 6p)$ donne un singlet à 30 112,8 cm⁻¹ et le triplet inversé (46 536,2) (44 768,9) (40 138,3). La théorie de H. Wolfe (²) permet de calculer la largeur δ du doublet de structure fine de l'électron $(6p)$. Nous avons obtenu $\delta = 5\,622,3$ cm⁻¹. Nous pouvons en déduire la valeur moyenne de $(1/r^3)$ pour cet électron $(\overline{1/r^3}) = 8,5$ (rayon de Bohr)⁻³, en prenant la charge de Hg égale à 76 pour faire la correction relativiste. Portant cette valeur dans (3) on obtient l'hamiltonien en fonction de a et s :

$$(1) \qquad \mathcal{H}_{Hg} = \frac{(265) \cdot 10^{-20}}{2 + 2S^2 + 4aS + a^2}\left(I_z^2 - \frac{5}{4}\right) \quad \text{(C. G. S.)}.$$

L'hamiltonien pour Cl se forme de la même manière, mais en tenant compte de la contribution $-(1/2)q'_p$ de chacun des quatre électrons $3p$ non liés à Hg. Nous adoptons pour q'_p la valeur qu'a donnée Townes. Désignons par α l'effet des hybridations $(3s, 3p)$ et des perturbations des électrons non liés. On obtient :

$$(2) \qquad \mathcal{H}_{^{35}Cl} = (365,4) \cdot 10^{-21}\left(\frac{1 + 2S^2 + 2aS}{2 + 2S^2 + 4aS + a^2} + \alpha\right)\left(I_z^2 - \frac{5}{4}\right).$$

(²) *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 443.

De (1) et (2) on déduit que les noyaux subissent les transitions $I_z = 1/2 \rightleftharpoons 3/2$ si on les soumet à des ondes de fréquence

$$\nu_{Hg} = \frac{800.10^6}{2 + 2S^2 + 4aS + a^2}, \quad \nu_{^{35}Cl} = (110,4).10^6 \left(\frac{1 + 2S^2 + 2aS}{2 + 2S^2 + 4aS + a^2} + \alpha \right) \text{ (cycles/sec).}$$

L'évaluation *a priori* des paramètres est très incertaine, en particulier par suite de la difficulté qu'il y a à obtenir une fonction d'onde correcte pour l'état ($6p$) de Hg. La résonance de ^{35}Cl a été observée (3) à 22,26 et 22,07 MHz. Ceci confirme bien le caractère peu ionique de la liaison. L'existence de deux fréquences s'explique par le fait qu'il y a deux positions pour Cl dans le cristal. L'attribution à a et S de valeurs voisines de (0,4) et (0,5) conduit à chercher la fréquence de Hg au voisinage de 230 MHz. Cette fréquence pourrait être modifiée en particulier par des déformations de la couche ($5d$).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des coïncidences vraies observées lors de la désintégration du radioélément* ^{32}P. Note de M. **Maurice Duquesne**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans une précédente Note (1) nous indiquions une méthode pour évaluer les coïncidences ayant pour cause la diffusion en arrière des électrons par des compteurs β sans paroi. Son application nous avait permis de signaler l'existence de coïncidences vraies dans les émetteurs ^{32}P et ^{35}S.

Tenant compte de ces premiers résultats, nous avons repris cette étude dans le cas particulier de ^{32}P en utilisant une géométrie symétrique du support de source (*fig.* 1) et des compteurs à fenêtres de mica dans le vide.

Rappelons quelques définitions :

N_0, nombre de désintégrations par minute dans l'angle solide 4π;

N_1, N_2, nombre d'impulsions enregistrées par minute par les compteurs C_1 et C_2;

ω_1, ω_2, angles solides des compteurs C_1 et C_2 en pour cent de 4π;

θ, angle des directions des axes des compteurs;

S, surface de passage entre les régions où se trouvent les compteurs C_1 et C_2 (la source est déposée au centre de la surface S sur une feuille très mince);

α', probabilité d'avoir un rayonnement associé au rayonnement β^- du nuclide ou formé secondairement à l'intérieur de la surface S;

ε_1, ε_2, efficacité des compteurs C_1 et C_2 à ce rayonnement.

(3) Buyle-Bodin et Monfils (Publication en préparation).

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1159.

Dans ces conditions :

$$N_1 = N_0\omega_1(1+\alpha_1), \qquad \alpha_1 = \alpha'\varepsilon_1; \qquad N_2 = N_0\omega_2(1+\alpha_2), \qquad \alpha_2 = \alpha'\varepsilon_2;$$

$$N_c = N_0\omega_1\omega_2(\alpha_1+\alpha_2); \qquad \frac{N_c}{N_1+N_2} = \frac{\omega_1\omega_2(\alpha_1+\alpha_2)}{\omega_1(1+\alpha_1)+\omega_2(1+\alpha_2)}.$$

Si les deux compteurs sont identiques : $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$:

$$\frac{N_c}{N_1+N_2} = \frac{2\alpha\omega_1\omega_2}{(1+\alpha)(\omega_1+\omega_2)}.$$

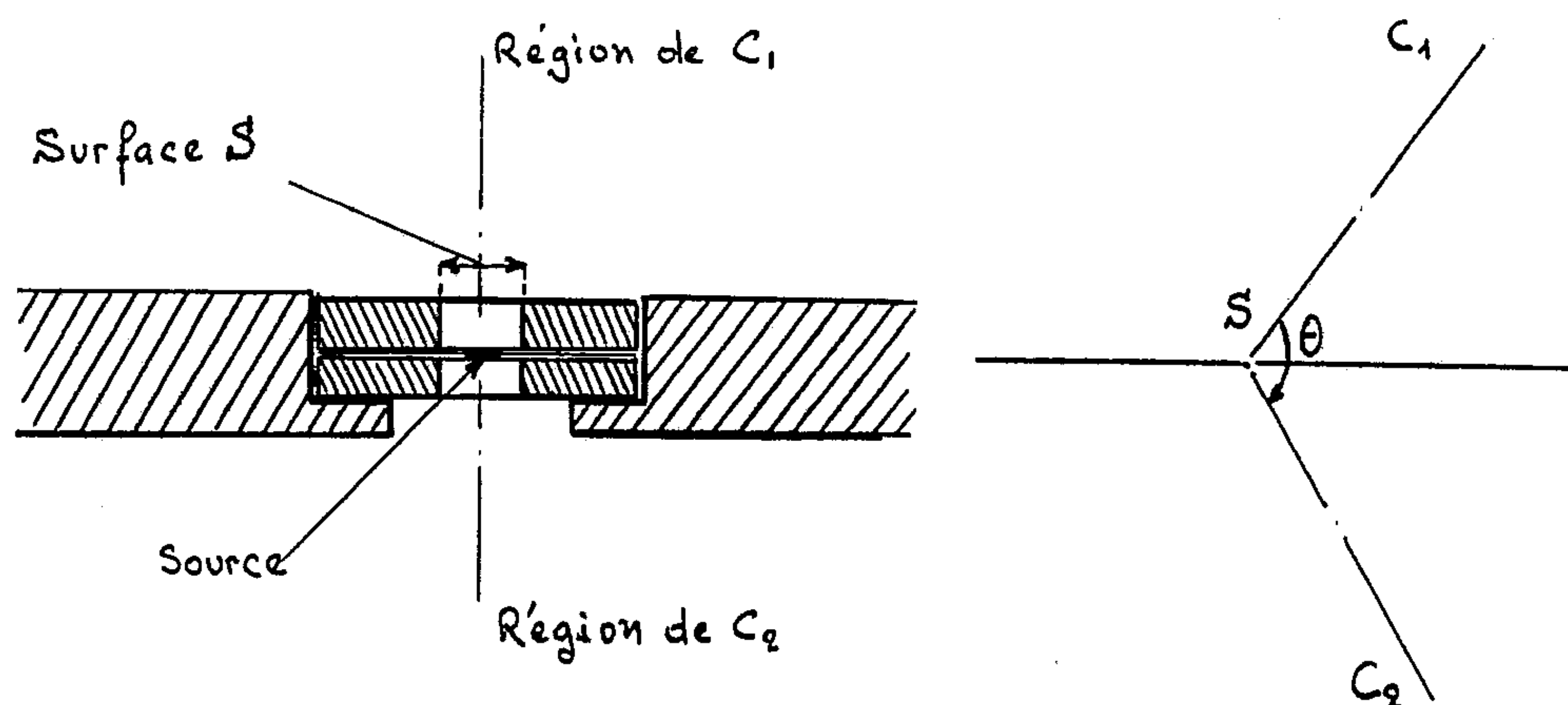
Dans nos expériences nous avions $\omega_1 \simeq \omega_2$ et α de l'ordre de 10^{-3} de sorte que nous pouvions prendre

$$\frac{N_c}{N_1+N_2} \simeq \omega\alpha.$$

L'expérience montre que $N_c/(N_1+N_2)$ est de la forme

$$\frac{N_c}{N_1+N_2} = a + b.S \qquad (S < \text{section des compteurs}(.$$

$a = \omega\alpha$ caractérise les coïncidences vraies $b = 2\omega j$ caractérise la diffusion (j étant la probabilité pour qu'un électron diffusé en arrière par un compteur



et passant par S, soit dirigé vers la région de l'autre compteur pouvant ainsi donner lieu à une coïncidence parasite.)

Pour des compteurs donnés, j est fonction de l'angle θ et de l'énergie maximum du spectre : $j = j(E_{max}, \theta)$.

Pour des valeurs données de θ et ω nous effectuons deux séries de mesures :

1° Mouvement propre en coïncidences sur S_1, S_2, S_3 :

$$S_1 = 1,4 \text{ mm}^2, \qquad S_2 = 16 \text{ mm}^2, \qquad S_3 = 78 \text{ mm}^2.$$

2° Expériences en coïncidences, la même source étant montée successivement sur S_1, S_2, S_3.

Nous obtenons alors, par extrapolation de $N_c/(N_1+N_2)=f(S)$, la valeur a c'est-à-dire α.

Une absorption ($\theta = 180°$, $\omega = 7{,}5\,\%$) dans Be, Al, Au, montre que les rayons en coïncidences sont de nature électronique et s'absorbent complètement dans $20\ mg/cm^2$ de matière ($E = 125\ keV$). En conséquence nous pouvons prendre $\varepsilon = 1$ et $\alpha' = \alpha$ (la valeur α_{exp} étant alors corrigée de l'absorption due à la fenêtre de mica des compteurs).

En faisant varier soit ω soit θ on montre que α' est marqué d'une corrélation angulaire.

$\theta = 180°$.				$\omega = 1{,}5\,\%$.			
ω.	α_{exp}.	α'.	j.	θ.	α_{exp}.	α'.	j.
0,45 %	$1{,}4.10^{-3}$	$2{,}1.10^{-3}$	$0{,}4\ .10^{-4}$	180°	$1{,}6.10^{-3}$	$2{,}4\pm0{,}6.10^{-3}$	$0{,}33.10^{-4}$
1,5 »	1,6 »	$2{,}4\ \pm0{,}6.10^{-3}$	0,33 »	60°	8 »	$12\ \pm2$ »	0
7,5 »	2,5 »	$3{,}75\pm1$ »	0,37 »				

Ce phénomène semble général, nous l'avons observé dans le cas des émissions β^- de ^{35}S, ^{32}P et RaE.

Dans les expériences d'absorption, les écrans étaient placés contre les fenêtres des compteurs. Nous avons pu montrer en effet le rôle de la distance d des écrans à la source; (si d est très petit, le nombre de coïncidences augmente par formation d'électrons projetés). Nous avons d'autre part vérifié que les électrons projetés par les parois de S_1 ne perturbaient pas nos résultats.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur la radioactivité des ampélites.*

Note de M. **René Coppens**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Dans une Note aux Comptes rendus (1), Mlle Muchemblé a signalé la radioactivité élevée des schistes ampéliteux du terrain houiller du nord de la France. La radioactivité de ces roches a été mesurée par leur teneur en radium ce qui ne donne évidemment qu'une teneur globale. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier l'activité de quelques ampélites par les plaques nucléaires afin de se rendre compte de la répartition de l'activité. Les échantillons nous ont été donnés par M. le Doyen Milon, Directeur de l'Institut de Géologie de Bretagne et M. Philippot, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Rennes.

Confirmant, dans l'ensemble, les résultats de Mlle Muchemblé, nous avons constaté que les ampélites ont, en général, une activité supérieure à celle des roches sédimentaires et souvent même supérieure à celle des roches

(1) Muchemblé, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 270.

éruptives. L'activité est évaluée par le nombre N de rayons α émis par centimètre carré et par seconde. Les roches éruptives acides donnent en moyenne $N = 2.10^{-3}$ (certains granites atteignent cependant $N = 3.10^{-3}$). Les roches sédimentaires ont une activité correspondant à environ $N = 0,8.10^{-3}$.

Une quinzaine d'échantillons d'ampélite ont montré une activité nettement supérieure, N variant de $1,4.10^{-3}$ à $5,2.10^{-3}$. Une seule ampélite s'est révélée peu active avec $N = 0,4.10^{-3}$.

La répartition de la radioactivité des ampélites se différencie totalement de celle des roches éruptives. Alors que pour ces dernières l'activité se trouve concentrée dans des inclusions plus ou moins riches en uranium ou en thorium (parfois jusqu'à 70 % d'U ou de Th), les ampélites ont une activité régulièrement répartie dans la masse. Les inclusions sont très rares. On rencontre parfois cependant sur l'émulsion des amas de trajectoires de rayons α et l'on peut calculer approximativement la teneur des inclusions qui leur ont donné naissance. C'est ainsi que nous avons pu distinguer quelques inclusions à faible teneur en thorium (N de l'ordre de quelques dizièmes, C_{Th} : 1 %) et même isoler à l'aiguille des zircons dont nous avons pu mesurer l'activité ($N = 0,2$) par une pose spéciale. Nous avons repéré également une inclusion à $N = 3$ ($C_{Th} = 6$ ou 7 %). Dans un cas tout à fait particulier, dont il est difficile de tenir compte, nous avons pu examiner des inclusions plus riches (30 % d'U).

L'activité des ampélites est due à de l'uranium mais aussi à du thorium (facilement reconnu par les trajectoires longues du Th C'). En raison des faibles teneurs en matières radioactives il n'est pas possible de déterminer avec exactitude le rapport C_{Th}/C_U des concentrations en Th et en U. En admettant ce rapport égal à 3 comme dans l'ensemble des roches éruptives, on arriverait à des teneurs en radium variant de $1,7.10^{-12}$ à $6,25.10^{-12}$. Cependant le nombre restreint de trajectoires de ThC' semble indiquer un rapport C_{Th}/C_U nettement inférieur à 3. Les teneurs en Radium seraient donc supérieures à celles indiquées ci-dessus et parfaitement en concordance avec celles données par Mlle Muchemblé.

EN RÉSUMÉ, *à part de rares exceptions, les ampélites ont une activité supérieure à celle des autres roches sédimentaires et même de la plupart des roches éruptives.*

Cette activité est due à l'uranium et au thorium, mais la teneur en thorium semble faible.

Contrairement à ce qui a lieu pour les roches éruptives, la radioactivité des ampélites est répartie uniformément dans la masse. Les inclusions sont très rares et généralement peu actives.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Entraînement du nitrate de cœsium dans le nitrate de potassium cristallisé en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'entraînement du nitrate de cœsium par NO_3K est suivi à l'aide du radio-isotope ^{137}Cs pour des rapports R_0 ([1]) variant de 3.10^{-9} à 10^{-1}. La teneur en cœsium à l'intérieur des cristaux ne dépend pas de la grandeur de ceux-ci et varie linéairement avec la concentration de la solution. L'entraînement de NO_3Cs est du même ordre de grandeur que celui de NO_3Na déterminé précédemment ([2]).

Dans une Note précédente ([2]) nous avons étudié l'entraînement du nitrate de sodium au cours de la cristallisation de solutions aqueuses de nitrate de potassium. La teneur en NO_3Na a été déterminée à l'intérieur des cristaux; elle est donnée par la loi ([1]) :

$$(1) \qquad e = kR_0, \qquad \text{avec} \quad k_{NO_3Na} = 2,1.10^{-3}.$$

Nous nous proposons d'étudier maintenant l'entraînement d'un autre nitrate alcalin afin de suivre le phénomène en fonction du rayon ionique (r). L'élément choisi, le cœsium, a un ion notablement plus gros que le potassium et le sodium (r_{Cs^+} : 1,69 Å; r_{K^+} : 1,33 Å et r_{Na^+} : 0,95 Å), aussi nous a-t-il paru intéressant de comparer l'entraînement des ions Na^+ et de Cs^+ dont l'un est plus petit et l'autre plus gros que le cation principal K^+, l'écart des rayons étant à peu près le même.

L'indicateur radioactif utilisé est le ^{137}Cs, de période 35 ans, qui est extrait sans entraîneur des produits de fission de l'uranium par le Commissariat à l'Énergie Atomique.

Des solutions de NO_3K saturées à 32° sont additionnées de ^{137}Cs et de NO_3Cs inactif en quantités variables afin d'avoir des rapports R_0 différents. Elles sont refroidies à 10°, et les cristaux formés sont essorés; puis la distribution de l'impureté est déterminée par le procédé de dissolution progressive décrit précédemment. Les résultats sont exprimés en portant la concentration de NO_3Cs entraîné (e) en fonction de la distance moyenne (d) au centre du cristal. La figure 1 représente deux courbes obtenues de cette façon dont l'une se rapporte à des gros et l'autre à des petits cristaux. Elles sont situées aux deux extrémités du domaine des concentrations étudiées $R_0 = 3.10^{-9}$ et $R_0 = 10^{-1}$. Les courbes montrent que dans la région centrale l'entraînement ne varie que lentement : en un point donné il est

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) J. Pauly, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2203. Le rapport R_0 = masse impureté/masse NO_3K exprime la concentration en impureté de la solution.

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1215.

proportionnel au rapport R_0 et ne dépend pas de la grosseur des cristaux. Dans la zone périphérique la teneur en impureté augmente rapidement par suite de l'occlusion entre les grains de l'eau-mère riche en NO_3Cs.

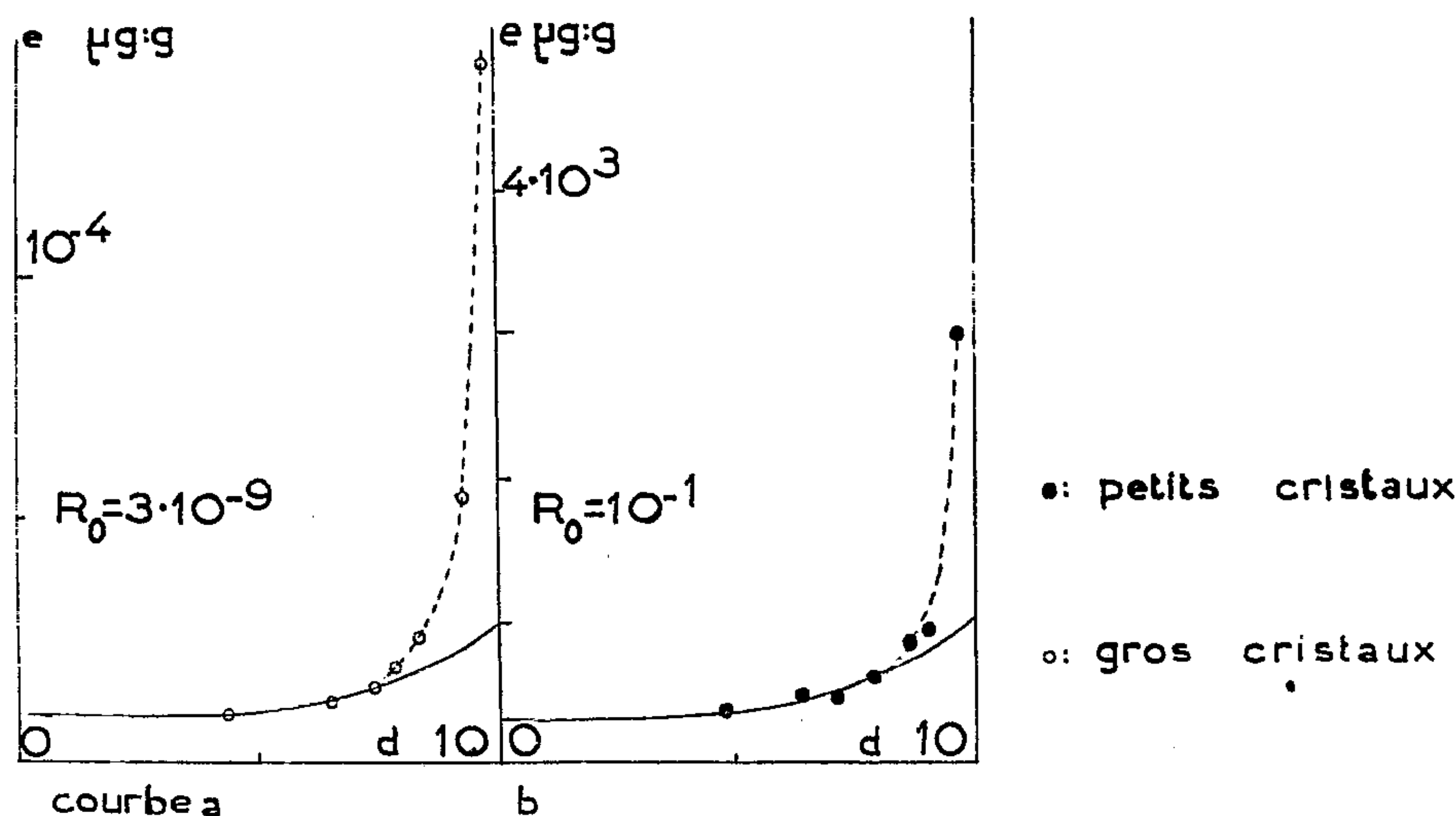


Fig. 1. — Distribution de NO_3Cs déterminée par dissolution progressive des cristaux de NO_3K.

Afin d'éviter cet effet superficiel, des gros cristaux sont lavés à quatre reprises par 20 cm³ d'une solution saturée de NO_3K dans un tube à fond filtrant en verre fritté, bouché aux deux extrémités et agité pendant une demi-heure. Finalement la solution est aspirée, et l'opération est recommencée. Ensuite un gros cristal ainsi lavé (poids de l'ordre de 1 g) est isolé pour être dissous progressivement. Pour cela, il est arrosé à plusieurs reprises sur toute sa surface par un fin jet d'eau (~ 5 cm³); après chaque opération il est séché

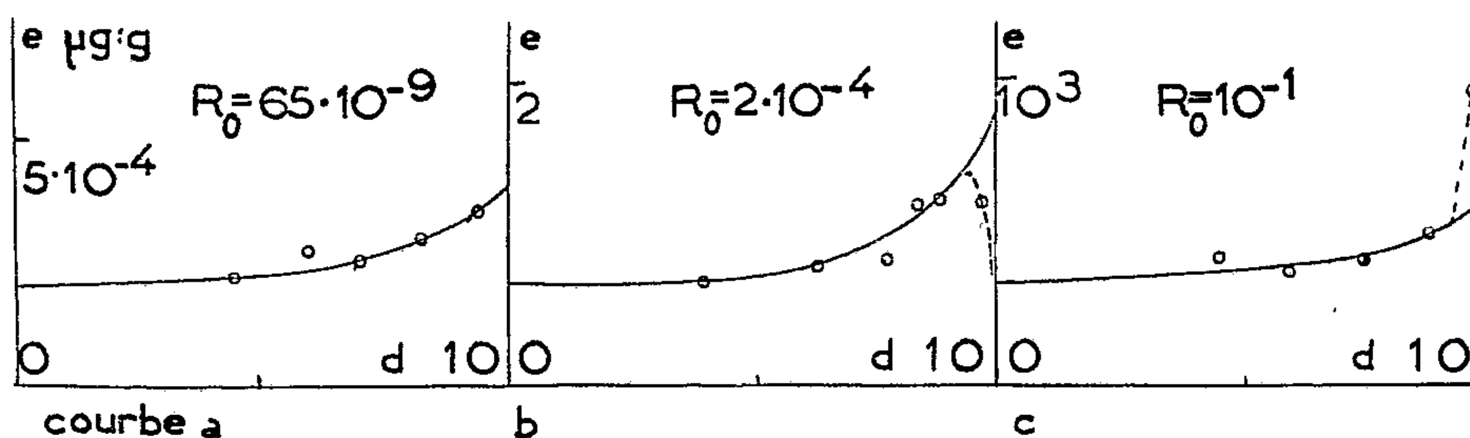


Fig. 2. — Répartition de NO_3Cs à l'intérieur des gros cristaux lavés avec une solution saturée de NO_3K.

soigneusement avec du papier-filtre afin d'éviter toute contamination entre les couches successives. Les solutions obtenues recueillies séparément sont évaporées, et l'activité du résidu est mesurée. La figure 2 représente la distribution pour quelques concentrations en NO_3Cs de la solution initiale. Les points expérimentaux suivent bien la loi que nous avons établie précé-

demment (³) :

$$(2) \qquad e = \frac{kR_0}{1 - \frac{M}{a}\left(\frac{d}{10}\right)^3} \qquad \text{(courbe en trait plein)},$$

M étant la masse de cristaux formés à partir d'une solution contenant a grammes de NO_3K. Au voisinage immédiat de la surface il peut subsister encore une légère perturbation (courbe en tirets).

Ces expériences montrent que l'entraînement de NO_3Cs par le nitrate de potassium suit bien la loi (1) avec $k_{NO_3Cs} = 3,1.10^{-3}$.

Nous pouvons conclure que NO_3K fixe avec une facilité analogue les ions Na^+ et Cs^+, bien que le premier soit plus petit que K^+ et le second plus gros, les écarts des rayons ioniques étant voisins.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la structure poreuse de certains gels de silice*. Note de MM. **Henry Brusset** et **Mohamed Makki**, présentée par M. Paul Pascal.

Une série de gels a été préparée par décomposition d'une solution de silicate de soude (19,2 g de SiO_2 dans 100 cm³) par l'acide phénique. La température t de la préparation est celle de l'immixtion aux concentrations indiquées.

Échantillon de silice.	Constituants du mélange réalisé en g. phénol.	H_2O.	SiO_3Na_2.	H_2O.	Température.
SF_1	9,7	90	7,2	22	40°
SF_2	66,8	33	49	146	40°
SF_3	17,5	83	23	37	60°
SF_4	56,2	44	40	120	60°
SF_5	36,1	64	26	74	70°

On a encore fabriqué un échantillon SB_1 de silice par action d'un acide benzoïque (23 g) dilué dans 70 cm³ d'eau, sur du silicate de soude : 30 cm³ dans 100 cm³ d'eau, à la température de 130°. Le rapport phénol/SiO_3Na_2 = 1,4 est maintenu constant.

Les gels SF_1, SF_3, SB_1 sont vitreux, légèrement opalescents et se dispersent difficilement ; à l'examen au microscope électronique, ils présentent des aspects variables suivant le degré de broyage, tandis que SF_2, SF_4, SF_5, qui sont des aérogels de densité apparente très faible, se dispersent parfaitement dans l'eau; ils se présentent sous forme de petites particules d'un diamètre moyen variant entre 50 et 200 Å.

Nous avons étudié ces gels par la méthode d'adsorption de l'azote à la température de l'azote liquide. Ce sont des gels poreux. Les courbes $V = f(p/P_0)$

(³) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1599.

appartiennent au type (II) des caractéristiques d'adsorption définies par Brunauer [1]. (V, volume d'azote adsorbé mesuré à P. T. N.; p, pression mesurée; p_0, pression de saturation de l'azote à la température T).

D'après les valeurs de la surface spécifique déterminées par la pente $p/V(p_0-p)=f(P/P_0)$, on peut les séparer nettement en un groupe ayant une surface moyenne et un groupe ayant une forte surface.

Échantillon	SB_1.	SF_1.	SF_3.	SF_2.	SF_4.	SF_5.
S (m^2/g)	325	335	200	579	570	510

SB_1, SF_1, SF_3 diffusent les rayons X aux faibles angles, leurs courbes caractéristiques $\log I=f(\varepsilon^2)$ sont toutes à peu près rectilignes, I étant l'intensité diffusée sous l'angle ε. Donc nous pouvons admettre que les particules de chaque gel sont de tailles très voisines au moins dans le domaine d'observation accessible par cette méthode. Les rayons de giration correspondants sont pour SB_1 de 32,5 Å, pour SF_3 de 48 Å et pour SF_1 de 46 Å. Pour les deux premiers, si nous supposons que les éléments diffusants sont sphériques, la surface spécifique correspondante concorde avec les résultats fournis par la méthode de B. E. T. dans les limites d'exactitude de l'expérience. S_1 est la surface calculée à partir du rayon de giration de particules sphériques, S_2 est calculée à partir de l'adsorption d'azote selon la méthode B. E. T. Ces surfaces sont exprimables en mètres carrés par gramme de substance.

Échantillon	R (Å).	D (Å).	S_1.	S_2.
SB_1	32,5	84	325	325
SF_3	48	124	220	200

Pour SF_1, les éléments diffusants auraient une forme différente de la sphère. En supposant qu'ils sont des ellipsoïdes de révolution de paramètres a, a, νa, nous aurons :

$$\nu=5,3 \qquad a=18,7$$

ou

$$\nu=0,37 \qquad a=70,7$$

Ces éléments seraient soit allongés, leur longueur étant égale à cinq fois leur diamètre, ou d'une forme d'ellipsoïde applati, l'épaisseur n'étant que le tiers du diamètre.

SF_2, SF_4, SF_5 diffusent moins les rayons X que les échantillons précédents et leurs caractéristiques de diffusion ne tendent vers des droites que quand ε est assez petit pour que l'on se trouve dans la partie centrale de la courbe, ce qui correspond aux plus grosses particules. Ces gels forment un système hétérodispersé dont les éléments sont très divers; ils sont préparés à partir des solutions très concentrées en phénol et possèdent une texture différente des précédents.

(1) BRUNAUER, *The adsorption of gases and vapours* (Oxford, Univers. Press, 1945).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la détermination du domaine d'existence et du produit de solubilité du permanganate tribasique de plomb.* Note (*) de Mlle **Berthe Charreton**, présentée par M. Louis Hackspill.

Des mesures de conductibilité, pH et concentration en ions (MnO_4^-) montrent la formation d'un permanganate tribasique de plomb $(MnO_4)_2Pb, 3PbO$ lorsqu'on alcalinise des solutions de $(MnO_4)_2Pb$. Le produit de solubilité de ce sel $(MnO_4^-)^{1/2}(Pb^{++})(OH^-)^{5/2}$ est de l'ordre de 10^{-10}.

On obtient des solutions de $(MnO_4)_2Pb$ en mélangeant des solutions de MnO_4Ag et Cl_2Pb en quantités calculées et en séparant le ClAg formé. MnO_4Ag étant peu soluble, on prépare ainsi des solutions environ millimoléculaires. Ces solutions sont instables, il ne faut pas les préparer à l'avance.

Nous étudions l'action de la soude dans ces solutions. Les expériences ont lieu à la température ordinaire. Au moment des additions de soude la solution est agitée par un courant d'air décarbonaté, les mesures sont faites quelques minutes après chaque addition. Comme précédemment [1] j'appelle a le rapport de la quantité de base ajoutée à la quantité théorique exigée pour la précipitation de l'hydroxyde de plomb. Je mesure la conductibilité, le pH et la concentration des ions MnO_4^- de la solution-mère en fonction de a. Dès les premières additions de soude il se forme un précipité, la conductibilité décroît d'ailleurs rapidement jusqu'à $a = 0,75$. A partir de cette valeur elle augmente fortement. Le pH varie peu au début puis s'élève très vite au voisinage de $a = 0,75$. Cette valeur correspond au point d'équivalence d'un sel tribasique $(MnO_4)_2Pb, 3PbO$. La formation de ce sel est bien confirmée par les trois constatations suivantes : 1° lorsque a varie entre 0 et 0,75 (MnO_4^-), décroît linéairement à partir de sa valeur initiale jusqu'aux trois quarts de cette valeur; 2° à partir de $a = 0,75$ il n'y a pratiquement plus de plomb en solution; 3° d'après plusieurs analyses des précipités recueillis pour différentes valeurs de a comprises entre 0 et 0,75 le rapport Pb/Mn est toujours très voisin de 2.

Produit de solubilité. — Connaissant le pH en fonction de a d'une solution $1,07.10^{-3}$ M de $(MnO_4)_2Pb$ (*voir* la figure) on peut calculer le produit de solubilité du permanganate tribasique de plomb de façon approximative.

Soit $S = (MnO_4^-)^{1/2}(Pb^{++})(OH^-)^{5/2}$. S est de l'ordre de 10^{-10}.

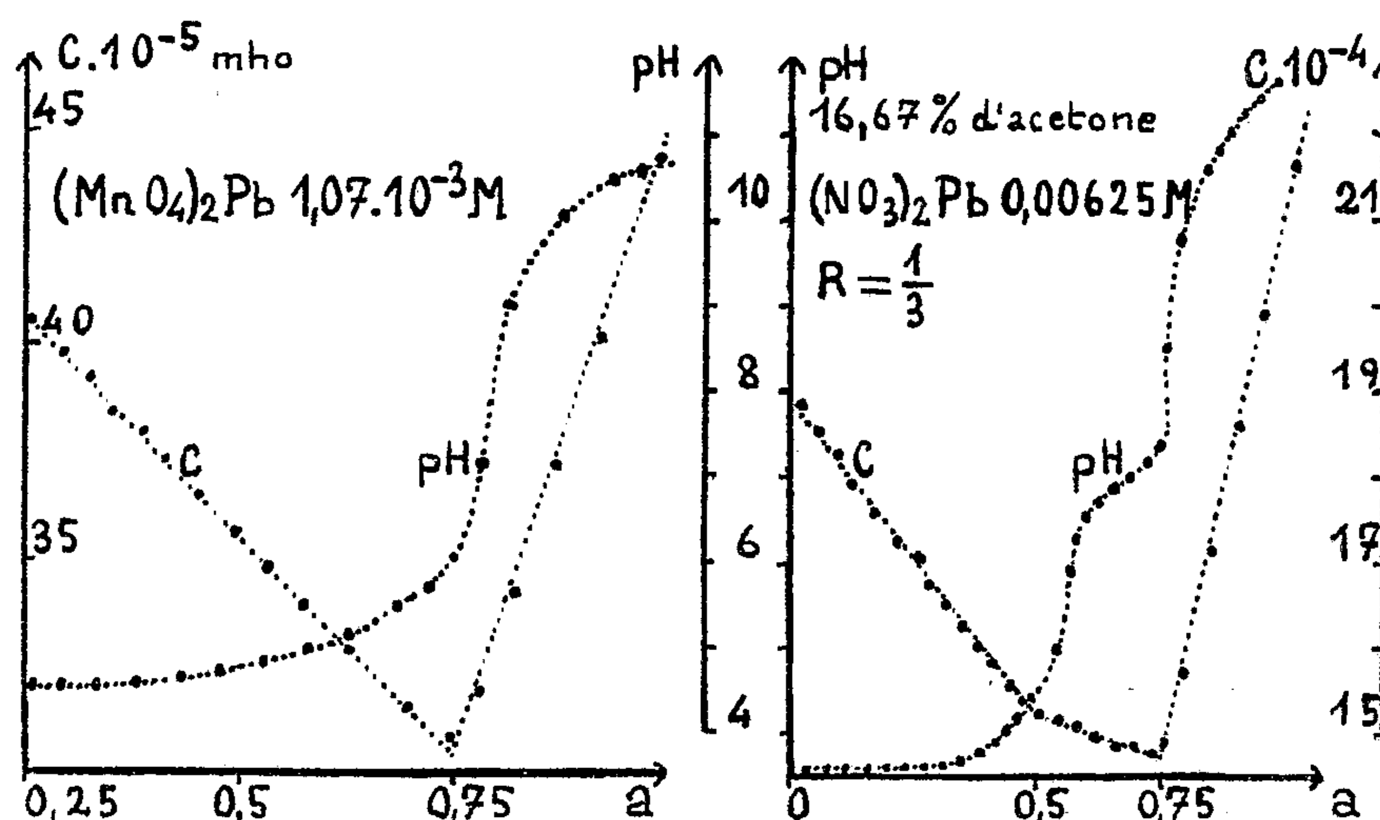
Addition de soude dans les solutions de $(NO_3)_2Pb$ *et* MnO_4K. — L'emploi de $(NO_3)_2Pb$ et MnO_4K permet d'opérer à des concentrations plus grandes et aussi de faire varier le rapport R entre les concentrations des ions MnO_4^-

(*) Séance du 2 février 1953.

[1] P. Deschamps et B. Charreton, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 351.

et Pb^{++}. J'ai vérifié que le précipité formé par addition de soude dans de telles solutions ne contient pas d'ions nitrates tant qu'il y a des ions MnO_4^- en solution : 1° $R \geq 1/2$. La conductibilité est minimum pour $a = 0,75$, abscisse du point d'équivalence de $(MnO_4)_2Pb$, $3PbO$. Si $R = 2$, cas de $(MnO_4)_2Pb$, on retrouve $(MnO_4^-)_{a=0,75} = 3/4\,(MnO_4^-)_{\text{initial}}$; par contre si $R = 1/2$ il n'y a plus en solution pour $a = 0,75$ ni plomb ni manganèse. En réalité la solution reste légèrement colorée par MnO_4^- à cause de la faible solubilité du précipité.

2° $R < 1/2$. Les courbes de conductibilité et pH ont toujours un point singulier d'abscisse $a = 0,75$, mais il n'y a pas de point intermédiaire indiquant les précipitations successives de $(MnO_4)_2Pb$, $3PbO$ et $(NO_3)_2Pb$, $3PbO$. Ce point apparaît si l'on opère en présence d'acétone ([2]). Son abscisse a_1 dépend de R.



Pour $R = 1/3$, $a_1 = (2/3)(0,75)$; pour $R = 1/4$, $a_1 = (1/2)(0,75)$. Ces valeurs de a_1 correspondent à la précipitation de tout le manganèse à l'état de $(MnO_4)_2Pb$, $3PbO$, le plomb en excès précipitant ensuite à l'état de $(NO_3)_2Pb$, $3PbO$.

Influence du vieillissement. — J'ai essayé de faire quelques mesures après avoir laissé vieillir des flacons contenant chacun les mêmes quantités de $(MnO_4)_2Pb$ [ou MnO_4K et $(NO_3)_2Pb$] et des quantités croissantes de soude. Les courbes sont beaucoup moins régulières que lors des mesures immédiates, il semble que la présence des ions Pb^{++} entraîne une décomposition assez rapide de la solution de permanganate, le précipité n'est plus homogène et la variation de (MnO_4^-) en fonction de a n'est plus linéaire.

([2]) P. Deschamps a montré l'intérêt de l'emploi de l'acétone pour le titrage potentiométrique, par le nitrate d'argent, des mélanges chlorures-bromures. *Comptes rendus des journées internationales de l'analyse et des essais*, Paris 1950, p. 305-310.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des méthodes de préparation de la scandine pure.* Note de M. **Vasudeva Kilara Iya**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le scandium, métal trivalent se rapprochant des terres rares, existe localisé dans peu de minerais. A part la bazzite, silicate basique dont on n'a trouvé que 80 mg, le seul minerai connu dans lequel le scandium se trouve en quantité appréciable (35 à 40 %) est la thortveitite, silicate de scandium et de terres rares, trouvé d'abord à Iveland (Norvège) (1) et, ensuite, par Lacroix à Befamano (Madagascar) (2), (3). Ayant pu disposer de 200 g de ce dernier minerai, j'ai recherché les méthodes permettant de l'attaquer, puis de séparer le scandium des terres rares qui l'accompagnent généralement.

Les méthodes classiques d'attaque de la thortveitite utilisent soit la soude (3), puis l'acide fluorhydrique, soit directement l'acide fluorhydrique. Ces attaques sont longues, en particulier dans le cas de la soude, il faut les renouveler plusieurs fois pour obtenir la décomposition totale du minerai. Dans les deux cas, on obtient des fluorures difficiles à décomposer et à faire passer en solution.

J'ai substitué à ces méthodes un procédé qui a été utilisé avec succès dans l'attaque du zircon. Il consiste à former les carbures de scandium et des autres métaux, à les décomposer par un acide, puis à purifier le sel de scandium obtenu. La préparation des carbures est réalisée en chauffant à 1800° C la thortveitite réduite en poudre en présence d'un excès de carbone (soit 1,2 partie de carbone pour une partie de minerai). Une attaque de 30 mn à une température de 1800° C semble largement suffisante pour faire passer à l'état de carbures le scandium et les métaux rares. La plupart de ces carbures sont décomposables par l'eau, soit froide, soit chaude, avec dégagement d'hydrocarbures gazeux, en laissant en suspension les hydroxydes. Une attaque plus rapide est obtenue en employant l'acide chlorhydrique, qui fait passer en solution le scandium et les terres rares. On retrouve principalement dans l'insoluble le carbone en excès, la silice non attaquée et les carbures de silicium qui ont pu se former pendant l'opération.

La méthode aux carbures présente le gros avantage de donner en une seule opération une attaque complète du minerai et permet d'obtenir rapidement l'oxyde de scandium brut. Cet oxyde est impur et contient,

---

(1) Schetelig, *Centralbl. N. Jahr. f. Mineral*, 1911, p. 721.

(2) *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 421.

(3) Boulanger et Urbain, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1442.

en particulier, plus de 10 % d'oxydes de terres rares. Deux méthodes ont été employées pour le purifier :

1° La méthode de précipitation basique fractionnée comportant l'emploi comme agent précipitant d'un mélange d'air et de gaz ammoniac ([4]). Pour la séparation du scandium, les conditions sont encore meilleures que pour les terres rares, parce que le domaine de pH de précipitation du scandium (4,9 à 5,5) permet d'éliminer d'une part, à pH inférieur les hydroxydes de Ce^{++++}, Si, Ti et Zr et, d'autre part, à pH supérieur, les hydroxydes de terres yttriques et cériques (précipitation à partir de pH 6,3), Ce^{+++} et Fe^{++}. Le fer ferrique précipite à l'état colloïdal de pH 2,3 jusqu'à pH 6 et l'alumine de pH 4,1 jusqu'à pH 5,1. Mais on les sépare facilement ensuite du scandium en précipitant ce dernier par l'acide oxalique. Le mélange air-ammoniac en proportions déterminées circule par barbotage dans la solution à traiter. Le fractionnement est réalisé en contrôlant périodiquement le pH de précipitation. Les meilleures conditions de séparation sont obtenues d'une part lorsque le scandium est à l'état de perchlorate et, d'autre part, lorsque le gaz ammoniac est très dilué par l'air. L'oxyde le plus pur a été obtenu avec un rapport NH_3/air de 1/200, la concentration de la solution étant d'environ 12 g de perchlorate par litre. Après deux opérations successives, on obtient un oxyde de scandium blanc qui, d'après les mesures du coefficient d'aimantation, s'est révélé très pur.

2° Ce deuxième traitement peut être remplacé par une séparation par échanges d'ions. J'ai employé cette méthode pour achever la purification d'un oxyde de scandium déjà enrichi par une première précipitation basique.

La résine échangeuse de cations, du type « Dowex 50 » est placée dans une colonne de 115 cm de longueur et 3 cm de diamètre intérieur. 10 g d'oxyde de scandium mis en solution dans l'acide chlorhydrique sont fixés sur la colonne échangeuse. On utilise, pour l'élution, des solutions aqueuses d'acide citrique à 5 % ajustées à des pH compris entre 2,7 et 3, par addition d'ammoniaque. La solution est divisée en fractions à la sortie de la colonne et le scandium, qui sort en tête, en est extrait par précipitation. La pureté du produit obtenu, contrôlée par spectrographie de flamme ([5]) est très satisfaisante. Par exemple, à partir d'un échantillon de scandine contenant environ 7 % de terres rares, on obtient, par une seule élution à pH 2,8, de l'oxyde très pur, les dernières fractions de scandium contenant moins de 0,5 % de terres rares.

En résumé, cette étude montre que la thortveitite est facilement attaquée par le carbone vers 1800° C et que les carbures formés sont solubles dans

([4]) F. TROMBE, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 539.

([5]) M. PINTA, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1952.

les acides. L'oxyde de scandium souillé d'autres oxydes peut être purifié, soit par un double traitement par le gaz ammoniac dilué dans de l'air, soit par échanges d'ions. Les deux procédés fournissent très rapidement la totalité de l'oxyde de scandium avec moins de 0,5 % de terres rares.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et absorption dans l'ultraviolet moyen des acides aminobenzènesulfoniques et de leurs dérivés.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le comportement des acide aminobenzènesulfoniques (o, *m* et *p*) et de certains de leurs dérivés envers l'anhydride acétique, l'iodure de méthyle et la lumière U. V. peut être interprété en admettant que ces substances existent, dans les conditions étudiées, sous les formes $C_6H_4\langle{}^{SO_3^-}_{NH_3^+}$ et $C_6H_4\langle{}^{SO_3H}_{NH_2}$ transformables l'une en l'autre réversiblement.

Au cours des recherches chimiques et physiques sur des substances avec un système conjugué sur lequel sont fixés simultanément des groupes acides et basiques, j'ai étudié plus spécialement des composés de forme $\boxed{A.C_6H_4.B}$ ([1]) (où $A = CO\,OH$, SO_3H, PO_3H_2 et leurs dérivés, etc; $B = NH_2$ et ses dérivés, etc).

La présente Note contient quelques résultats concernant la structure des acides aminobenzènesulfoniques (*o*, *m* et *p*) et de certains de leurs dérivés fonctionnels.

A ces composés on attribue couramment la formule de sel d'ammonium interne (I) $C_6H_4\langle{}^{SO^{3-}}_{NH^{3+}}$. En faveur de cette formule milite leur comportement envers l'anhydride acétique. On sait, en effet, que les sels alcalins et les dérivés fonctionnels (esters, amides, ([2]), etc.) de ces acides forment avec l'anhydride acétique des dérivés acétylés, tandis que les acides libres ne réagissent pas.

Toutefois, il est à noter que l'acide *o*-aminobenzènesulfonique traité avec $CH_3I + CH_3OH$ à 100°-110° donne, comme l'*o*-aminobenzènesulfamide, l'acide N.N-diméthyl-*o*-aminobenzènesulfonique. Les *m*- et *p*-aminobenzènesulfamides traitées avec l'iodure de méthyle dans les conditions ci-dessus, fournissent, comme on pouvait s'y attendre, les iodométhylates des amines N.N-diméthylées correspondantes ([2]), tandis que les acides libres correspondants ne réagissent pas.

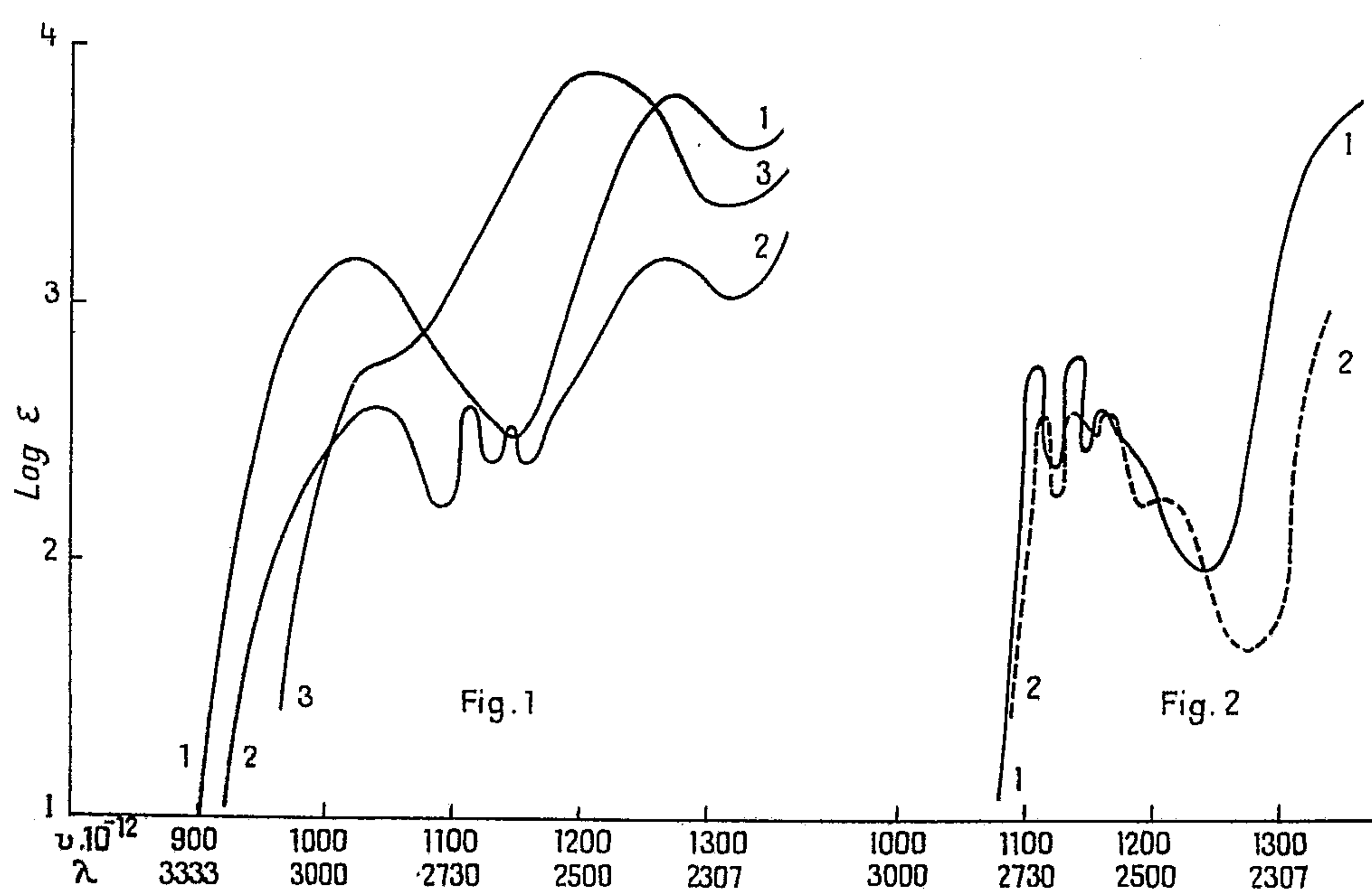
En vue d'élucider ces anomalies du comportement des acides aminoben-

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) L'étude spectrale systématique de ces composés fera l'objet d'un Mémoire qui paraîtra prochainement.

([2]) Recherches inédites.

zènesulfoniques envers l'anhydride acétique et l'iodure de méthyle, j'ai étudié leur absorption dans l'U.V. moyen. Sur la figure 1 sont données les courbes des solutions aqueuses des acides aminobenzènesulfoniques : ortho (courbe 1), méta (courbe 2) et para (courbe 3). Sur la figure 2 sont tracées les courbes de l'acide N.N-diméthyl-*o*-aminobenzènesulfonique (courbe 1) et de la benzènesulfamide (courbe 2).



Il est possible de déterminer la structure de ces composés d'après leur absorption en s'appuyant sur le fait que les absorptions des sels d'ammonium des aminobenzènesulfamides et des arylamines, en général, Ar.N(R_1R_2)XR, sont très voisines de celles des composés correspondants de forme Ar.H. Dans le cas considéré des acides aminobenzènesulfoniques (*o*, *m* et *p*), ceux-ci ont, d'une part, des absorptions très différentes de celle de $C_6H_5.SO_3H$ (ou de son dérivé spectralement voisin $C_6H_5.SO_2.NH_2$) et, d'autre part, des relations spectrales avec leurs dérivés fonctionnels analogues à celles observées pour les acides aminobenzoïques [3]. Par suite, on peut admettre que les acides aminobenzènesulfoniques (*o*, *m* et *p*) existent, comme les acides aminobenzoïques, du moins dans les conditions expérimentales étudiées, sous la forme (II) $C_6H_4\langle{}^{SO_3H}_{NH_2}$. Par contre, l'acide N.N-diméthyl-*o*-aminobenzènesulfonique, dont l'absorption est très voisine de celle de l'acide benzènesulfonique, peut être représenté, comme l'acide N.N-diméthyl-*o*-aminobenzoïque, par la formule de sel d'ammonium interne (I).

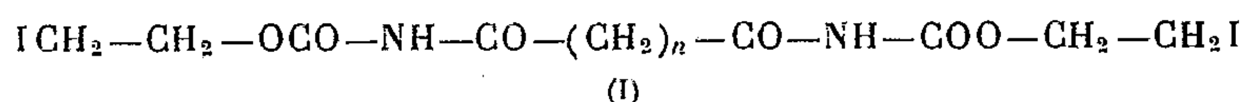
---

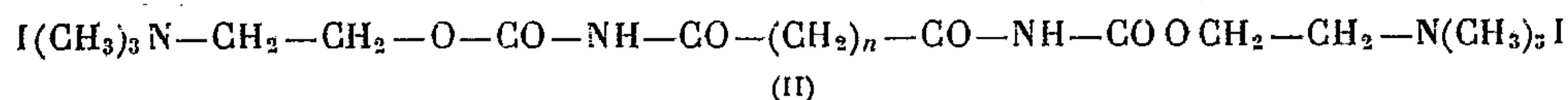
(3) Recherches inédites.

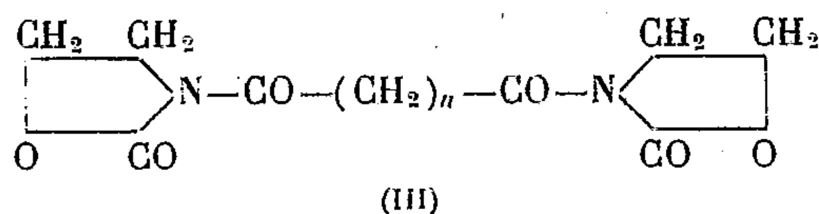
Si l'on se limite aux représentations classiques des composés organiques, on peut interpréter les différences du comportement des acides aminobenzène-sulfoniques et de leurs dérivés envers l'anhydride acétique, l'iodure de méthyle et la lumière ultraviolette (absorption) en admettant, comme d'habitude, que ces composés existent, dans les conditions étudiées, sous la forme (II) transformable réversiblement en la forme (I) selon le schéma : (I) $\rightleftharpoons$ (II); la prépondérance de l'une ou de l'autre forme dépend des conditions physiques, de la position du groupe SO_3H (ou de ses dérivés), de la nature des R_1 et R_2 et, enfin, de la nature du réactif.

CHIMIE ORGANIQUE — *Sur des polyméthylène* bis-*carbonyl-N méthylcarbamoyl-cholines*. Note de MM. **Raymond Delaby**, **Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

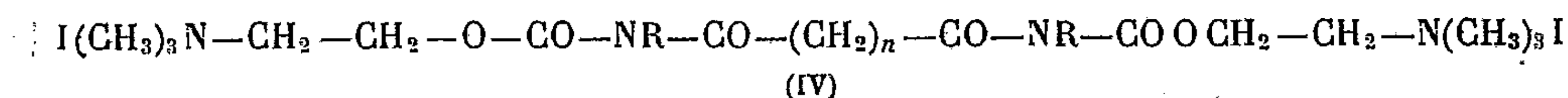
Au cours de nos recherches sur les curarisants de synthèse, nous avons rapporté ([1]) que l'action de la triméthylamine sur les *bis*-carbamates du type (I) ne conduisait pas aux sels d'ammonium quaternaires correspondants (II), mais qu'elle aboutissait, par élimination d'acide iodhydrique, aux *bis*-oxazolidones (III)


$$ICH_2-CH_2-OCO-NH-CO-(CH_2)_n-CO-NH-COO-CH_2-CH_2I$$
(I)


$$I(CH_3)_3N-CH_2-CH_2-O-CO-NH-CO-(CH_2)_n-CO-NH-COOCH_2-CH_2-N(CH_3)_3I$$
(II)


(III)

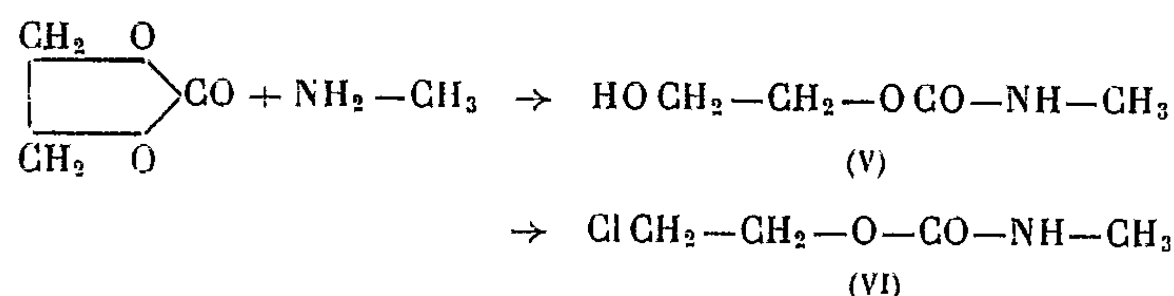
En substituant un alcoyle à l'hydrogène mobile du NH des *bis*-carbamates, il était vraisemblable que, lors de l'action de la triméthylamine, la double cyclisation ne se produirait pas et qu'on pourrait ainsi atteindre une nouvelle série d'ammonium quaternaires dérivés des polyméthylène *bis*-carbonyl-N méthylcarbamoylcholines (IV)


$$I(CH_3)_3N-CH_2-CH_2-O-CO-NR-CO-(CH_2)_n-CO-NR-COOCH_2-CH_2-N(CH_3)_3I$$
(IV)

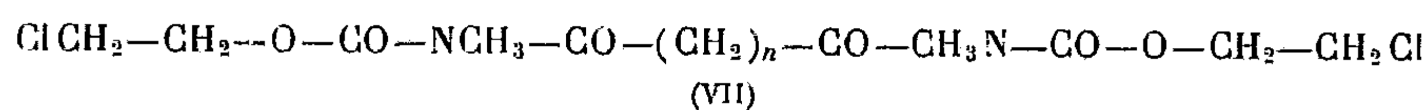
Ces prévisions se sont réalisées à l'aide d'une simple substitution méthylée; et les étapes suivantes permettent de passer aisément du méthylcarbamate de β-chloréthyle aux ammonium quaternaires cherchés.

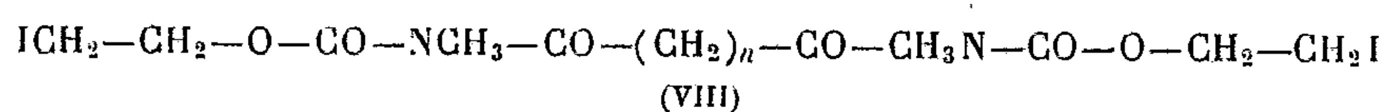
([1]) R. Delaby, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1131.

1° Le méthylcarbamate de β-chloréthyle $ClCH_2-CH_2-OCO-NH-CH_3$ (VI) peut résulter de l'action de la méthylamine sur le chlorocarbonate de β-chloréthyle [2]. Disposant de deux matières premières facilement accessibles désormais, carbonate de glycol et solution aqueuse à 30 % de méthylamine, leur interaction nous a fourni presque quantitativement le méthylcarbamate de β-hydroxyéthyle (V), $É_{11}$ 145-147°, facilement estérifiable en dérivé chloréthylé (VI), $É_{12}$ 113°, Rdt 89 %, à l'aide du chlorure de thionyle



2° L'action des chlorures des diacides en excès sur le carbamate (VI), au bain-marie bouillant, sans milieu intermédiaire, donne les *bis*-carbamates chlorés (VII), transformables en dérivés iodés (VIII) par ébullition prolongée avec un large excès d'iodure de sodium en solution dans l'acétone anhydre





Pour $n = 0$ (oxalyle), 2 (succinyle), 4 (adipyle), 8 (sébacyle), les dérivés chlorés aussi bien que les composés iodés sont des substances cristallisées blanches, à point de fusion peu élevé, insolubles dans l'eau même à chaud, solubles à froid dans l'acétone, l'éther et le benzène. Solvant de recristallisation : l'alcool absolu.

3° L'addition de triméthylamine aux biscarbamates (VIII) dans l'acétone à froid conduit aux iodures d'ammonium quaternaires (IV), également bien cristallisés, mais à point de fusion élevé, solubles dans l'eau, insolubles même à chaud dans l'acétone, dans le benzène ou dans l'acétate d'éthyle. Même solvant de recristallisation : l'éthanol absolu. Ci-après les points de fusion des substances isolées; les autres constantes, les détails expérimentaux seront rapportés ailleurs; leur étude pharmacodynamique est en cours.

n.................	0.	2.	4.	8.
(VII).............	78°	81°,5	54	75°
(VIII)............	92	80	59	58
(IV..)............	175 (déc.)	194 (déc.)	181	174

(2) D. Sprinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 2251.

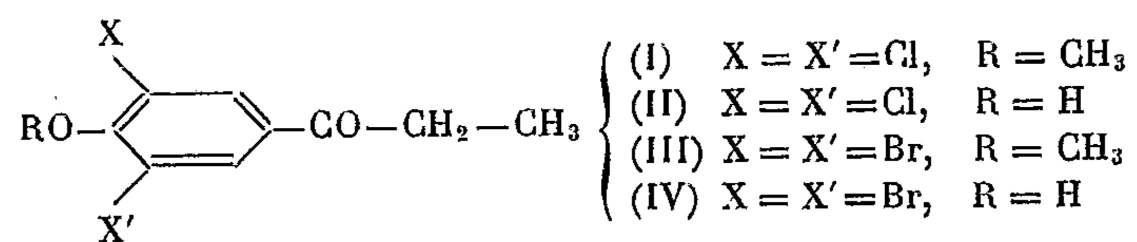
CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques dérivés des dihalogéno-2.6 anisols.* Note de M. **Nguyên Hoán**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le but de rechercher des substances pouvant éventuellement présenter un pouvoir inhibiteur vis-à-vis des secrétions gonadotrope et thyréotrope de l'hypophyse, l'auteur étudie la synthèse de la dichloro-3.5, de la dibrimo-3.5 hydroxy-4 propiophénone et de quelques-uns de leurs dérivés.

Une cétone de constitution relativement simple, la para hydroxypropiophénone, connue de la littérature chimique depuis 1889 ([1]), semble être douée d'un remarquable pouvoir inhibiteur à l'égard des sécrétions gonadotrope et thyréotrope de l'hypophyse. Cependant, elle n'est pas pour cela entièrement dépourvue d'activité œstrogène ([2]). On serait tenté de penser que certaines substances très peu actives ou complètement inactives vis-à-vis du test d'Allen-Doisy puissent, malgré cette inertie apparente, avoir en commun avec les œstrogènes connus, certaines propriétés physiologiques qui font qu'elles peuvent remplacer avantageusement ces derniers dans quelques applications cliniques. Elles pourraient présenter l'avantage de ne pas provoquer d'effets « secondaires » pernicieux tels, par exemple, la formation de tumeur du sein chez les malades dont le cancer de la prostate est traité par le stilbœstrol ou autres hormones femelles courantes ([3]).

De plus, l'introduction d'halogènes dans la molécule des différents œstrogènes de synthèse peut provoquer soit un abaissement ([4]), soit une exaltation ([5]) de leurs propriétés physiologiques.

Dans le but d'éclaircir les relations entre la constitution chimique et le pouvoir inhibiteur vis-à-vis de certaines fonctions hypophysaires des molécules organiques, nous avons fait la synthèse de la dichloro-3.5 hydroxy-4 propiophénone (II), de la dibromo-3.5 hydroxy-4 propiophénone (IV) et de quelques-uns de leurs dérivés.



([1]) W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 547.

([2]) A. Lacassagne et coll., *Soc. biol.*, **144**, 1950, p. 95.

([3]) R. Darget, Communication au Congrès d'Urologie français 1946.

([4]) *Voir* V. Solmssen, *Chem. Rev.*, 37, 1945, p. 548-550 et Nguyên-Hoán, *Thèse*, Paris, 1947.

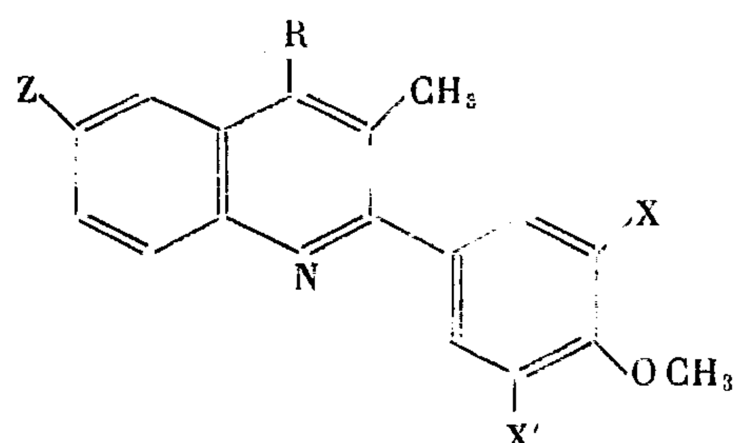
([5]) A. Lacassagne et coll., *Expérientia*, II/2, 1946.

La synthèse de (II) a été réalisée en condensant le dichloro-2.6 anisol [6] avec le chlorure de propionyle en milieu sulfocarbonique, à température du bain de glace, en présence de Cl_3Al. On laisse la réaction pendant 2 heures, puis on traite comme d'habitude. On obtient facilement la dichloro-3.5 méthoxy-4 propiophénone (I), $É_{15}$ 160-186°, cristallisant de l'éthanol en longues aiguilles incolores F 90°. La déméthylation de la cétone ainsi obtenue se fait avec du chlorhydrate de pyridine à ébullition pendant 10 minutes, (II) cristallise de l'éthanol très dilué en microcristaux incolores F 118°.

Dans les mêmes conditions, le dibromo-2.6 anisol [7] donne le dibromo-3.5 méthoxy-4 propiophénone (III) $É_{15}$ 160-190°, cristallisant de l'éthanol en longues aiguilles incolores F 99°. Déméthylée, elle fournit (IV), cristallisant de l'eau en larges paillettes incolores F 130.

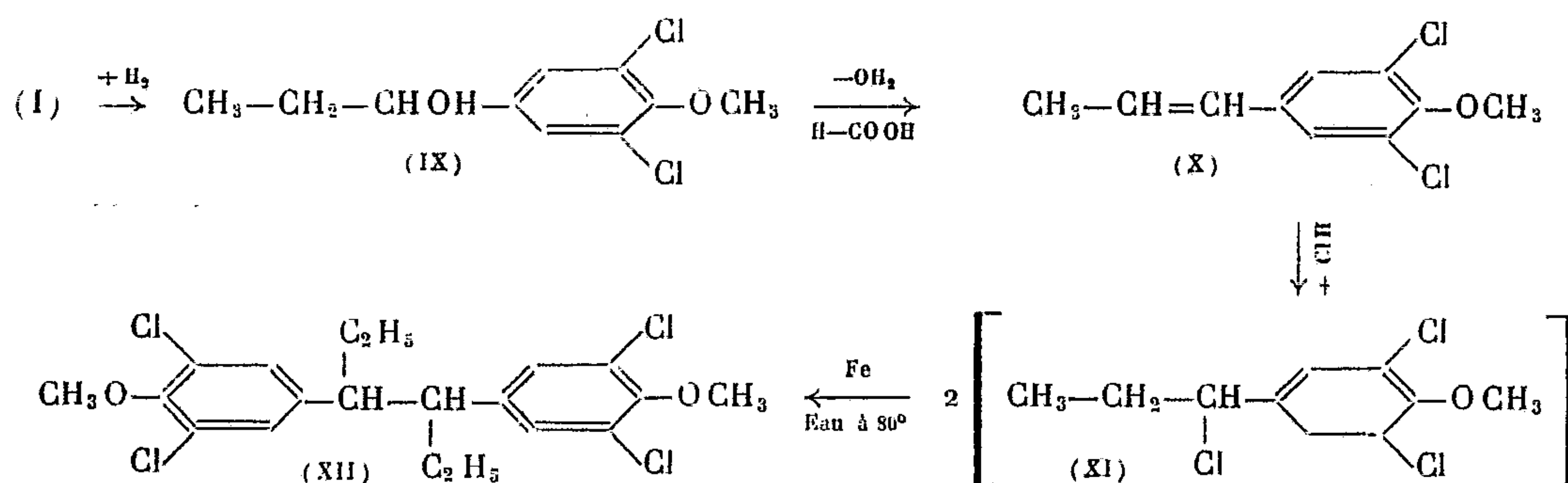
Opposées à l'isatine et au chloro-5 isatine en présence de HOK, les cétones I et III peuvent donner respectivement les acides cinchoniniques suivants :

(V), $C_{18}H_{13}Cl_2NO_3$ F 225°; (VI), $C_{18}H_{13}Br_2NO_3$, F 305°; (VII), $C_{18}H_{12}Cl_3NO_3$, F 221° et (VIII), $C_{18}H_{12}Br_2ClNO_3$, F 309°.



(V) Z = H, R = COOH, X = X' = Cl;
(VI) Z = H, R = COOH, X = X' = Br;
(VII) Z = Cl, R = COOH, X = X' = Cl;
(VIII) Z = Cl, R = COOH, X = X' = Br

La cétone (I) a pu être réduite par l'isopropylate d'Al en (α-hydroxypropyl)-4 dichloro-2.6 anisol (IX) qui, déshydraté, se transforme en propényl-4 dichloro-2.6 anisol (X).



C'est un liquide, E_{15} 155-158°, n^{17} 1,5687. ClH gazeux sur X fournit aisément l'(α-chloropropyl)-4 dichloro-2.6 anisol (XI). L'action du Fe réduit par l'hydrogène, en poudre très fine sur deux molécules de XI en milieu aqueux à 80° suivant une réaction de couplage déchlorurisant mise au point par nous-même [8] conduit au γ.δ-(diméthoxy-4.4'

---

[6] *Org. Syn.*, 29, 1949, p. 35.

[7] F. F. Blicke, F. Smith and J. Powers, *J. Amer. Chem., Soc.*, 54, p. 1465.

[8] Ng Hoán et Buu-Hoï, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 1023.

tétrachloro-3.3'.5.5' diphényl) hexane (XII), E_{13} 263-275°. Une partie du distillat cristallise de l'éthanol en fins cristaux incolores, $C_{20}H_{22}Cl_4O_2$, F 157°. C'est la forme *méso* de XII qu'on peut encore appeler tétrachlorohexœstroldiméthyléther. Enfin l'évaporation des eaux-mères de cristallisation donne une huile, E_{15} 261-265°, qui doit être un mélange de deux formes *méso* et *cis* de XII.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des acétals de l'aldéhyde benzoïque par les échangeurs de cations.* Note de M[lle] **Germaine Lagrange**, MM. **Pierre Mastagli** et **Zafiri Zafiriadis**, présentée par M. Marcel Delépine.

D'après le présent travail, les échangeurs de cations se sont montrés catalyseurs de la formation d'acétals à partir d'un mélange d'aldéhyde benzoïque et de quelques alcools aliphatiques.

Dans des Notes précédentes, l'un de nous a étudié l'action des échangeurs de cations sur les aldéhydes (1), (2).

Dans le présent travail, nous avons étudié l'action des échangeurs de cations sur un mélange d'aldéhyde benzoïque et successivement l'alcool butylique, l'alcool hexylique et l'alcool heptylique. Nous avons constaté que la présence d'échangeurs de cations favorise la formation des acétals correspondants.

Mode opératoire. — 50 g d'aldéhyde benzoïque et 100 g d'alcool sont chauffés en présence de 20 g d'échangeur de cations (du type résine phénolique sulfonée) au bain d'huile à 110-120° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeur d'eau (environ 3 h.). On filtre pour enlever l'échangeur et l'on sépare l'acétal formé par distillation sous vide. Les rendements sont de l'ordre de 30 %.

Corps obtenus :

$C_6H_5CH[O(CH_2)_3CH_3]_2$ dibutylacétal du benzaldéhyde ($C_{15}H_{24}O_2$). $É_{20}$ 155-156°; n_D^{18} 1,4770; d_4^{18} 0,935 (3);

$C_6H_5CH[O(CH_2)_5CH_3]_2$ dihexylacétal du benzaldéhyde ($C_{19}H_{32}O_2$). $É_{20}$ 197-198°; n_D^{18} 1,4780; d_4^{18} 0,931;

$C_6H_5CH[O(CH_2)_6CH_3]_2$ diheptylacétal du benzaldéhyde ($C_{21}H_{36}O_2$). $É_{20}$ 216-217°; n_D^{18} 1,4785; d_4^{18} 0,922.

Conclusions. — 1° La présence de l'échangeur de cations catalyse la formation des acétals. En effet, les mêmes corps chauffés comme précédemment mais sans la présence d'échangeur de cations ne donnent pas d'acétals.

2° La partie de l'alcool et de l'aldéhyde qui n'a pas réagi peut être récupérée intégralement car il ne se forme pas de résines. Il semble que l'échangeur s'altère pendant la réaction et il est possible d'obtenir de meilleurs rendements en rajoutant de l'échangeur au cours de la réaction.

---

(1) Mastagli, Floc'h et Durr, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1402.

(2) Durr et Mastagli, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038.

(3) Adams et Adkins, *Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 1365.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle du soufre dans l'activité catalytique du nickel porté sur des terres de Diatomées vis-à-vis de l'hydrogénation des lipides.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est couramment admis que certaines substances jouent un rôle important dans la vitesse d'addition de l'hydrogène vis-à-vis des liaisons éthyléniques. On est d'accord ([1]), ([2]), ([3]), en particulier pour reconnaître que le soufre agit comme « un poison » et qu'il empêche la réaction d'hydrogénation.

Comme plusieurs publications ([4]), ([5]), ([6]), ([7]), ([8]) ont de leur côté, mis en évidence le rôle synergiste de certains éléments vis-à-vis du nickel, nous avons voulu étudier l'action de quantités croissantes de soufre, ajoutées intentionnellement au nickel catalytique fixé sur du kieselguhr.

Notre travail a d'abord exigé la préparation d'un nitrate de nickel rigoureusement exempt de soufre. Le support choisi est une terre de Diatomées du genre « *Coscinodiscus* » dont une étude précédente ([9]) nous avait révélé l'activité supérieure, tout en nous démontrant l'absence totale du soufre. Pour préparer le catalyseur, on met la terre de Diatomées en suspension dans une solution de nitrate de nickel et on y ajoute une solution de carbonate de sodium; on fait bouillir 5 mn; on lave; on sèche et on réduit ensuite.

La teneur en nickel du catalyseur avant sa réduction est de 30 %. La réduction est opérée à 475° C dans un courant d'hydrogène pendant 15 mn.

Les essais ont utilisé une huile d'arachide raffinée et nous avons vérifié qu'elle ne contenait aucune trace de soufre.

Les quantités de soufre introduites sous forme de sulfate de Ni avant la réduction ont varié de 0,5 à 2 % par rapport au poids du catalyseur d'imprégnation. On a pris soin, en opérant sous la pression ordinaire, de maintenir rigoureusement identiques à elles-mêmes les conditions de température et d'agitation. La durée des expériences était de 60 mn, à 175°.

Les résultats relatifs à l'huile d'arachide sont consignés dans le tableau suivant :

(1) P. Sabatier, *Ber.*, 44, 1911, p. 1997.
(2) E. B. Maxted, *J. Chem. Soc.*, 1921, p. 225; 1925, p. 73.
(3) A. Bailey, *Industrial Oil and Fat products*, 1945, p. 583.
(4) Medsforth, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 1452.
(5) J. Dewar, A. Liebmann, U. S. P. 1.268.692, 1918.
(6) E. F. Armstrong, T. P. Hilditch, *Proc. Roy. Soc.*, A 102, 1922, p. 27.
(7) A. Kentie, W. T. Nauta, *Rec. Trav. Chim.*, 64, 1945, p. 159.
(8) I. Taussky, U. S. P. 2.413.009, 1946.
(9) G. N. Catravas, *Bul. I.T.E.R.G.*, 4, 1950, p. 551.

Catalyseur N^{os}.	Teneur en soufre.	Indice d'iode (Wijs).
1	0	15,2
2	0,5	9,8
3	1,0	8,2
4	1,5	14,7
5	2,0	49,1
Huile primitive	0	91,4

Quantité de catalyseur : 0,2 % dans l'huile.

La lecture de ces nombres montre que, lorsqu'il s'agit de catalyseurs fixés sur des terres de Diatomées :

1° La teneur du catalyseur en soufre est importante du point de vue de son activité, définie par la vitesse d'addition de l'hydrogène, la température et la pression ayant été fixées *a priori*;

2° Le meilleur résultat correspond à une teneur en soufre du catalyseur de 0,5 à 1,0 %.

En outre, si la quantité de soufre dépasse le 1,5 %, l'activité du catalyseur diminue rapidement et vient à s'annuler.

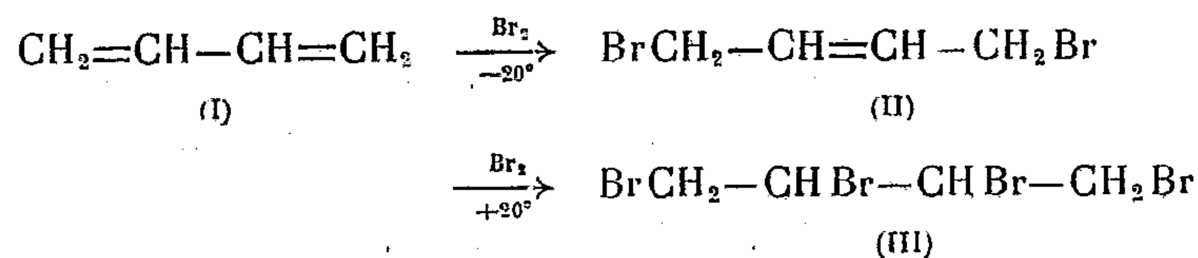
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du zinc sur certains bromures insaturés.* Note de M. **Clément Troyanowsky**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action du zinc sur le dibromo-1.4 butyne-2, en solution alcoolique, conduit au butadiène-1.3; on obtient avec le tétrabromo-1.2.3.4 butène-2 le même produit.

L'action du zinc sur le dibromo-1.4 butyne-2 peut, semble-t-il, conduire, soit à une réaction entre plusieurs molécules, aboutissant à un hydrocarbure de polycondensation, soit à une élimination intramoléculaire du brome, qui donnerait finalement, par réarrangement, le butatriène-1.2.3.

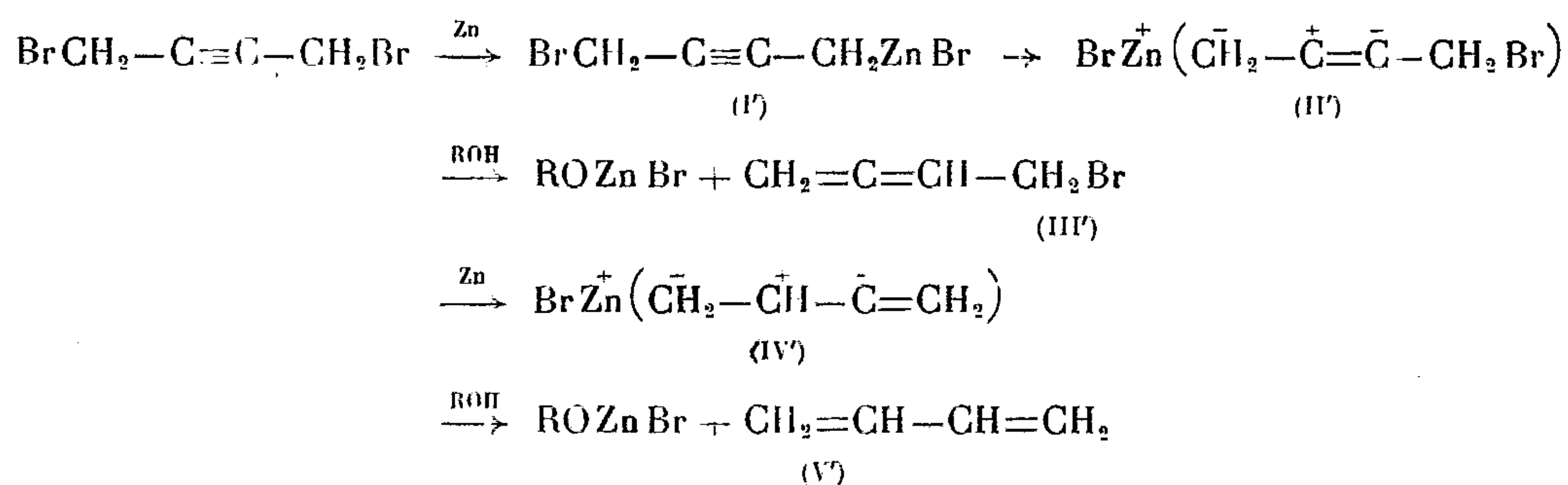
En réalité, quand on fait agir le dibromo-1.4 butyne-2 sur une suspension alcoolique de poudre de zinc, on obtient un produit unique, bouillant à — 3°, dont l'action sur le brome, à basse température, conduit à un corps de F 54°; ce bromure, traité à température ambiante par un excès de brome, donne un nouveau corps de F 116°.

Le premier de ces corps est le dibromo-1.4 butène-2 (II); le second est le tétrabromo-1.2.3.4 butane (III); le produit initial était donc le butadiène-1.3 (I).



Si l'on fait agir la poudre de zinc sur le tétrabromo-1.2.3.4 butène-2, on obtient encore du butadiène et la solution alcoolique, après réaction, contient un peu de dibromo-1.4 butyne-2 ; le zinc a donc éliminé en premier lieu les atomes de brome portés par les carbones 2 et 3, bien que ces bromes soient éthyléniques, et formé du dibromobutyne ; le dernier stade de la réaction est le même que précédemment.

On peut rendre compte de la façon suivante de la formation de butadiène : le dibromobutyne donne d'abord un organo-zincique (I′), qui est ensuite alcoolysé ; cette alcoolyse, qui devrait, normalement, donner pour produit final le butyne-2, donne lieu à une transposition propargylique [1], et, par l'intermédiaire de l'ion (II′), conduit au bromométhylallène (III′) ; ce dernier donne à son tour un organo-zincique (IV′), dont l'alcoolyse se fait également avec transposition (V′), conduisant au butadiène.



Cette réaction est à rapprocher de celle du bromure de méthylmagnésium sur le dichloro-1.4 butyne-2, qui conduit à un mélange d'hexine-3 et de diméthyl-2.3 butadiène-1.3, par un mécanisme évidemment analogue [2].

Il en est de même de la transposition spontanée du dibromo-1.4-butyne-2, et de certains de ses dérivés de substitution, en dibromo-2.3-butadiènes-1.3 [3], [4]. Dans tous les cas, il y a une double transposition propargylique.

MINÉRALOGIE. — *Sur l'établissement de l'état métamicte dans la gadolinite. Bilan énergétique de la recristallisation.* Note de M. **Paul Pellas**, transmise par M. Charles Mauguin.

Nous savons que la transformation en l'état métamicte de certains minéraux radioactifs dont les réseaux contiennent des liaisons partiellement dirigées, est fonction du taux d'irradiation par les particules lourdes émises dans les

(1) Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 16.
(2) Levina et Shabarov, *J. Obschchei Khimii*, *U. R. S. S.*, 20, 1950, p. 294.
(3) Krestinsky, *Berichte*, 59, 1926, p. 1930.
(4) Johnson, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1009.

désintégrations radioactives (rayons α et noyaux de recul), taux lui-même fonction de l'âge du minéral et de sa concentration en uranium et thorium.

Essayons de calculer approximativement dans le cas de la gadolinite, par la méthode déjà signalée ([1]), le rapport entre la quantité d'énergie dépensée pour amener la transition à l'état amorphe et la quantité d'énergie libérée lors de la recristallisation.

Soit E_c la quantité d'énergie perdue, à la suite des chocs élastiques, par une particule lourde au cours de son ralentissement jusqu'à l'état de repos, dans un solide cristallin. Pour un rayon α d'énergie moyenne de la série du thorium ($E = 6$ MeV), nous pouvons écrire ([2])

$$E_c = \frac{M_1}{m}\left[\varepsilon_t + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_t)}{R}\right],$$

où m et M_1 représentent les masses de l'électron et de l'hélion; ε_t est le seuil de vitesse électronique à partir duquel la particule α perd principalement son énergie par chocs élastiques successifs; ε, paramètre énergétique ($\varepsilon = (m/M_1)E = 816$ eV) caractérisant l'état de mouvement du rayon α par rapport à un électron qui possèderait la même vitesse; R est une fonction complexe de M_1, M_2, Z_1, Z_2, E, et de la moyenne géométrique des potentiels d'ionisation électroniques des atomes constituant le solide ralentisseur. Pour une gadolinite à composition choisie ($Z_2 = 27$, $M_2 = 61$), nous prenons R égal à 616.

En faisant $\varepsilon_t = 1$ eV, l'énergie dépensée, dans le domaine des vitesses où les chocs élastiques sont prépondérants, par un rayon α de 6 MeV se ralentissant dans la gadolinite, est égale à 17 000 eV environ.

Pour le noyau de recul d'énergie moyenne ($Z_1 = 87$, $M_1 = 222$) on admet, étant donnée sa très faible vitesse ($\varepsilon = 0,27$ eV), que toute son énergie est perdue à la suite des chocs élastiques avec les atomes du réseau. Dans ce cas, $E_c = 112\,000$ eV.

Une fraction appréciable de ces énergies se dissipe sous forme de chaleur. La fraction restante produit des atomes déplacés d'une manière permanente, et sa valeur est sensiblement égale à $E_c/2$. Cette fraction d'énergie efficace pour les déplacements atomiques, a respectivement pour valeur 9 200 et 54 900 eV, dans le cas du rayon α et de son noyau de recul, et permet les déplacements de 111 et 775 atomes dans le réseau de la gadolinite, en admettant ([2]) que 25 eV constituent l'énergie minimum nécessaire pour placer en position interstitielle un atome lié avec une énergie moyenne de 10 eV.

Remarquons que pour une énergie totale de désintégration de 6,112 MeV, seulement une petite fraction de cette énergie, globalement 64 000 eV, intervient effectivement dans la production des déplacements atomiques, soit un pour cent de l'énergie d'émission.

Voyons maintenant si, lors de la recristallisation du minéral métamicte, la quantité de chaleur dégagée représente la totalité ou seulement une fraction de l'énergie effective employée pour produire les déplacements atomiques.

([1]) P. PELLAS, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1369; 235, 1952, p. 1134.

([2]) F. SEITZ, *Disc. Farad. Soc.*, 5, 1949, p. 271.

Faessler [3] a mesuré la chaleur de recristallisation d'une gadolinite métamicte d'Ytterby et a trouvé pour Q une valeur de 89,1 cal/g. C'est actuellement la seule valeur absolue dont on dispose. La gadolinite d'Ytterby a un âge géologique de 1 050 millions d'années, et la concentration en thorium varie de 0,0036 g/g [4] à 0,0027 g/g [5]. Effectuons les calculs pour ces deux concentrations, mais en gardant la même valeur de Q dans les deux cas.

A. Th = 0,0036 g/g : pendant la durée d'existence du minéral, l'énergie dépensée en déplacements atomiques est égale à 7 150 cal/g, permettant le déplacement de 12,6 % des atomes du réseau. La quantité de chaleur Q ne représente donc que 1,25 % de l'énergie effective dépensée dans les déplacements atomiques, et 0,013 % de l'énergie radioactive d'émission.

B. Th = 0,0027 g/g : l'énergie dépensée pour produire les déplacements est alors égale à 5 300 cal/g, permettant à 9 % des atomes de se placer en des positions interstitielles. La quantité de chaleur Q représente 1,67 % de la fraction d'énergie intervenant dans les déplacements atomiques, et environ 0,017 % des énergies d'émission des rayons α et des noyaux de recul, pendant la période de 1050 millions d'années.

Il est intéressant de rapprocher ces valeurs calculées de celles mesurées par Welber [6] dans le cas d'une tige de cuivre ayant subi une torsion. Pour un travail effectif W de 8,2 cal/g, l'accumulation d'énergie introduite dans le métal et mesurée par calorimétrie, représente seulement 2,8 % de W. La valeur de Q s'élève jusqu'à 3,4 % pour W = 11,9 cal/g.

Il apparaît donc que dans un minéral métamicte du type de la gadolinite, le rapport entre la quantité d'énergie libérée lors de la recristallisation et l'énergie effective dépensée pour amener la transition à l'état de désordre, est, en valeur relative, plus faible que dans le cas du cuivre écroui, mais cependant d'un même ordre de grandeur.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Dosage de sédiments en suspension dans l'eau par adsorption au kieselguhr.* Note de MM. **Marcel Sainclivier** et **Léopold Berthois**, transmise par M. Albert Michel-Lévy.

Exposé d'une méthode de dosage pondéral par adsorption au kieselguhr de faibles quantités de sédiments en suspension. L'erreur moyenne quadratique est < 3 %. Application aux faibles turbidités dans les fleuves à grand débit. Influence sur la sédimentation en milieu estuarien.

---

(3) *Zeit. Krist.*, 104, 1942, p. 82.

(4) W. Peterson, *Geol. För. Förh.*, 12, 1890, p. 275.

(5) Cette valeur a été mesurée par autoradiographie sur émulsion Ilford C_2 par la méthode d'Irène Curie : *J. Phys.*, 11, 1946, p. 313. *Voir* aussi R. Coppens, *Bull. Soc. Fr. Minér.*, 75, 1952, p. 57.

(6) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 211.

Les sédiments transportés en suspension dans les eaux d'un cours d'eau sont composés d'une fraction décantant spontanément dès qu'elle est mise au repos et d'une fraction restant en suspension.

Ch. Cohn ([1]) a montré que des eaux de Seine apparemment claires pouvaient contenir près de 20 mg de sédiment dans 1000 cm^3. Elle a mis au point deux méthodes de sédimentation par adsorption sur des hydrosols (*loc. cit.*). La première utilise le sulfure d'arsenic (As_2S_3). Elle est applicable en milieu acide : pH 5 — 6. La seconde, qui utilise la thorine [$Th(OH)_4$] est applicable en milieu naturel, donc légèrement alcalin. Pour être précis, ce dernier procédé exige la dissolution de la thorine du dépôt par HCl N/2.

Les sédiments contenant parfois du carbonate de chaux finement divisé, le lavage à l'HCl n'est plus possible. C'est précisément le cas des sédiments de la Loire que nous voulions doser pondéralement avec une exactitude satisfaisante.

Parmi les produits employés pour les filtrations dans les industries de fermentation, nous avons choisi le kieselguhr qui est un adjuvant stable pouvant être dosé pondéralement avec précision.

Le kieselguhr (Clarcel DIC à 98 % de SiO_2 de la C. E. C. A.) fixe les matières colloïdales par adsorption [Génin ([2])]. Il n'agit que mécaniquement [Van Gheluwe ([3])]. Nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'adsorption des matières en solution.

Des eaux contenant de 20 à 200 mg de matières en suspension nécessitent 250 mg de Kieselguhr pour obtenir une adsorption totale.

Le Kiselguhr, préalablement séché (105° C) pendant 12 h est versé dans l'eau à traiter et mélangé. Après centrifugation de 7 mn à 6 000 t/mn, les culots sont repris à l'H_2O distillée et transvasés dans des boîtes à tare. On évapore à sec et l'on pèse. En déduisant du poids total le poids du produit ajouté, on obtient le poids du sédiment. Nous avons effectué de nombreux essais :

1° En opérant des dilutions de 1/10 en 1/10 pour éprouver la fidélité de la méthode :

	Erreur moyenne quadratique %.
a. De 67,6 à 12 mg de sédiment dans 1000 cm^3..........	1,66
b. De 177,7 35,6 » »	1,28
c. De 212,5 21,2 » »	1,53

2° En répétant deux fois chaque dosage sur des quantités de sédiment comprises entre 62,2 et 26,6 mg/l. Erreur moyenne quadratique : 2,51 %.

([1]) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1022; 226, 1948, p. 1819; *Ann. Stat. Cent. Hydrobiol. appl.*, 3, 1950, p. 184-191.

([2]) *Filtration indus.*, 1934, Paris, Dunod.

([3]) *Rev. Ferm. Ind. Alim.*, 7, n° 4, 1952, p. 133-140.

La méthode de dosage pondéral que nous venons d'exposer est applicable quel que soit le pH des eaux. Elle ne s'applique qu'à des teneurs inférieures à 200 mg ou voisines de ce chiffre. Il nous paraît illusoire de doser au mg, la turbidité des eaux atteignant plusieurs grammes par litre, mais, si une telle précision était nécessaire, il suffirait de recueillir et de doser la fraction sédimentaire déposée en 24 h et d'employer notre méthode pour évaluer le poids des matières restées en suspension.

L'exactitude de la méthode exposée la rend intéressante pour le dosage de faibles quantités de suspensions dans un fleuve à grand débit. Considérant qu'en crue moyenne, la Loire débite 2 500 à 3 000 m^3/s, pour évaluer le tonnage transporté en 24 h, il faut multiplier la teneur en suspensions au litre par 259 milliards.

D'autres applications peuvent être envisagées, en particulier l'étude du transport des troubles par les eaux de ruissellement.

L'adsorption de petites particules sédimentaires par le Kieselguhr montre qu'en milieu estuarien, les diatomées apportées par l'eau de mer jouent probablement un rôle important dans le dépôt des sédiments. Cette action est à rapprocher de l'adsorption de l'hydroxyde ferrique colloïdal par les organismes du photoplancton et, notamment, les diatomées [(4)].

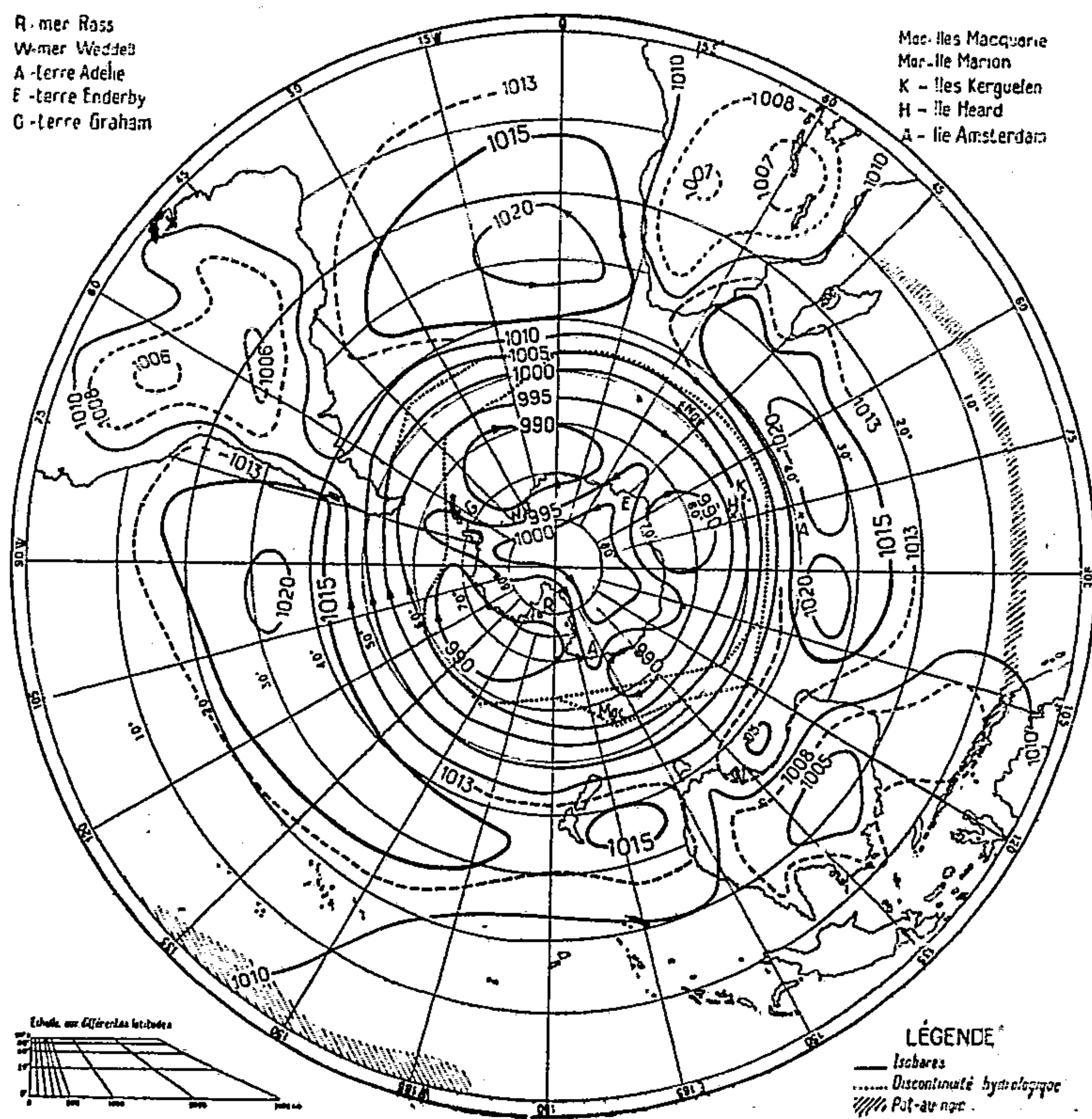
MÉTÉOROLOGIE. — *Cartes isobariques moyennes saisonnières dans l'hémisphère austral.* Note de M. **Valéry Mironovitch**, présentée par M. Charles Maurain.

Les observations météorologiques dans la région antarctique deviennent de plus en plus nombreuses et permettent déjà de tenter la construction du champ isobarique moyen pour l'été et pour l'hiver. Les cartes de la pression moyenne mensuelle pour l'été et l'hiver présentées ici (*fig.* 1 et 2) sont basées sur les résultats météorologiques des expéditions antérieures, mais surtout sur les observations des missions récentes françaises et étrangères. La liste des sources, trop longue pour être donnée ici, sera publiée ultérieurement. Les météorologistes français, MM. Bedel, Boujon, Gilbert, Jalu, de Martin de Viviès et Prudhomme m'ont communiqué des documents non encore publiés et fourni des renseignements qui m'ont été très précieux.

Les cartes 1 et 2 couvrent tout l'hémisphère Sud, mais l'attention principale a été portée sur la région antarctique. Les faits suivants sont à noter :

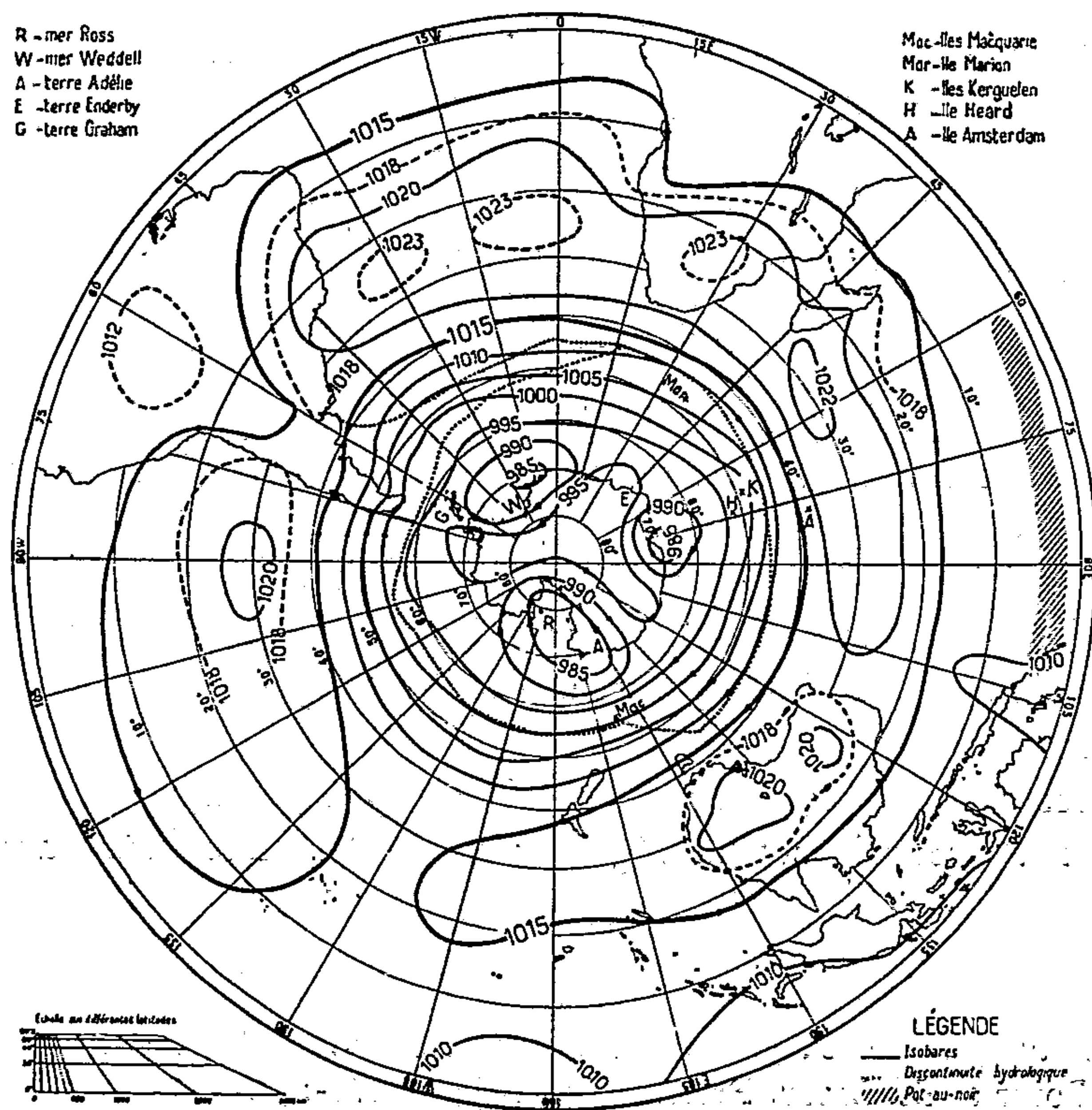
---

(4) *J. mar. biol. Assoc. U. K.*, 22, 1937, p. 205; *Chim. et biol. de l'eau de mer.* Trad. Cl. Francis-Boeuf et Cl. Lalou, Presse univ., 1949, p. 141-143.



Isobares moyennes. ÉTÉ AUSTRAL (Décembre-Février)

Carte 1.



Isobares moyennes. HIVER AUSTRAL (Juin-Août)

Carte 2.

1. La présence d'un anticyclone antarctique avec la pression de 995 à 1000 mb. centré approximativement par 80° Sud et 50° Est (position excentrique). Cet anticyclone donne trois ou quatre coins de haute pression dépassant quelque peu les côtes du continent antarctique.

2. Les coins de haute pression ci-dessus séparent les dépressions quasi-permanentes (985 à 990 mb.) qui sont analogues aux dépressions quasi-permanentes de l'hémisphère Nord. Ces dépressions sont localisées surtout sur les mers de Ross et de Weddell et, en général, à l'amont de chaque promontoire du continent (Terre Adélie, Terre Enderby, Terre Graham). L'effet d'obstacle est donc possible dans la formation de ces dépressions.

3. Les coins de haute pression relative indiquent les endroits privilégiés des expulsions d'air antarctique dirigées vers le Nord et pouvant pénétrer très loin pour entrer en contact avec l'air tropical venant du Nord-Ouest. Ce mécanisme a été signalé dans l'espace entre les Kerguélen et Marion; il en résulte des cyclogénèses régénérant fréquemment la dépression au Nord des Kerguélen. Une évolution analogue a été observée entre les îles Macquarie et la mer de Ross. Il est probable que toutes les dépressions semi-permanentes autour du continent antarctique sont renouvelées de la même façon.

4. Souvent les coins de haute pression décrits ci-dessus prennent de l'importance et se développent jusqu'à la jonction avec l'anticyclone subtropical réalisant ainsi un blocage du courant zonal. L'aspect de nos cartes témoigne de la fréquence, insoupçonnée auparavant, des interruptions du courant zonal dans l'hémisphère Sud.

Disons en concluant que le continent Antarctique, grand comme l'Europe, introduit dans la circulation générale de l'hémisphère Sud des complications considérables. Il faut plusieurs années d'observations pour pouvoir donner un tableau complet et sûr de cette circulation.

BOTANIQUE. — *Sur la feuille des Cierges.*

Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

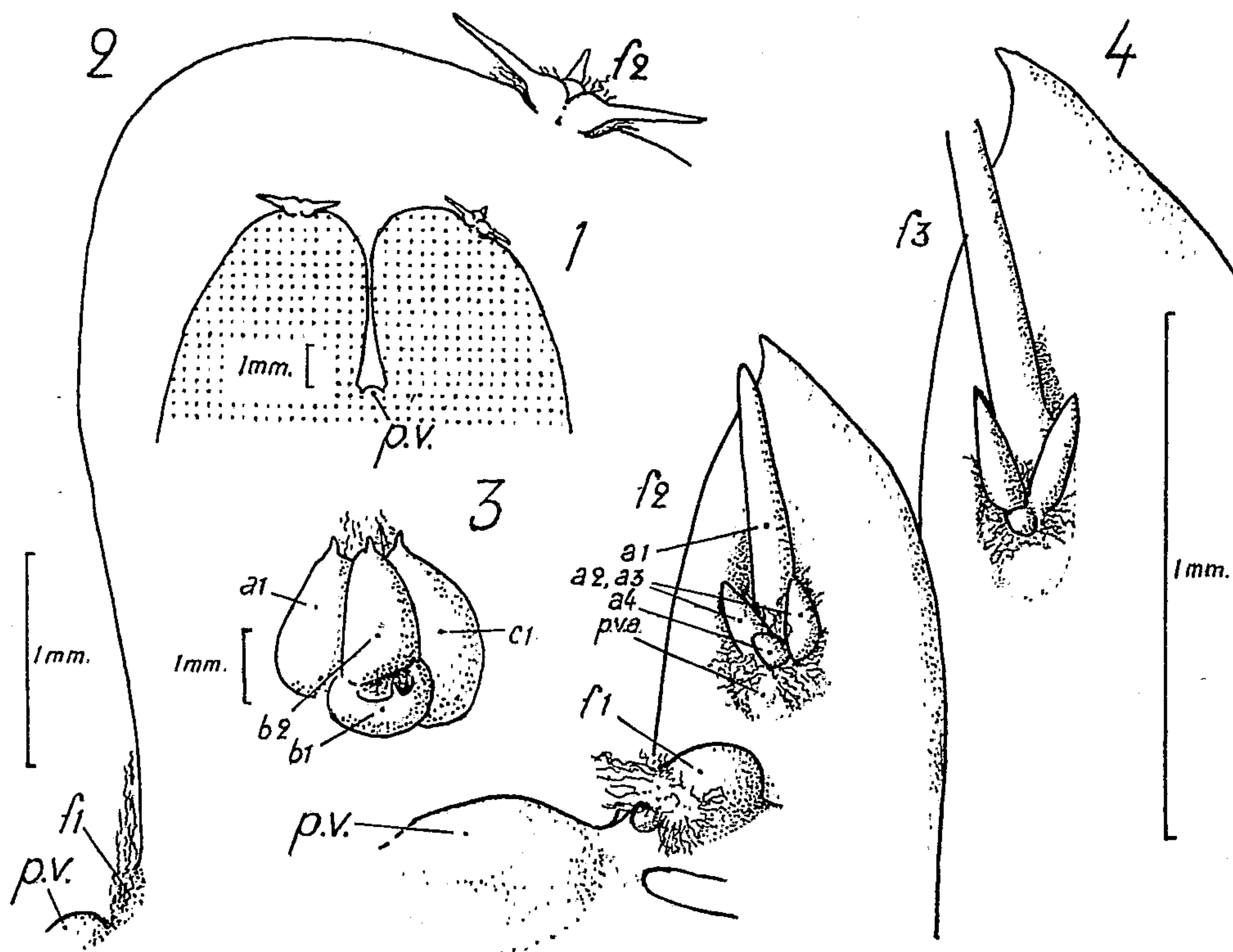
Il est possible d'obtenir le développement de feuilles presque indépendantes chez le *Myrtillocactus geometrizans.* De forme plus ou moins cylindroconique, la feuille porte une aréole (poils, aiguillons, ainsi qu'un point végétatif axillaire) sur sa face adaxiale.

La signification morphologique de l'aréole et des aiguillons chez les *Cactaceæ* a été établie précédemment à propos du *Pereskiopsis Diguetii* Br. et R. (1), plante buissonnante à feuilles, appartenant à la tribu des *Opun-*

(1) *Comptes rendus,* **234**, 1952, p. 984 et **235**, 1952, p. 1150.

tieæ. Elle ne peut prendre toute sa valeur qu'après avoir été vérifiée à propos de Cactées typiques, sans trace de limbe foliaire, et particulièrement de plantes de la sous-tribu des *Cereanæ*.

Mais là, plus encore que chez les *Pereskiopsis*, il faut renoncer à conclure d'après les faits ontogéniques de la croissance normale. L'étude du point végétatif axial d'un Cierge en croissance n'apprend que peu de choses sur



Myrtillocactus geometrizans. — 1, coupe longitudinale d'un sommet de tige; 2, contour d'une moitié de la coupe précédente plus grossie; 3, jeune bourgeon développé à partir d'un point végétatif axillaire. On voit les deux premières feuilles de l'hélice foliaire *b*; 4, au centre du jeune bourgeon, le point végétatif et les trois plus jeunes feuilles d'une hélice foliaire; *f* 3, *f* 2, *f* 1, feuilles successives d'une hélice foliaire; *p. v.*, point végétatif; *p. v. a.*, point végétatif axillaire; *a* 1 à *a* 4, les aiguillons d'une aréole dans leur ordre d'apparition.

la feuille. L'ontogénèse accélérée qui s'y déroule ne conduit pas à la réalisation de feuilles, mais directement à la réalisation des côtes où les feuilles sont incorporées. Il faut parvenir à rompre des corrélations extrêmement fortes pour dégager la feuille des contraintes où elle se trouve emprisonnée.

Pour faire se révéler les caractères foliaires, on pourra déterminer le développement anticipé de points végétatifs encore dormants. Les premiers primordiums formés sont des unités foliaires presque indépendantes.

J'ai choisi pour cette recherche le *Myrtillocactus geometrizans* Console, Cierge le plus souvent à cinq ou six côtes sur lesquelles les aréoles, normalement à quatre aiguillons, sont distantes de 2 à 3 cm. Il peut devenir

de forte taille et se ramifier : mais la tige demeure longtemps simple et sur une plante de moins de 20 cm, les aréoles n'ont aucune tendance à développer des rameaux latéraux. Si l'on sectionne transversalement la tige, on détermine la croissance d'un ou plusieurs points végétatifs axillaires. C'est le début de ce développement qu'il est intéressant de comparer à la croissance normale de l'apex de la tige.

1. Une section longitudinale passant par le plan de symétrie de deux côtes opposées (*figure*) montre le point végétatif apical, au fond d'une longue cavité en cône occupée par des mèches de poils. Une côte montrera par exemple (2) à son raccord avec le point végétatif un primordium *f* 1 formant une légère saillie et couvert de poils où se développera l'aréole. Au-dessus de cette première feuille qui n'est délimitée que par un léger modelé, la côte se déroule sur plusieurs millimètres et se recourbe avant que l'on rencontre, avec l'aréole aux aiguillons développés, l'indication d'un point précis de la feuille précédente *f* 2.

2. Un jeune bourgeon latéral (3), au contraire, apparaît constitué par des feuilles peu soudées les unes aux autres. Une feuille *a* 1 ne comporte presque pas d'adhérence avec sa voisine *b* 1 (les côtes ne sont pas soudées encore) et suivant une hélice foliaire, les feuilles successives (*b* 1, *b* 2) ne sont que partiellement soudées par leur base (la côte n'est pas constituée encore).

Autour du point végétatif, on rencontre (4), en suivant une hélice foliaire, après un primordium *f* 1 où l'aréole s'esquisse à peine, des ébauches *f* 2, *f* 3 demeurées largement indépendantes à leur sommet.

La feuille apparaît constituée par une masse souvent cylindroconique avec une pointe différenciée. Sur la face axiale de la feuille, l'aréole creuse une dépression; une lame de liège sert de support commun à des poils et aux aiguillons.

Ainsi, la feuille de *Myrtillocactus*, libérée des corrélations qui mènent à la formation des côtes, est essentiellement un *organe indépendant, allongé, produisant une aréole sur sa face adaxiale*; dans la croissance normale, la côte résulte de la soudure des feuilles.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Déroulement de la neuro-sécrétion protocérébrale chez* Bombyx mori *L. au cours du développement post-embryonnaire*. Note de Mlle **Lucie Arvy**, MM. **Jean-Jacques Bounhiol** et **Manfred Gabe**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les cellules neuro-sécrétrices protocérébrales de *Bombyx mori* L. contiennent un produit figuré, qui chemine le long des axones et parvient jusqu'aux *corpora allata;* l'activité sécrétoire subit un accroissement dans les jours qui précèdent la montée, pendant le premier tiers de la vie nymphale et, chez l'imago ♀, peu de temps avant la ponte.

Contrairement à ce qui s'est produit pour d'autres ordres d'Insectes, nos connaissances sur l'intervention de glandes endocrines dans le développement post-embryonnaire des Lépidoptères sont dues surtout à des recherches expérimentales. Celles-ci ont attiré l'attention sur le rôle endocrine possible des ganglions cérébroïdes dans la métamorphose (1), seize ans avant que n'ait été conçue la notion de neuro-sécrétion (2).

Parmi les auteurs qui ont, depuis, étudié la structure ou le rôle du cerveau des Lépidoptères, Schrader (3), figure des cellules neuro-sécrétrices dans le protocérébron d'*Ephestia kühniella*, mais les interprète comme étant des neurones moteurs. Williams (4) les représente schématiquement dans le protocérébron des chrysalides de *Platysamia cecropia*. Day (5), en décrit dans les différents ganglions des chenilles de *Ceratomia catalpæ* et de celles d'autres Hétérocères. Plus récemment, de telles cellules sont mises en évidence chez la chenille mûre d'*Halysidota caryæ* (6). Rehm (7), signale l'existence de phénomènes de sécrétion chez la prénymphe et chez la nymphe jeune d'*Ephestia kühniella*, mais affirme l'absence de tranport de substance le long des axones et nie l'existence de manifestations sécrétrices chez l'imago.

A l'occasion de recherches histophysiologiques sur les glandes endocrines de *B. mori* L., nous avons pu localiser les cellules neuro-sécrétrices de la *pars intercerebralis*, depuis les plus jeunes stades jusqu'à l'imago. Il s'agit de cellules volumineuses, dont le produit de sécrétion est fortement acidophile, colorable par l'azocarmin, par l'hématoxyline ferrique et par l'hématoxyline chromique dans les conditions techniques de la méthode de Gomori.

L'étude des stades postérieurs à la dernière mue larvaire, seuls envisagés dans la présente Note, montre une évolution très nette des phénomènes de sécrétion. Chez les animaux qui viennent d'accomplir leur dernière mue larvaire, les cellules neuro-sécrétrices de la *pars intercerebralis* sont pauvres en grains de sécrétion. Les six premiers jours du dernier âge larvaire (durée approximative de la période d'alimentation obligatoire) sont caractérisés par une « mise en charge » de ces cellules, dont le cytoplasme s'enrichit progressivement en grains de sécrétion. Le 7e jour, le produit de sécrétion apparaît le long des *nervi corporis cardiaci* I; le 9e jour, on peut

(1) St. Kopeč, *Bull. intern. Acad. Sci. Cracovie, cl. Math. Sci. Nat.*, 1917, p. 57.
(2) E. Scharrer, *Z. Neurol.*, 145, 1933, p. 462.
(3) *Biol. Zbl.*, 58, 1938, p. 52.
(4) *Biol. Bull.*, 90, 1946, p. 234.
(5) *Nature*, London, 145, 1940, p. 264.
(6) A. M. de Buen, *Thèse Doct. Sciences*, Mexico, 1950, 63 pages.
(7) *Arch. Entwicklungsmechanik*, 145, 1951, p. 205.

le mettre en évidence entre les cellules des *corpora cardiaca*; le 10e, quelques heures avant la montée, il est parvenu aux *corpora allata*. Durant les quatre jours suivants (montée, filage et repos préparatoire à la nymphose), les cellules neuro-sécrétrices s'appauvrissent en produit de sécrétion; le produit persiste dans les *C. cardiaca* et *allata*, même chez la prénymphe.

Chez la nymphe très jeune, âgée de 1 à 3 h, débute une nouvelle « mise en charge » des cellules neuro-sécrétrices. Le transport de substance le long des axones, peu net jusqu'au 3e jour, s'intensifie considérablement le 4e et persiste jusqu'à la mue imaginale; il correspond à un nouvel appauvrissement en produit de sécrétion dans les péricaryones d'origine. Par contre, les cellules neuro-sécrétrices latérales, apparues au moment de la différenciation des centres optiques imaginaux (24 à 36 h après la mue nymphale) ne donnent lieu à aucune image de cheminement.

Chez l'imago jeune des deux sexes, les cellules neuro-sécrétrices sont pauvres en grains; elles le restent chez le ♂, qu'il s'accouple ou non; chez la ♀ jeune, on observe une nouvelle mise en charge, avec transport de substance peu avant la ponte, qu'il y ait eu ou non accouplement.

A chaque période de décharge des cellules neuro-sécrétrices, avec cheminement le long des axones, correspond une augmentation du volume des *C. cardiaca* et *allata*, due à une croissance des cellules.

La comparaison de ces faits et des données expérimentales antérieures ([8]) permet les remarques suivantes :

1° Au cours du dernier âge larvaire, le cheminement du produit neuro-sécrétoire le long des axones précède de 24 à 36 h la limite de précocité de la décérébration permettant la mue nymphale. L'allatectomie n'ayant pas d'influence sur la mue nymphale, lorsqu'on la pratique à ce stade, la sécrétion protocérébrale pourrait correspondre à une action freinatrice sur les *corpora allata*.

2° Il y a lieu d'envisager un rapport entre le moment d'apparition du cheminement le long des axones chez la chrysalide et les résultats des sections transversales des nymphes ([9]).

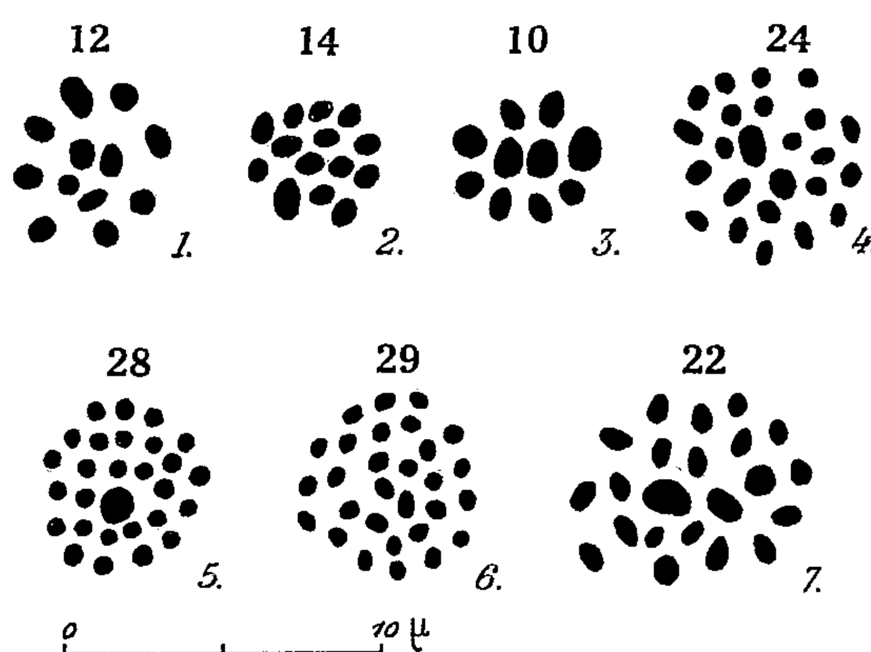
3° La poussée de sécrétion chez l'imago ♀ paraît liée au dépôt des œufs et non à l'accouplement ni à la fécondation.

D'autre part, il existe un rapport net entre l'évolution de la neuro-sécrétion protocérébrale et les modifications du volume des *C. cardiaca et allata*, qui en reçoivent leur innervation. Le même rapport a été signalé récemment à propos des Insectes Paléoptères ([10]), ([11]).

([8]) J. J. Bounhiol, *Bull. Biol. France et Belgique*, suppl. 24, 1938, p. 200.
([9]) J. J. Bounhiol, 13e *Congr. intern. Zool.*, 1949, p. 470.
([10]) L. Arvy et M. Gabe, *La Cellule*, 55, 1952, p. 203.
([11]) L. Arvy et M. Gabe, *Ann. Sc. Nat.*, *Zoologie* (sous presse).

CYTOLOGIE. — *Formules chromosomiques nouvelles du genre* Erebia (*Lepid. Rhopal.*) *et séparation d'une espèce méconnue.* Note (*) de M. **Hubert de Lesse**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les récents travaux de Z. Lorkovic ([1]) ont montré que les formules chromosomiques du genre *Erebia* portent souvent sur des nombres peu élevés (donc faciles à préciser), et généralement différents chez des espèces morphologiquement voisines. Aussi me suis-je efforcé d'établir les formules de plusieurs espèces et surtout de certaines formes géographiques pyrénéennes très tranchées, afin de rechercher, à l'aide de ce nouveau caractère, un facteur possible de différentiation spécifique.



Plaques équatoriales de la première division de maturation.

Fig. 1 : *Erebia gorgone* Boisd. ($n = 12$). — Fig. 2 : *E. meolans* (de Pr.) ($n = 14$). — Fig. 3 : *E. cassioides murina* Rev. ($n = 10$). — Fig. 4 : *E. hispania rondoui* Obth. ($n = 24$). — Fig. 5 : *E. pandrose pandrose* (Bkh.) ($n = 28$). — Fig. 6 : *E. manto constans* Eiff. ($n = 29$). — Fig. 7 : *E. lefebvrei* (Boisd.) ($n = 22$).

Matériel et technique. — Tous les *Erebia* étudiés ont été capturés dans les Pyrénées (Hautes-Pyrénées, Ariège, Andorre). La technique de fixation au Bouin, d'inclusion et de coupe des testicules prélevés sur l'imago vivant a été indiquée dans une précédente Note ([2]). La méthode de Feulgen n'ayant pas donné de bons résultats pour la coloration des coupes d'*Erebia*, j'ai utilisé celle de Regaud avec différentiation à l'alcool picriqué.

Observations. — Ainsi que l'a souligné Z. Lorkovic (*op. cit.*), on ne trouve plus de divisions typiques dans les testicules de l'imago chez la plupart des

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) *Chromosoma*, II, 2, 1941, p. 155-191; *Rev. Suisse de Zool.*, 56, 1948, p. 243-249.

([2]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1692.

Erebia. Aussi ne connaissait-on jusqu'à présent que 15 formules chromosomiques dans ce genre, 11 d'entre elles ayant été établies par Z. Lorkovic (*op. cit.*), les quatre autres par H. Ferdeley ([3]). C'est donc seulement en multipliant les coupes (plus de 100 individus pour certaines espèces), qu'il m'a été possible de trouver des plaques équatoriales chez les sept espèces suivantes.

Espèces (♂).	Localité.	Spermatocyte. I.	Spermatocyte. II.	Nombre d'individus.
E. manto constans Eiff.	Salau (Ariège) 1 200 m	$n = 29$ (*fig.* 6)	$n = 29$	2
E. gorgone Boisd	Tramezaigues (Hautes Pyrénées) Rioumajou 2000 m	$n = 12$ (*fig.* 1)	$n = 12$	1
E. gorgone Boisd	Pic Monturull 2 500 m (Andorre)	–	$n = 12$	1
E. cassioides murina Rev. (*E. tyndarus* Esp. *pro parte*).	Le Plan (Hautes Pyrénées) la Gela 1 900 m	$n = 10$ (*fig.* 3)	–	1
E. hispania rondoui Obth. (*E. tyndarus* Esp. *pro parte*).	Fabian (Hautes Pyrénées) Moudang 1 500 m	$n = 24$ (*fig.* 4)	–	1
E. hispania rondoui Obth.	Le Plan (Hautes Pyrénées) Val. de Badet 1 800 m	–	$n = 24$	1
E. lefebvrei (Boisd.)	Tramezaigues (Hautes Pyrénées) Rioumajou 2 300 m	$n = 22$ (*fig.* 7)	$n = 22$	2
E. lefebvrei (Boisd.)	Le Plan (Hautes Pyrénées) Val. de Badet 2 400 m	$n = 22$	$n = 22$	7
E. lefebvrei (Boisd.)	Pic Monturull 2 700 m (Andorre)	$n = 22$	$n = 22$	1
E. pandrose pandrose (Bkh.) (= *lappona* Esp., *auct.*)	Ustou (Ariège) Montabonne 2 300 m	$n = 28$ (*fig.* 5)	$n = 28$	3
E. pandrose sthennyo Grasl	Ustou (Ariège) Montabonne 2 300 m	$n = 28$	$n = 28$	2
E. pandrose sthennyo Grasl	Salau (Ariège) Fontarrech 2000 m	$n = 28$	$n = 28$	2
E. pandrose sthennyo Grasl	Le Plan (Hautes Pyrénées) la Gela 2 100 m	$n = 28$	$n = 28$	3
E. meolans (de Pr.) (= *stygne* Ochs., *auct.*)	Aulus et Ustou (Ariège) 1 200 m	$n = 14$ (*fig.* 2)	–	2

Conclusions. — La découverte de la formule chromosomique de la forme *rondoui* Obth. ($n = 24$), jusqu'ici rattachée à *Erebia tyndarus* Esp. (dont la formule est $n = 8$, dans les Alpes Juliennes, d'après Z. Lorkovic, 1948), permet de la séparer maintenant comme bonne espèce. D'autre part, *rondoui* Obth. est très proche extérieurement et par ses genitalia ♂ d'*hispania* Btl. [de la Sierra Nevada (Espagne)], qu'on rattachait également à *E. tyndarus*. Je propose donc de considérer *hispania* et *rondoui* comme cospécifiques et

([3]) *Hereditas*, 24, 1938, p. 397-464.

d'adopter par conséquent le nom d'*hispania* Butler, 1868, le plus ancien, pour désigner cette nouvelle espèce à répartition disjointe de type ibérique. Enfin, les différences déjà observées entre les genitalia ♂ de *cassioides* ($n = 10$) et *tyndarus* ($n = 8$) trouvent leur reflet dans les résultats de l'étude cytologique.

On constate, au contraire, que *pandrose* (Bkh.) et *sthennyo* Grasl., qui présentent des différences externes, de genitalia ♂ et ♀ [4], et cohabitent dans l'Ariège [5], ont la même formule chromosomique; celle-ci avait du reste déjà été établie par H. Federley (*op. cit.*) sur une ♀ de *pandrose* de Laponie.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Lunettes et écrans antidaltoniens.*

Note de M. **Pierre Bouteloup**, présentée par M. Louis Bazy.

Les daltoniens distinguent mal le rouge et le vert, ce qui les expose à des erreurs graves en présence des signaux routiers.

On peut suppléer à l'infirmité de leurs yeux par des lunettes vert-blanc-rouge : chacun des verres laisse voir le flot lumineux de même couleur et éteint le feu de couleur complémentaire. Le conducteur daltonien ne peut plus avoir de doute sur le signal qui lui est présenté.

Les daltoniens distinguent mal le rouge et le vert; leur palette se réduit à très peu de couleurs : essentiellement le bleu et le jaune. Pour eux le rouge et le vert se distinguent mal du jaune et se distinguent mal entre eux.

D'où un risque d'accidents en présence de signaux routiers rouges et verts, qui ont une signification contraire les uns des autres; d'où aussi une grande gêne pour les agriculteurs daltoniens qui ne peuvent plus bien apprécier le degré de maturité de certains fruits (cerises, tomates).

Beaucoup de personnes sont daltoniennes sans le savoir. Certaines ne l'ont découvert qu'en franchissant intempestivement des signaux de couleur.

Et cependant le nombre des daltoniens est très élevé : 1 homme sur 12, ce qui est une proportion inquiétante pour la sécurité routière, et seulement 1 femme sur 20, car le sexe féminin est moins sujet à cette infirmité.

On peut remédier à ce danger et suppléer à la déficience des yeux daltoniens en leur apportant l'aide *d'un œil physique qui saura faire la distinction des couleurs* mieux qu'ils ne peuvent le faire.

Le procédé consiste à interposer dans le champ de vision ordinaire incolore un écran transparent rouge ou un écran transparent vert, ou mieux deux écrans, l'un rouge et l'autre vert. On sait que chacun d'eux a la propriété de laisser passer les rayons de sa couleur et d'arrêter ou d'affaiblir considérablement les rayons de la couleur complémentaire.

---

(4) *Cf.* H. de Lesse, *Vie et Milieu*, II, 2, 1951, p. 267-277.

(5) *Cf.* H. de Lesse, *Rev. fr. de Lep.*, 13, 1952, p. 217-219.

Lorsque le daltonien se trouve en présence d'un feu rouge et le regarde à travers l'écran rouge, cet écran laisse passer les rayons rouges et le daltonien voit une lumière vive. Mais s'il regarde à travers l'écran vert, l'écran vert ne laisse pas passer les rayons rouges, il les éteint et le daltonien ne voit presque plus de feu.

C'est l'inverse en cas de feu vert.

Connaissant celui de ses écrans qui commande l'arrêt et celui qui commande le libre passage, le daltonien sait, sans doute possible, quel est l'ordre qui lui est donné. Par exemple avec des *lunettes ayant trois bandes horizontales rouge, incolore et verte*, à travers lesquelles il regarde successivement, le daltonien placé devant un feu quelconque vert ou rouge a immédiatement *l'épreuve et la contre-épreuve*, l'une de vue claire et l'autre d'extinction. On aidera utilement sa mémoire en zébrant la bande rouge de quelques traits noirs horizontaux, ce qui est le signal routier d'arrêt, et en zébrant la bande verte de quelques flèches verticales montantes, ce qui évoque bien l'idée d'avancer.

On pourra aussi border *le pare-brise* de la voiture d'une bande rouge et d'une bande verte à travers lesquelles on observera les signaux.

On peut également fabriquer des *face-à-main* du même genre pour les conducteurs ou les agriculteurs.

On notera que les couleurs doivent être bien étudiées comme nuance et comme densité, selon qu'on veut observer des feux routiers qui sont assez intenses ou des objets moins lumineux comme les fruits. Des *colorations dégradées et poussées jusqu'à une très grande densité* de couleur sont à recommander pour l'observation des signaux routiers.

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité de la cyclohexanone et de quelques cétones homologues*. Note de MM. **Fernand Caujolle**, **Paul Couturier**, **Georges Roux** et **Yves Gasc**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons étudié comparativement la toxicité immédiate de la cyclohexanone, des trois méthylcyclohexanones isomères, de la menthone, de la pulégone et de l'isopulégone.

Ces cétones, dissoutes à la concentration de 50 % dans de l'huile d'olive neutralisée ont été injectées au Chien chloralosé (0,10 g/kg) dans le bout central de la saphène, par perfusion continue. La vitesse d'injection adoptée, déterminant la mort en 60 ± 20 mn, était suffisamment réduite pour que la tolérance du chien à l'huile d'olive n'ait pas été débordée. Pour chaque cétone étudiée, le nombre de sujets éprouvés a été compris entre six et neuf.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus (critère de la mort :

arrêt des battements cardiaques déterminé par enregistrement graphique de la pression centrale).

Cétones.	Nombre d'animaux utilisés.	Dose léthale absolue (g/kg).	Poids moléculaires des cétones considérées.	Nombre de milli-molécules déterminant la mort (kg).	Toxicités moléculaires relatives.
Cyclohexanone	9	0,63	98	6,43	1
Méthyl-2 cyclohexanone-1	7	0,27	112	2,41	2,66
Méthyl-3 cyclohexanone-1	7	0,31	112	2,77	2,32
Méthyl-4 cyclohexanone-1	7	0,37	112	3,30	1,95
Menthone	7	0,60	154	3,89	1,39
Pulégone	6	0,33	152	2,17	2,97
Isopulégone	8	0,45	152	2,96	2,17

Les effets toxiques de ces cétones présentent de nombreux points communs. La tension sanguine s'abaisse brusquement (soit de façon instantanée, soit en 5 à 6 mn), puis l'hypotension établie demeure en palier ou s'aggrave progressivement jusqu'à la mort; le cœur se ralentit et parfois même s'institue une bradycardie nette (pouls à 70). En général, on observe, dès le début de l'intoxication, une polypnée intense, avec fréquemment une réduction marquée de l'amplitude respiratoire; cette polypnée dure jusqu'aux dernières minutes de l'épreuve : l'apnée terminale s'établit de façon très subite, souvent sans aucun signe prémonitoire.

L'intensité du réflexe oculocardiaque diminue au cours des premières phases de l'intoxication; dans quelques rares cas, on peut même observer une inversion de ce réflexe. De même les réponses au pincement des carotides s'affaiblissent rapidement et s'annulent dès que la moitié de la dose léthale a été administrée.

Au cours de l'intoxication, l'azotémie et la cholestérolémie sont peu modifiées, par contre la glycémie tend à s'élever notablement.

La cyclohexanone apparaît comme relativement peu toxique; l'intérêt de cette donnée découle des travaux de Filippi ([1]), et de Fabre, Truhaut et Péron ([2]), qui ont montré que la cyclohexanone constitue dans l'organisme une étape de la dégradation oxydative du cyclohexane, solvant de remplacement du benzène.

La méthylation de la cyclohexanone accroît sa toxicité; le classement des trois méthylcyclohexanones, suivant leur toxicité croissante, s'effectue dans l'ordre : para, méta, ortho, anomalie assez remarquable à la règle qui accorde ordinairement aux bisubstitués ortho la moindre toxicité.

([1]) *Arch. d. Farmacol. Sperim.*, **18**, 1914, p. 178 et 193.

([2]) *Arch. d. Malad. profess.*, **13**, 1952, p. 437.

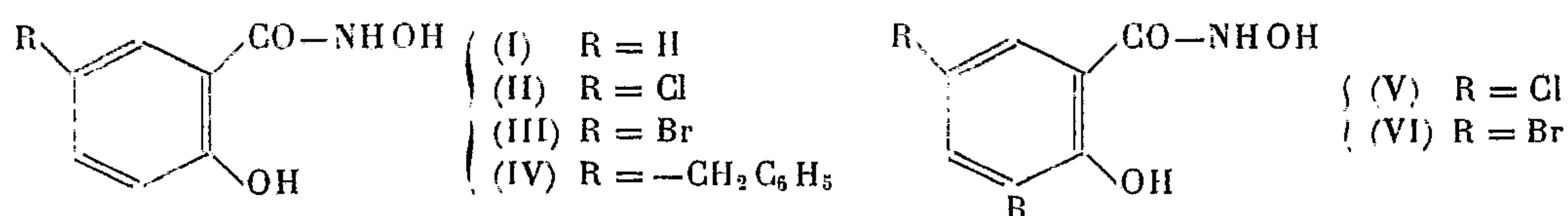
L'isopropylation de la méthyl-1 cyclohexanone-3 s'accompagne d'une nette diminution de la toxicité immédiate; ce fait doit être rapproché de celui que nous avons déjà signalé dans la série des *p*-quinones ([3]). Il est à observer que la déshydrogénation partielle du groupe isopropyl en groupe isopropényl s'accompagne d'un renforcement de la toxicité : l'isopulégone et surtout la pulégone sont plus toxiques que la menthone. L'importance de ces faits, qui ne sont pas isolés en série terpénique, relève de la fréquence des groupes isopropyl et isopropényl parmi les constituants d'essences végétales utilisées en thérapeutique ou dans l'industrie.

CHIMIE THÉRAPEUTIQUE. — *Sur les acides hydroxamiques tuberculostatiques.* Note de MM. **N. P. Buu-Hoï**, **N. Dat Xuong** et **N. Hoang Nam**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Description de la synthèse et des propriétés de plusieurs acides salicylhydroxamiques substitués, pouvant présenter un intérêt pharmacodynamique comme substances tuberculostatiques.

Poursuivant nos recherches sur les relations entre le pouvoir complexant des molécules et leurs propriétés tuberculostatiques ([1]), nous avons étudié les acides hydroxamiques R—CO—NHOH, dont on connaît la grande capacité de chélation. Partant d'une toute autre hypothèse de travail, à savoir que la fonction amine existe dans la molécule de nombreux tuberculostatiques (tels que l'acide para-aminosalicylique), et que le radical hydroxamique représenterait un groupement amine à l'état potentiel, Urbański a proposé l'acide salicylhydroxamique (I) comme médicament antituberculeux, succédané de l'acide para-aminosalicylique ([2]). Plus récemment, Urbański, Hornung, Slopek et Venulet ([3]) ont étendu ces recherches à l'acide 5-bromosalicylhydroxamique (III), et mentionné les résultats thérapeutiques intéressants obtenus avec ce produit.

Nous décrivons dans ce travail la préparation et les propriétés d'une série d'acides salicylhydroxamiques substitués inconnus jusqu'à présent, excepté l'acide 5-bromosalicylhydroxamique, synthétisé par Urbański d'une façon différente :



([3]) F. Caujolle, P. Couturier et G. Roux, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 529.

([1]) N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong, F. Binon et N. H. Nam, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 329.

([2]) T. Urbański, *Nature*, 166, 1950, p. 267.

([3]) *Nature*, 170, 1952, p. 753.

1° *Acide 5-chlorosalicylhydroxamique* (II) : à une solution d'hydroxylamine (préparée en traitant une suspension de 7 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 70 cm³ d'éthanol, par 14 g de potasse dissoute dans 70 cm³ du même solvant), on ajoute sous agitation 10 g de 5-chlorosalicylate de méthyle en solution dans 70 cm³ d'éthanol. Après 15 minutes, on essore le chlorure de potassium formé, et le filtrat, acidifié par l'acide acétique (à pH 2), laisse précipiter, par dilution à l'eau, l'acide 5-chlorosalicylhydroxamique (Rdt 70 %. Ce produit cristallise de l'alcool aqueux en fines aiguilles incolores, brillantes, se sublimant vers 230°, et fondant vers 246°.

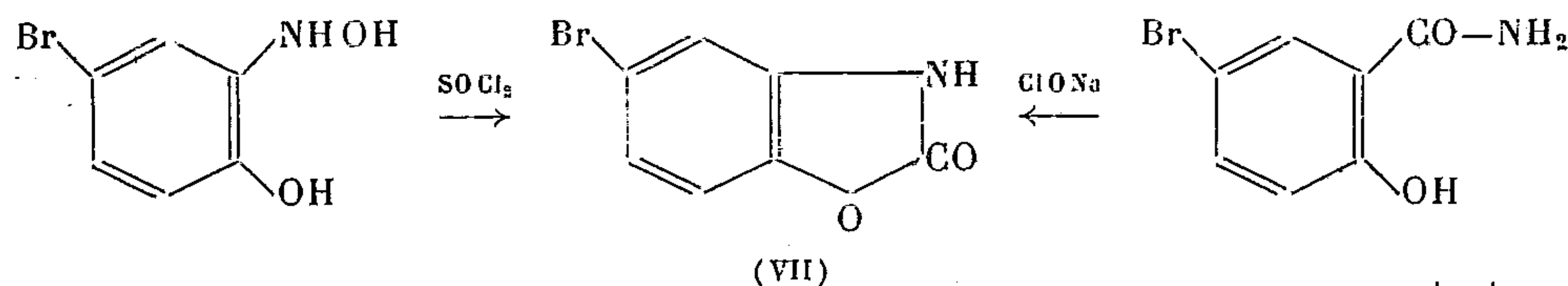
2° *Acide 5-bromosalicylhydroxamique* (III) : obtenu avec 75 % de rendement, d'une façon similaire, à partir du 5-bromosalicylate de méthyle, il cristallise de l'alcool aqueux en aiguilles soyeuses incolores, sublimables vers 235°, et fondant à 249°. Le produit préparé par Urbański par halogénation directe de l'acide salicylhydroxamique fondait à 232°, et devait par conséquent être moins pur.

3° *Acide 5-benzylsalicylhydroxamique* (IV) : pour cet acide et les deux suivants, la méthode de préparation doit être légèrement modifiée. Le mélange des solutions éthanoliques de 5-benzylsalicylate de méthyle et d'hydroxylamine une fois effectué, on fait en effet bouillir 15 minutes, on essore à chaud, et on laisse reposer le filtrat 24 heures à température ordinaire avant le traitement à l'acide acétique. L'acide (IV) cristallise de l'alcool aqueux en paillettes incolores, F 175°

4° *Acide 3.5-dichlorosalicylhydroxamique* (V) : se sépare de l'alcool aqueux en aiguilles soyeuses, incolores, fondant vers 187-189°.

5° *Acide 3.5-dibromosalicylhydroxamique* (VI) : cristallise de l'alcool aqueux en fines aiguilles soyeuses, incolores, fondant vers 190° environ.

Tous ces composés donnent avec le chlorure ferrique la coloration rouge brun intense caractéristique des complexes de coordination du fer avec les acides hydroxamiques. En outre, leur constitution peut être prouvée par leur conversion en benzoxazolones sous l'action du chlorure de thionyle, à chaud, en solution benzénique; les acides 5-chlorosalicylhydroxamique et 3.5-dibromosalicylhydroxamique ont ainsi fourni la *5-chlorobenzoxazolone* fondant à 186-187°, et la *5.7-dibromobenzoxazolone* fondant vers 250° déjà décrites dans les publications, et synthétisées par d'autres voies. L'acide 5-bromosalicylhydroxamique conduit à la *5-bromobenzoxazolone* (VII), composé nouveau (cristallisant de l'eau en aiguilles soyeuses incolores fondant vers 210-211°) que nous avons préparé d'une seconde manière en appliquant à la 5-bromosalicylamide la dégradation d'Hofmann ([4]) :



(VII)

De tous ces acides hydroxamiques, le plus intéressant du point de vue

([4]) C. Graebe et S. Rostovzeff, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 35, 1902, p. 2747.

pratique semble être l'acide 5-chlorosalicylhydroxamique, peu toxique, et dont le sel de sodium est suffisamment soluble dans l'eau pour permettre des injections intraveineuses.

IMMUNOLOGIE. — *Parenté antigénique* in vitro *entre le virus de la poliomyélite (type Lansing) et le virus de Carré.* Note (*) de MM. **René Corvazier** et **Étienne Lasfargues**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs, ayant appliqué la méthode de conglutination à l'étude des virus de Carré et de la poliomyélite, ont voulu vérifier par cette méthode l'hypothèse d'une parenté antigénique entre ces deux virus. Les résultats expérimentaux obtenus par réaction croisée montrent nettement que des antigènes communs existent entre les virus de Carré et de la poliomyélite type Lansing.

Nous avons déjà montré l'intérêt de la réaction de *conglutination*, découverte par Bordet et ses collaborateurs ([1]), dans l'étude des virus de la maladie de Carré ([2]) et de la poliomyélite ([3]). Aussi, nous basant, d'une part, sur une observation de Gordon ([4]), d'autre part sur une hypothèse avancée par L. A. Martin ([5]), nous avons essayé de déceler, par la réaction de conglutination, une parenté antigénique entre ces deux virus.

Nous utilisons comme *antigènes* des émulsions homogènes à 20 % de rate de furet (virus de Carré) et de cerveau de souris (virus Lansing); comme anticorps, un sérum de chien anti-virus de Carré et un sérum humain antipoliomyélite Lansing. L'alexine (cheval) et la conglutinine sont titrées et diluées à 2 et 4 unités conglutinantes; les globules rouges de mouton mis en suspension à 5 %.

Après avoir déterminé le pouvoir anticomplémentaire des antigènes et sérums, nous effectuons une réaction directe mettant en présence antigène et anticorps spécifiques. Parallèlement et dans les mêmes conditions expérimentales, les virus Carré et poliomyélitique sont respectivement opposés aux sérums antipoliomyélite et antivirus de Carré, de façon à obtenir une réaction croisée. Des témoins sont établis en opposant chaque antigène à un sérum normal et chaque immun-sérum à une émulsion tissulaire normale préparée dans les mêmes conditions que les antigènes.

Les témoins donnent tous lieu à une agglutination abondante des

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) J. Bordet et F. Gay, *Ann. Inst. Past.*, 20, 1906, p. 207; J. Bordet et O. Streng, *Centr. f. Bakt. Parasit.*, 49, 1909, p. 260.

([2]) R. Corvazier et E. Lasfargues, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 676.

([3]) R. Corvazier, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse).

([4]) *J. of Inf. Diseases*, 76, 1945, p. 198.

([5]) *Maroc Médical*, 28, 1949, p. 488.

	Nos des tubes.	Sérum anti Carré.	Sérum anti Polio.	Sérum négatif.	Antigène Carré.	Antigène Polio.	Tissu sans virus.	Alexine.	Eau phys.	Sérum bœuf.	Hématies 5 %.	Lecture.
Sérum Carré + antigène Carré....	0	0,02	–	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
	1	0,02	–	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o
	2	0,02	–	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
	3	0,02	–	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
» Polio + antigène Polio....	4	–	0,02	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
	5	–	0,02	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o + +
	6	–	0,02	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o + +
	7	–	0,02	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o
» Carré + antigène Polio....	10	0,02	–	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
	11	0,02	–	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	$\overset{\pm}{=}$
	12	0,02	–	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
	13	0,02	–	–	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o + +
» Polio + antigène Carré....	14	–	0,02	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o
	15	–	0,02	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o + +
	16	–	0,02	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o
	17	–	0,02	–	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	o +
» normal + antigène Carré..	30	–	–	0,02	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	± ± ±
	31	–	–	0,02	0,02	–	–	0,1	0,86	0,02	0,1	± ± ±
» normal + antigène Polio...	32	–	–	0,02	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	± ±
	33	–	–	0,02	–	0,02	–	0,1	0,86	0,02	0,1	± ± ±
» Carré + tissu furet.......	34	0,02	–	–	–	–	0,02	0,1	0,86	0,02	0,1	±
	35	0,02	–	–	–	–	0,02	0,1	0,86	0,02	0,1	±
» Polio + tissu souris.......	36	0,02	–	–	–	–	0,02	0,1	0,86	0,02	0,1	±
	37	0,02	–	–	–	–	0,02	0,1	0,86	0,02	0,1	±
Témoin sérum Carré............	40	0,02	–	–	–	–	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±
» » Polio............	41	–	0,02	–	–	–	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±
» » normal...........	42	–	–	0,02	–	–	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±
» antigène Carré...........	43	–	–	–	0,02	–	–	0,1	0,88	0,02	0.1	± ±
» antigène Polio...........	44	–	–	–	–	0,02	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±
» tissu furet..............	45	–	–	–	–	–	0,02	0,1	0,88	0,02	0,1	± ±
» tissu souris.............	46	–	–	–	–	–	0,02	0,1	0,88	0,02	0,1	±
Réaction type..................	47	–	–	–	–	–	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±
	48	–	–	–	–	–	–	0,1	0,88	0,02	0,1	± ± ±

Nota. — Nous avons pris l'habitude de la notation suivante :

- o = pas de conglutination
- o + = o à 5 % environ
- o + + = de l'ordre de 15 %
- $\overset{\pm}{=}$ = de l'ordre de 30 à 35 %

} 3 h après, le milieu agité reste trouble : non conglutination.

- ± = de l'ordre de + 50 %
- ± ± = de l'ordre de 75 %
- ± ± ± = de l'ordre de 90 %
- $\overset{+}{=}$ = de l'ordre de 100 %

} 3 h après, le milieu agité présente nettement des agglomérats de globules, est transparent : conglutination.

hématies, ce qui montre que ni les antigènes ni les sérums n'ont de pouvoir anticonglutinant naturel aux doses utilisées. Les réactions spécifiques de même que les réactions croisées se traduisent, au contraire, par une absence de conglutination.

Ce fait montre nettement que la neutralisation de chaque virus par l'immun-sérum de la maladie opposée s'est produite, ce qui n'est possible que s'il existe des antigènes communs.

PARASITOLOGIE. — *Effets de la Cortisone et de l'*ACTH *sur l'évolution et l'éosinophilie dans certaines infestations à helminthes humaines et expérimentales.* Note (*) de MM. **Henri Galliard, Jacques Lapierre, Robert Berdonneau** et **Michel Larivière**, présentée par M. Léon Binet.

L'aggravation des infectoins à protozoaires (plasmodium, trypanosomes) déterminée par l'A. C. T. H. et la cortisone, nous ont incités à en rechercher les effets sur certaines helminthiases. *Strongyloides stercoralis*, nématode parasite du duodénum humain, s'adapte au chien de façon variable. Ici, en six années avec 11 souches diverses, l'infestation a pu être obtenue sept fois, mais, dans tous les cas, même quand elle fut intense, elle persista peu (20 jours). La réinfestation des animaux guéris ne réussit jamais.

Dans une nouvelle série d'expériences, nous avons infesté avec succès (5 000 larves strongyloïdes par voie transcutanée) quatre chiens du même âge, du même poids, de la même portée, trois avec une souche d'Afrique occidentale, un avec une souche du Vietnam. Chez deux d'entre eux, l'infestation s'élimina spontanément les 30e et 41e jours. Chez les deux autres, on a commencé le traitement à la Cortisone les 25e et 27e jours (25 mg tous les jours, 6 jours).

Dans le premier cas, une chute brusque du nombre des larves rhabditoïdes dans les selles s'est produite immédiatement après la première piqûre, suivie d'un relèvement important le 60e jour. L'infestation est actuellement stabilisée à 45 larves par préparation de selles. Dans le deuxième cas, au contraire, l'ascension de la courbe des larves s'est produite aussitôt et il y a actuellement 35 larves par préparation. Dans ces deux cas, l'infestation dure encore (2 février 1953) depuis 104 et 75 jours. Elle paraît stable et sans tendance à l'élimination spontanée.

L'éosinophilie, toujours faible chez le chien, n'a donné aucune indication précise et s'est stabilisée rapidement à 1,5 % environ, que les chiens soient encore infestés ou guéris. Nous avons cherché alors quel pouvait être l'effet de l'A. C. T. H. sur cette éosinophilie. On sait que, d'après

(*) Séance du 2 février 1953.

Thorn, l'injection d'A. C. T. H. provoque une chute du nombre des éosinophiles de plus de 50 % (test positif) en cas d'intégrité du cortex surrénal, une irréductibilité de ce nombre (test négatif) en cas contraire. Chez nos deux chiens guéris (guérison confirmée ensuite par autopsie), il y a eu chute de 72 et 68 % du nombre des éosinophiles (test positif) comme chez les chiens normaux. Chez les chiens infestés, le test pratiqué un mois après le traitement à l'A. C. T. H. chez le premier, quatre jours avant chez le second, a provoqué une chute légère de 8 % dans un cas, augmentation de 10 % dans le second (tests négatifs). Un nouveau test, mais cette fois avec 25 mg de cortisone, pratiqué 28 et 29 jours après le premier, a provoqué une augmentation de 8 % dans le deuxième cas et une chute de 27 % chez le premier chien (le plus infesté).

Nous avons alors essayé le test dans d'autres helminthiases. Dans l'échinococcose secondaire et la trichinose expérimentales, il est resté positif. Chez l'homme, il fut négatif dans 2/3 des cas de strongyloïdose, négatif aussi dans la filariose à *Loa-Loa.*

Ces faits sont peut-être à rapprocher de ce que Delbarre (1950) a signalé dans un cas de « filariose » où le test fut négatif. Deschiens et Mauzé (1952) ont vu, après un traitement par la Cortisone, l'irréductibilité de l'éosinophilie dans des cas d' « helminthiase » et une éosinopénie dans l'éosinophilie dite tropicale. Mais nous avons nous-mêmes, au contraire, constaté l'irréductibilité dans un cas d'éosinophilie tropicale.

En présence de ces divergences, il nous paraît imprudent d'établir, dès maintenant, des lois générales. D'autant plus que si nous avons observé une aggravation relative de la strongyloïdose chez le chien, dans la trichinose grave humaine et expérimentale, Davis et Most, Luongo, Reid et Weiss, Rosen ont observé (1951) des effets inverses avec l'A. C. T. H., curatifs et protecteurs avec éosinopénie considérable.

Ainsi, pour un même groupe de vers (Nématodes), les effets de ces hormones soit sur l'évolution du parasitisme, soit sur l'éosinophilie sont discordants. Il n'est donc pas possible, en particulier, de prévoir, pour le moment, avec exactitude, le sens que prendra le test de Thorn dans ces parasitoses ni d'attribuer une signification définitive à la labilité ou à l'irréductibilité de l'éosinophilie.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 FÉVRIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MEMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à MM. **Enrico Bompiani**, Membre de l'Académie des « Lincei », Professeur à l'Université de Rome, et **Witold Hurewicz**, Professeur à l'Institut de Technologie du Massachusetts, à Cambridge, U. S. A. qui assistent à la séance.

TOPOLOGIE. — *Le problème de Souslin.* Note de M. **Arnaud Denjoy.**

Certains points de la démonstration que j'ai proposée dans ma Note du 2 février (1) demeurent obscurs et appellent une étude plus approfondie.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Péri-aminophénylnaphtacène. Sa constitution et celles de corps apparentés.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne** et **Bernard Rütimeyer.**

Synthèse par phénylation de l'aminohydroxynaphtacène. D'après les spectres, l'amine et son amide acétique ont une structure naphtacénique, mais le chlorhydrate est le sel de la forme imine. On confirme les constitutions données antérieurement, des deux formes tautomères de l'aminohydroxynaphtacène.

En dehors de leur intérêt propre, les synthèses de corps naphtacéniques aminés ont pris de l'actualité à la suite de la découverte du squelette naphtacénique aminé chez deux des antibiotiques à larges spectres bactériens, la terramycine et l'auréomycine (1).

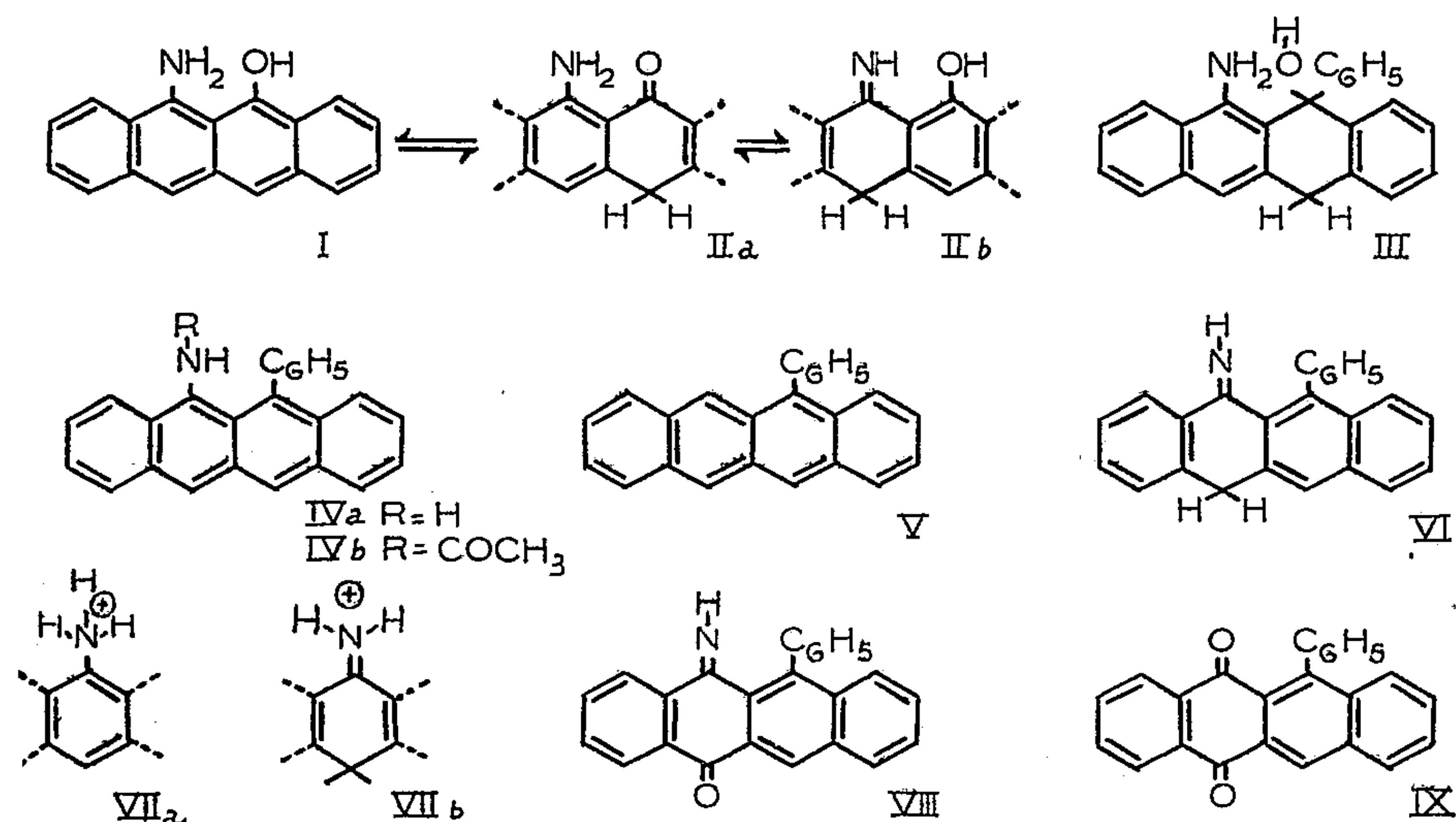
---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 435.

(*) Séance du 2 février 1953.

(1) F. A. Hochstein, R. B. Woodward et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3708 et 4976. C. W. Waller et coll., *ibid.*, p. 4981.

Nous avons pensé à utiliser comme matière première le péri-aminohydroxynaphtacène, I, obtenu uniquement sous les deux formes tautomères ([2]), II*a* et II*b*, espérant que la forme aminonaphtacénonique, II*a*, se condenserait avec les organométalliques.



a. C'est effectivement ce que nous avons constaté. En traitant par le bromure de phénylmagnésium celui des deux isomères auquel avait été attribuée la formule II*a*, c'est-à-dire le corps jaune, F_{inst} 168-169°, on a obtenu l'amino-9 hydroxy-12 phényl-12 dihydro-11.12 naphtacène ($C_{24}H_{19}ON$), III, cristaux incolores, F_{inst} 171-172°. On passe ensuite, par déshydratation en milieu acide, à l'amino-9 phényl-12 naphtacène ($C_{24}H_{17}N$), IV*a*, cristaux violet pourpre, F_{inst} 228-229°. Ce corps est extrêmement sensible à l'air, quand il est en solution. Il est notablement moins altérable à l'état cristallisé et encore moins à l'état salifié, chlorhydrate, par exemple.

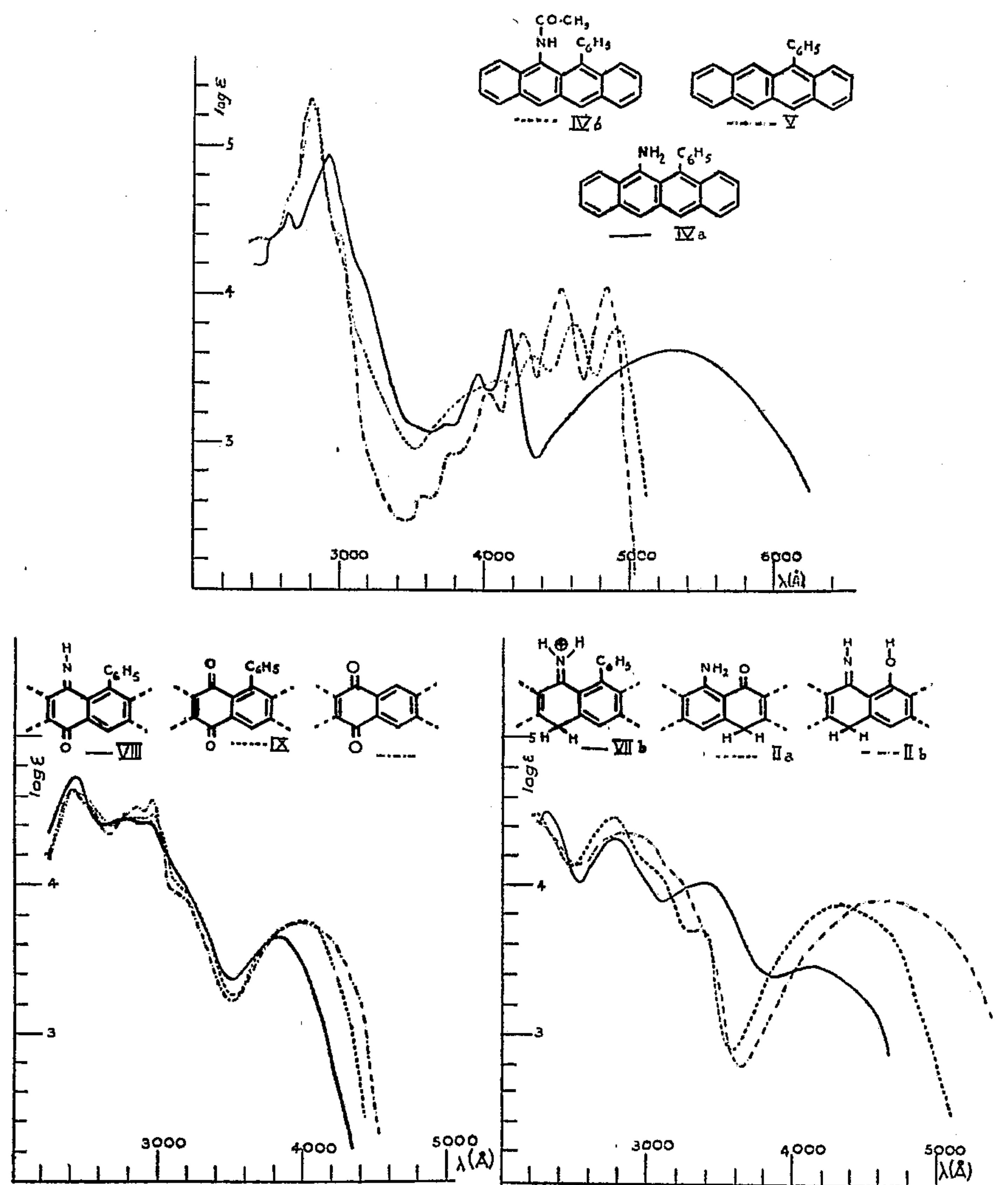
Ce dernier ($C_{24}H_{18}NCl$) est un corps jaune citron, avec un point de fusion peu net vers 205°. Il est facilement dissociable, par exemple par simple chauffage en suspension dans le benzène; ses solutions ne sont que très faiblement fluorescentes. L'acétamide ($C_{26}H_{19}ON$), IV*b*, F_{inst} 253-254°, est jaune orangé et ses solutions ont une vive fluorescence verte.

b. Quand on ne prend pas de précautions suffisantes en maniant les solutions d'amine libre, ou bien quand on y fait passer volontairement de l'air, on observe une autoxydation qui se manifeste par la disparition de la teinte violette. On obtient ainsi, avec de bons rendements, un corps jaune pâle, F_{inst} 289-290°, répondant à la formule $C_{24}H_{15}ON$ et que nous considérons comme la quinone-imine VIII, en raison de la facilité avec

([2]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2061.

laquelle il s'hydrolyse par les acides en phénylnaphtacènequinone IX, déjà préparée [3].

c. Deux formules tautomères sont à envisager pour l'amine et ses dérivés : la forme amine proprement dite, IV*a*, et la forme imine, VI. L'examen des courbes d'absorption permet de résoudre la question sans ambiguïté.



Tout d'abord, la difficulté n'existe pas pour l'amide, IV*b*. Ce corps, en effet, a manifestement la structure naphtacénique vraie, d'après son spectre si ressemblant à celui de l'hydrocarbure correspondant, le phényl-9 naphtacène, V; à peine note-t-on un léger effet bathochrome, que, d'ailleurs, il est assez naturel d'attendre de la part du substituant acétylaminé.

(3) R. Bucourt, travail inédit.

L'amine libre doit être considérée, elle aussi, comme étant sous la forme naphtacénique IV*a*, sa puissante action chromophorique excluant la forme imine VI. On pourrait objecter, il est vrai, que le profil de son spectre ressemble peu à celui d'un naphtacène. Mais, en y regardant de plus près, l'écart n'est pas aussi grand qu'il n'y paraît. Si l'on excepte, en effet, ce qui correspond dans le visible aux trois premières bandes du phénylnaphtacène, toute la partie du spectre située dans le violet et l'ultraviolet est très analogue à celle de l'hydrocarbure; en particulier, les 4ᵉ, 5ᵉ et 6ᵉ bandes de ce corps se reconnaissent aisément chez l'amine, avec le déplacement bathochrome attendu. Quant aux trois premières, elles sont fondues en une seule, très large, ce qui n'est pas fait pour surprendre si l'on compare aux constatations de Jones (⁴) sur les amines aromatiques polynucléaires.

Il n'en est plus de même avec le chlorhydrate. Celui-ci ne peut pas avoir la forme ammonium VII*a*, qui aurait un spectre obligatoirement naphtacénique, comme IV*b*; or, ce n'est pas le cas. L'action hypsochrome considérable, exercée par la salification, impose la formule iminium VII*b*, qui explique pourquoi le spectre n'a plus rien de celui d'un naphtacène, mais se rapproche beaucoup, au contraire, de ceux des corps à structure naphtacénonique, II*a* et II*b*.

La constitution de l'iminoquinone VIII ne prête à aucune ambiguïté, ce que confirme son spectre presque superposable à celui de la quinone correspondante, IX, lui-même à peu près identique à celui de la naphtacène-antioquinone simple.

d. Nos essais de phénylation permettent d'apporter une contribution nouvelle à la question des structures des deux formes tautomères de l'aminohydroxynaphtacène.

Un premier point bien net est l'impossibilité de la forme naphtacénique vraie, I; les spectres d'absorption, tout particulièrement, lui sont catégoriquement opposés.

Par ailleurs, un ensemble de considérations (³) avait, d'une part, limité le choix aux deux formules II*a* et II*b*, parmi plusieurs autres, et, d'autre part, fait attribuer la formule II*a* à l'isomère jaune, F_{inst} 168-169°, la formule II*b* revenant à l'isomère rouge, F_{inst} 219-220°.

On voit que, seul, II*a*, doit donner régulièrement avec les organométaux un carbinol; c'est la réaction avec l'isomère jaune, F_{inst} 168-169°, détaillée plus haut.

Par contre, la forme II*b* ne donne à prévoir aucune réaction analogue; en fait, après action du bromure de phénylmagnésium sur le deuxième

(⁴) *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2132.

isomère, le rouge, F_{inst} 219-220°, dans les mêmes conditions que pour le premier, on retrouve le corps initial inchangé.

Les formules antérieurement attribuées aux deux formes tautomères du péri-aminohydroxynaphtacène se trouvent ainsi vérifiées sans conteste.

ENTOMOLOGIE MÉDICALE. — *Sur certaines fluctuations culicidiennes observées en Vendée littorale, depuis l'occupation allemande.* Note de M. **Émile Roubaud.**

Depuis la dernière guerre, certains changements ont été observés parmi les populations culicidiennes du littoral vendéen. On note en particulier l'introduction récente des biotypes *messeæ-typicus* de l'*Anopheles maculipennis*, dont l'évolution locale de l'habitat humain a facilité l'implantation.

Depuis une trentaine d'années, il m'a été possible d'effectuer dans les mêmes localités de la Vendée maritime des observations suivies sur la faune culicidienne. J'ai pu ainsi relever certaines fluctuations spontanées récentes parmi les espèces locales de moustiques. Tantôt, il s'agissait de pullulations particulières d'*Aëdinés*, comme *Aëdes rusticus* qui s'est signalé à l'attention, principalement en 1945 et dans les premières années qui ont suivi la fin de l'occupation. D'autres fois, ce sont des espèces que je considérais jusqu'alors comme non endémiques qui ont fait leur apparition, ainsi que je vais le relater.

Successivement, j'ai pu capturer : *Culex* (*Barraudius*) *modestus* Fic. dont les manifestations, constatées au cours de l'été de 1947 furent éphémères; *Anopheles claviger* (*bifurcatus*), *A. plumbeus* qui n'avaient pas été observés auparavant. Mais la principale de ces introductions récentes concerne le domaine biotypique de l'*Anopheles maculipennis*, espèce collective fragmentée en plusieurs sous-espèces ou biotypes.

Dans une même région qui s'inscrit entre l'estuaire de la Vie et la partie méridionale du Marais Vendéen du Nord, vers Saint-Jean-de-Monts, je n'avais jamais constaté, pendant la période comprise entre 1920 et 1939, que la présence d'un seul et même biotype, l'*A. maculipennis atroparvus*.

Mes recherches sur la faune anophélienne de Vendée ayant dû être interrompues au cours de la dernière guerre et pendant l'occupation de la région du front de mer par les Allemands, ce n'est qu'à partir de 1946 que j'ai pu les reprendre, après une interruption de six à sept ans. A ma grande surprise, j'ai dû constater que le peuplement anophélien de la région littorale considérée n'était plus homogène, mais constitué par un mélange de plusieurs biotypes. Dans les mêmes lieux de capture que précédemment, c'est-à-dire dans les écuries et abris animaux de la région littorale, l'*atroparvus* ne représente plus l'unique occupant des lieux. On y rencontre également le *messeæ*, en proportion parfois presque égale ou même supé-

rieure. Ainsi, lors de sondages effectués en juillet 1947, dans des étables à porcs et dans une écurie, sur 12 pontes obtenues des femelles de *maculipennis* capturées, 4 ressortissent à l'*atroparvus*, 8 au *messeæ*. En juillet-août 1949, sur 20 pontes obtenues dans les mêmes conditions, 12 appartiennent à l'*atroparvus*, 8 au *messeæ*.

Si les ailés des deux formes fréquentent les mêmes locaux nourriciers, on observe une ségrégation assez nette dans les lieux de développement. Certains gîtes larvaires continuent, en raison de leur salure, à ne recevoir que des pontes pures d'*atroparvus*. C'est ainsi que dans des suintements d'eau douce descendant des falaises rocheuses de la côte de Sion, pour se jeter directement dans la mer, j'ai pu récolter des centaines de pontes naturelles de ce dernier biotype, sans aucun mélange avec les œufs du *messeæ*. Les eaux de ces suintements, riches en Confervacées, décelaient, au point de capture, une proportion de NaCl de 0,497 g/l.

Comme il y avait lieu de s'y attendre, les contacts entre les deux anophèles qui fréquentent désormais les mêmes abris, se traduisent par des phénomènes d'hybridation décelés par la morphologie anormale des œufs, dans un assez grand nombre de pontes.

La plus fréquente des anomalies observées consiste dans la disparition plus ou moins complète de la bande transversale noire, dans certaines pontes du type *messeæ*. Tantôt une seule bande a disparu, tantôt et le plus souvent les deux.

On rencontre parfois, parmi l'ensemble des œufs barrés à caractère de *messeæ*. quelques œufs barrés gris clair, dépourvus de taches centrales, offrant, par conséquent, l'aspect normal des œufs du biotype *typicus*, dont jusqu'ici aucune ponte n'a été observée, à l'état pur, dans la région. Certaines pontes sont constituées entièrement par des œufs trapus, non barrés, à flotteur d'indice égal ou supérieur à 0,40 et dont la membrane intercostale est légèrement *rugueuse*. Les taches cunéiformes confluent souvent en plusieurs bandes transversales. L'élevage des larves issues de ces œufs n'a jamais permis d'obtenir des imagos, quoique certaines d'entre elles aient atteint le stade IV. Ces œufs hybrides du type *messeæ*, mais dépourvus de barres, correspondent exactement à ceux précédemment figurés pour les hybrides naturels *typicus-atroparvus* de Normandie, avec J. Colas-Belcour et M. Treillard (¹). Ils sont également du même type que les œufs hybrides *cambournaci-typicus* obtenus expérimentalement au laboratoire avec MM. Toumanoff et Treillard (²).

On doit retenir de ces constatations l'entrée en jeu d'une concurrence entre les divers anophèles, marquée par une large pénétration des génotypes *messeæ* et *typicus* dans le génotype anciennement dominant, *atroparvus*.

Ces perturbations qui ont affecté la faunule des moustiques locaux sont toutes survenues *depuis la période où les troupes allemandes ont envahi la région*. Si l'on étudie les facteurs qui ont pu intervenir dans le déterminisme des fluctuations constatées, on voit que, tout d'abord, les modifi-

(¹) *Bull. Soc. Path. exot.*, 30, 1937, p. 577.

(²) *Ibid.*, 29, 1936, p. 898.

cations d'ordre hydrologique, qui sont d'ordinaire à la base des dérèglements d'une population culicidienne donnée, en favorisant plus ou moins son développement larvaire, doivent être ici mises hors de cause : il ne s'en est pas produit dans la région. Seuls ont pu intervenir des facteurs agissant directement sur les moustiques ailés. Le principal d'entre eux ne peut être recherché que dans le surpeuplement soudain en hommes et en animaux qu'a suscité l'occupation de la région du front de mer par les armées allemandes. Il en est résulté une surabondance de ressources alimentaires sanguines qu'ont pu mettre largement à profit les Culicides péridomestiques. La zone occupée a pu constituer ainsi un centre d'appel particulier pour les espèces de l'intérieur.

Il existe des exemples de l'attirance exercée sur un peuplement de moustiques ailés par l'avènement des conditions alimentaires nouvelles qu'un centre récemment constitué de peuplement humain peut lui apporter. Les auteurs hollandais N. H. Swellengrebel et J. Nykamp (3) ont signalé l'invasion du nouveau polder de Wieringen (1934) par l'*atroparvus* émigré, à l'état ailé, des stations endémiques avoisinantes. Ces migrations résultèrent, à l'origine, de l'attirance exercée sur les moustiques par des installations humaines et animales dans des territoires récemment extraits des eaux marines. On peut voir dans les modifications survenues dans les peuplements culicidiens de notre région vendéenne d'observation, des faits analogues de migration et d'occupation territoriales par des peuplements de moustiques attirés à l'état ailé, sous des influences alimentaires nouvelles.

Si l'appel provoqué au sein dés faunes culicidiennes par le surpeuplement de la région, du fait de l'occupation ennemie, a joué certainement en faveur de l'introduction d'espèces jusqu'alors non endémiques, il ne permettrait pas cependant d'interpréter le maintien à l'état désormais permanent des variétés *messeæ*, voire *typicus*, tel qu'on le constate actuellement. Si ces nouveaux représentants de l'*A. maculipennis* sont parvenus à vaincre la concurrence locale de l'*atroparvus* qui régnait seul antérieurement partout et à développer leurs peuplements de façon désormais pérenne, c'est que ces anophèles ont trouvé, par ailleurs, des conditions devenues particulièrement favorables à leur installation. Ces conditions apparaissent liées à l'évolution démographique régionale et à celle de l'habitat humain dans la Vendée côtière.

Depuis une vingtaine d'années, le nombre des habitants s'est fortement accru en raison du développement balnéaire et touristique local; celui des habitations et immeubles nouveaux a plus que décuplé; les anciennes constructions primitives de l'habitat rural se sont fortement améliorées et développées. Il est résulté de ces transformations, heureuses du point

(3) *Bull. Trim. Hyg. Soc. Nat.*, 3, n° 16, 1934, p. 464.

de vue humain, des conséquences de même ordre pour les populations anophéliennes domestiques. Les abris propices à la sédentarité des femelles se sont de ce fait multipliés.

Les auteurs hollandais ont montré que les biotypes *typicus* et *messeæ*, qui ne s'alimentent pas de sang au cours de l'hiver, recherchent pour hiberner des conditions microclimatiques différentes de celles de l'*atroparvus :* abris non chauffés, granges, écuries vides d'animaux, etc. Autrefois, les petites étables basses et tièdes du marais vendéen ne convenaient guère qu'au logement hibernal de l'*atroparvus*. Aujourd'hui, nombre d'installations rurales, mieux agencées, comportent des granges ou des appentis surmontant plus ou moins directement les étables. Dans ces constructions nouvelles, améliorées, la ségrégation hibernale des biotypes anophéliens s'opère désormais avec facilité. Au voisinage des animaux stationne, comme autrefois, l'*atroparvus*, tandis que les granges ou abris surélevés, dont la température est plus fraîche, sont occupés de préférence par les représentants du *messeæ*. L'implantation de ces derniers a donc été favorisée par l'évolution même de la construction rurale qui a multiplié à leur bénéfice les abris hibernaux.

On saisit ici sur le fait l'intervention du facteur principal qui a suscité la modification spontanée de cette faune locale de *maculipennis*, dans un sens plutôt favorable à l'homme. Cette fluctuation faunistique est, en effet, marquée par la tendance au remplacement d'une sous-espèce dangereuse (l'*atroparvus*), par d'autres (*messeæ-typicus*) qui le sont moins. Nous voyons ici se réaliser sous nos yeux le grand phénomène qui s'est manifesté dans bien des régions d'Europe spontanément assainies, régions dites à Anophélisme sans paludisme, où dominent les peuplements du *messeæ*. Si l'assainissement peut y être invoqué comme la conséquence apparente des améliorations apportées à la vie humaine, dans son essence le problème se ramène à l'adaptation progressive de biotypes anophéliens non vecteurs de paludisme, à ces améliorations.

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Variation du pouvoir rotatoire magnétique du sulfure de carbone en fonction de la température et de l'état physique.* Note de MM. **René de Mallemann, François Suhner** et **Jean Grange.**

1. *Liquide.* — Dans une Note récente [1], les auteurs ont fait connaître les valeurs des *densités d*, des *constantes de Verdet* Λ et des *indices de réfraction n*, pour une série de températures allant de -80° à $+20^\circ$. Mais, aux basses températures, les densités avaient été obtenues en mesurant la poussée

[1] R. de Mallemann, F. Suhner et A. Malevergne, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1982.

hydrostatique et le dispositif comportait certaines causes d'erreurs. D'où la nécessité de reprendre ces déterminations avec un picnomètre.

Les nouveaux résultats sont très bien représentés par la formule linéaire (Suhner) :

$$d_t = 1,2920 - 1,421\ 10^{-3} t \qquad (-80^\circ \text{ à } +20^\circ)$$

les nombres expérimentaux différant au plus de deux unités du quatrième ordre décimal des nombres calculés.

Dans le tableau ci-dessous figurent les valeurs des *d* mesurées avec celles des *rotations spécifiques* [Λ] et des *rotativités* [Ω] correspondantes; (celles-ci rectifiées à partir des Λ et des Ω que l'on trouvera dans la Note précédente). Ces nombres sont exprimés en microradians et se rapportent à la longueur d'onde λ = 578 mμ.

t(°C).	d.	[Λ].	[Λ]M.	[Ω].	[Ω]M.
−80........	1,4056	10,84	825,2	6,863	522,2
−70........	1,3914	10,80	822,2	6,876	523,7
−60........	1,3772	10,73	816,9	6,876	523,7
−50........	1,3630	10,64	810,0	6,864	522,2
−40........	1,3488	10,59	806,2	6,874	523,0
−30........	1,3346	10,51	800,1	6,861	522,2
−20........	1,3204	10,42	793,3	6,848	521,5
−10........	1,3062	10,34	787,2	6,846	521,5
0........	1,2920	10,25	780,3	6,839	520,7
+20........	1,2636	10,13	771,2	6,850	521,5

On constatera : 1° que la rotation *spécifique* (et moléculaire) *décroît* systématiquement quand la température croît, la variation atteignant 8 % de −80° à +20° (ce qui ressortait déjà des résultats antérieurs); 2° que *la rotativité, par contre, ne varie pratiquement pas dans le même intervalle*, les nombres *oscillant* autour de la moyenne 522, avec des écarts ne dépassant pas *trois millièmes* (certainement inférieurs à la *somme* des erreurs prévisibles dans les mesures des *trois* facteurs Λ, *d*, *n*). La petite variation *systématique*, mentionnée dans la Note précédente, disparaît donc à partir des densités nouvelles.

En résumé, *la rotativité du sulfure de carbone liquide, exprimée en fonction du facteur* $(n^2+2)^2/n$, *est constante dans tout l'intervalle de température étudié* (100°).

Ce résultat devait rendre particulièrement intéressante une comparaison précise des rotativités du liquide et de la vapeur.

2. *Vapeur.* — Des expériences, datant des débuts de nos recherches ([2]), avaient conduit pour le gaz au nombre 496 μR, inférieur de 4 % à la valeur

---

([2]) R. de Mallemann et P. Gabiano, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 488; P. Gabiano, *Ann. de Phys.*, 80, 1933, 10e série, p. 104.

trouvée pour le liquide. Reprises avec notre dispositif amélioré, les mesures ont donné les résultats ci-dessous :

t (°C).	p (mm).	Hl.10^{-3} (C. G. S.).	2ρ (degrés).	Λ_t^p (μ.m).	Λ_0^{760} (μ.m).	Λ_0^{760} (μR.10^2).	Vapeur.
62..........	924	690	1,80	78,3	$79,0^1$	$2,30^0$	sèche
58..........	909	612	1,60	78,4	$79,4^2$	$2,31^1$	»
50..........	834	612	1,50	73,5	$79,2^3$	$2,30^5$	sat.
64..........	687	690	1,33	57,8	$78,9^6$	$2,29^8$	sèche
64..........	612	612	1,135	55,5	$79,1^4$	$2,30^3$	»

Dispersion.......... $\frac{546}{578} = 1,14^4$, $\frac{436}{578} = 2,0^1$.

Ces dispersions ne diffèrent pas sensiblement de celles du liquide.

Les Λ_0^{760} sont calculés en traitant les Λ_t^p comme proportionnels à la pression et en raison inverse de la température absolue, procédé qui paraîtrait *a priori* ne devoir se justifier qu'approximativement; mais la concordance des nombres ainsi obtenus (aussi bien avec la vapeur sèche que saturante), semble le justifier (il serait difficile d'attribuer l'accord remarquable des nombres de la dernière colonne à un simple hasard (³).

Nous adopterons la valeur moyenne

$$\Lambda_0^{760} = 2,305.10^{-2}\mu\text{R}.$$

D'autre part, la densité expérimentale de la vapeur par rapport à l'air est 2,68 (d'après V. Meyer et Leduc), ce qui donne pour la masse spécifique normale

$$d_0^{760} = 3,46.10^{-3}.$$

On aurait donc

$$[\Omega]_M = \frac{23,05 \times 76,13}{3,46} = 507\,\mu\text{R}.$$

En prenant la densité théorique (certainement trop faible) on trouverait

$$[\Omega]_M = 23,05 \times 22,4 = 516\,\mu\text{R},$$

nombre qui diffère de 1 % seulement de la valeur obtenue à partir du liquide.

Quoiqu'il en soit, le résultat actuel, un peu supérieur à l'ancien, se rapprocherait de la valeur 522; il semblerait pourtant confirmer l'existence d'une légère *diminution* (2 à 3 %) de la rotativité dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux.

(³) Les mesures des densités, dans les conditions mêmes des expériences optiques, seraient ici très difficiles, la vapeur chaude de CS_2 attaquant le mercure du manomètre.

La Note polycopiée suivante est présentée par M. **Louis de Broglie** : *The Royal Society and science in Britain*, par D. C. Martin. A Lecture before the National Academy of Sciences. National Research Council (Washington). 17 September 1951.

CORRESPONDANCE.

M. **Henri-Victor Vallois** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, par le décès de M. *Charles Pérez*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Henri Fredericq. *Traité élémentaire de Physiologie humaine*. Troisième édition.

2° *Les Prix Nobel en* 1951.

3° Carte géologique de l'Indochine à l'échelle de 500000e. Feuille n° 1 : *Mong-Tzeu. Notice sur la feuille de Mong-Tzeu*, d'après les travaux de MM. Zeil, Léon Dussault, Charles Jacob, Henri Mansuy, Étienne Patte, Jacques Fromaget, Alfred Lacroix, Josué-Heilman Hoffet et Edmond Saurin, par M. Jacques Fromaget.

ALGÈBRE. — *Théorie relative des chaînes*. III. *Isoconformisme* [1]. Note de M. **Julian Petresco**, présentée par M. Paul Montel.

Conditions nécessaires et suffisantes reliant, dans un treillis, deux chaînes de mêmes extrémités qui satisfont à des propriétés de type Jordan ou de type Schreier, avec isomorphisme des intervalles.

Nous dirons que les chaînes α et β sont $O^{\cap}$-*isoconformes* si, pour tout i et tout j :

$$(IO^{\cap})\quad A_{i-1}\cup\{A_i\cap[B_{j-1}\cup(B_j\cap X^{\cap})]\}=X^{\cap},\qquad B_{j-1}\cup\{B_j\cap[A_{i-1}\cup(A_i\cap Y^{\cap})]\}=Y^{\cap}$$

quels que soient $X^{\cap}$ et $Y^{\cap}$ tels que $A^{\cap}_{i,j-1}\subseteq X^{\cap}\subseteq A^{\cap}_{ij}$, $B^{\cap}_{j,i-1}\subseteq Y^{\cap}\subseteq B^{\cap}_{ji}$. α et β seront dites, d'autre part, $J^{\cap}$-*isocorrespondantes*, s'il existe une correspondance

(1) Cette Note fait suite à deux Notes antérieures : *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 226 et 1087. On doit comprendre la notion de sous-treillis utilisée dans cette dernière Note dans le sens : sous-treillis par rapport à la relation $\subseteq$ du treillis de référence T. Nous appellerons sous-treillis strict, un sous-treillis par rapport aux deux opérations $\cap$ et $\cup$.

biunivoque de leurs intervalles, telle que les intervalles associés soient $\cap$-isocorrespondants. Enfin, on dira que α et β sont $S^{\cap}$-*isocorrespondantes*, si $\alpha^{\cap}_{\beta}$ et $\beta^{\cap}_{\alpha}$ sont $J^{\cap}$-isocorrespondantes.

On définira de manière duale le $O^{\cup}$-*isoconformisme*, la $J^{\cup}$-*isocorrespondance* et la $S^{\cup}$-*isocorrespondance* de deux chaînes.

On a successivement :

THÉORÈME DE SCHREIER-ORE, AVEC ISOMORPHISME. — *Il est équivalent de dire que deux chaînes sont $O^{\cap}$-isoconformes ou $S^{\cap}$-isocorrespondantes (théorème dual).*

THÉORÈME DE JORDAN-ORE, AVEC ISOMORPHISME. — *Il est équivalent de dire que deux chaînes sont $\cap$-cosaturées et $O^{\cap}$-isoconformes, ou $J^{\cap}$-isocorrespondantes (théorème dual).*

THÉORÈME DE ZASSENHAUS-ORE, POUR L'ISOCONFORMISME. — *Il est équivalent de dire que les couples de chaînes α et β; $\alpha^{\cap}_{\beta}$ et β ainsi que α et $\beta^{\cap}_{\alpha}$; $\alpha^{\cap}_{\beta}$ et $\alpha^{\cap}_{\alpha}$ sont des couples de chaînes $O^{\cap}$-isoconformes (théorème dual).*

On appellera cet ensemble de théorèmes, parallèles et complémentaires à ceux de la Note I, le *complexe de Schreier-Jordan-Zassenhaus, avec isomorphisme*.

Si maintenant, on appelle *fortement* $O^{\cap}$-*isoconformes*, deux chaînes α et β telles que

$$(\mathrm{FIO}^{\cap}) \quad \begin{cases} A_{i-1}\cup(B_j\cap X^{\cap}) = X^{\cap}, & B_{j-1}\cup(A_i\cap Y^{\cap}) = Y^{\cap}, \\ A_i\cap[B_{j-1}\cup(B_j\cap X^{\cap})] = B_j\cap X^{\cap}, & B_j\cap[A_{i-1}\cup(A_i\cap Y^{\cap})] = A_i\cap Y^{\cap} \end{cases}$$

et *strictement* $O^{\cap}$-*isoconformes*, deux chaînes telles que :

$$(\mathrm{SIO}^{\cap}) \quad \begin{cases} A_{i-1}\cup(B_j\cap X^{\cap}) = X^{\cap}, & B_{j-1}\cup(A_i\cap Y^{\cap}) = Y^{\cap}, \\ A_i\cap(B_{j-1}\cup Z^{\cap}_{A}) = Z^{\cap}_{A}, & B_j\cap(A_{i-1}\cup Z^{\cap}_{B}) = Z^{\cap}_{B}; \end{cases}$$

où $B_j\cap[A_{i-1}\cup(A_i\cap B_{j-1})]\subseteq Z^{\cap}_{A}\subseteq B_j\cap A_i$, et symétriquement pour $Z^{\cap}_{B}$, alors, en considérant également les définitions duales, ainsi que les notions d'isocorrespondance forte, resp. stricte, relatives aux chaînes, analogues aux notions d'isocorrespondance définies plus haut, on peut énoncer des *complexes de Schreier-Jordan-Zassenhaus, avec isomorphisme fort, resp. strict*, qui s'obtiennent à partir du complexe ci-dessus, par simple remplacement des notions correspondantes.

Nous dirons d'autre part que α et β sont D-*isoconformes*, si

$$(\mathrm{ID}^{\cap}) \quad \begin{cases} A_{i-1}\cup(B_j\cap X^{\cap}) = X^{\cap}, & B_{j-1}\cup(A_i\cap Y^{\cap}) = Y^{\cap}, \\ A_i\cap(B_{j-1}\cup X^{\cap}) = X^{\cap}, & B_j\cap(A_{i-1}\cup Y^{\cap}) = Y^{\cap} \end{cases}$$

ou si l'on a les relations duales ($\mathrm{ID}^{\cup}$), différant de celles-là par la substitution de $X^{\cup}$ à $X^{\cap}$; les deux définitions sont équivalentes. On dira également que α et β sont J-*isocorrespondantes*, s'il existe une correspondance biunivoque de leurs intervalles, avec isocorrespondance de ceux-ci, et S-*isocorrespondantes*, si $\alpha^{\cap}_{\beta}$ et $\beta^{\cap}_{\alpha}$, ou bien $\alpha^{\cup}_{\beta}$ et $\beta^{\cup}_{\alpha}$, sont J-isocorrespondantes, ce qui est équivalent.

On a alors le *complexe autodual de Schreier-Jordan-Zassenhaus, avec isomorphisme :*

Théorème de Schreier-Dedekind, avec isomorphisme. — *Il est équivalent de dire que deux chaînes sont* D-*isoconformes ou* S-*isocorrespondantes.*

Théorème de Jordan-Dedekind, avec isomorphisme. — *Il est équivalent de dire que deux chaînes sont :* $\cap$ *ou* $\cup$*-cosaturées et* D-*isoconformes, ou* J-*isocorrespondantes.*

Théorème de Zassenhaus-Ore, pour l'isoconformisme autodual. — *Il est équivalent de dire que les couples de chaînes :* α *et* β; $\alpha_\beta^\cap$ et β *ainsi que* α *et* $\beta_\alpha^\cap$; $\alpha_\beta^\cup$ *et* β *ainsi que* α et $\beta_\alpha^\cup$; $\alpha_\beta^\cap$ *et* $\beta_\alpha^\cap$; $\alpha_\beta^\cup$ *et* $\beta_\alpha^\cup$ *sont des couples de chaînes* D-*isoconformes* (2).

Il n'y a pas lieu de définir un isoconformisme *fort* autodual, qui se confond avec le D-isoconformisme, en vertu de la proposition énoncée à la fin de la Note II.

On peut dire par contre, que α et β sont *strictement* D-*isoconformes*, si, par exemple :

$$(\mathrm{SID}^\cap) \qquad \begin{cases} & (\mathrm{ID}^\cap), \\ \mathrm{A}_{i-1}\cup(\mathrm{B}_j\cap \mathrm{Z}_\mathrm{A}^\cap)=\mathrm{Z}_\mathrm{A}^\cap, & \mathrm{B}_{j-1}\cup(\mathrm{A}_i\cap \mathrm{Z}_\mathrm{B}^\cap)=\mathrm{Z}_\mathrm{B}^\cap, \\ \mathrm{A}_i\cap(\mathrm{B}_{j-1}\cup \mathrm{Z}^\cup)=\mathrm{Z}^\cup, & \mathrm{B}_j\cap(\mathrm{A}_{i-1}\cup \mathrm{Z}^\cup)=\mathrm{Z}^\cup \end{cases}$$

où $\mathrm{A}_{i-1}\cup \mathrm{B}_{j-1}\subseteq \mathrm{Z}^\cup \subseteq \mathrm{A}_{i-1}\cup \mathrm{B}_{j-1}\cup(\mathrm{A}_i\cap \mathrm{B}_j)$, et l'on a alors un *complexe autodual de Schreier-Jordan-Zassenhaus, avec isomorphisme strict*, qu'on obtient à partir du complexe autodual précédent, en remplaçant les notions d'isoconformisme et d'isocorrespondance par les notions *strictes* correspondantes.

Comme nous le verrons ultérieurement, ces différentes notions interviennent utilement dans l'étude de la notion de *normalité*.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les dérivées successives des fonctions analytiques* II. Note de M. **Jean Combes**, présentée par M. Paul Montel.

Étude des fonctions analytiques $f(z)$ pour lesquelles la suite $c_n f^{(n)}$, ou la suite $\left(\sum_0^n c_m^{*} f^{(m)}\right)/\varphi(n)$, ou une suite partielle extraite d'une des précédentes, converge dans un certain domaine. Les suites c_n et $\varphi(n)$ sont données et satisfont à certaines conditions de régularité.

Les résultats signalés dans une Note précédente (1) peuvent être étendus comme suit.

1. La suite c_n étant donnée, recherchons les fonctions analytiques

---

(2) On peut réunir dans des théorèmes analogues les propositions d'invariance concernant le $\mathrm{O}^\cap$-conformisme et le D-conformisme, introduits dans la Note I.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 270.

$f(z) = \sum_0^\infty (a_n z^n)/n!$ telles que, dans un domaine entourant un point pris pour origine, la suite $c_n f^{(n)}(z)$ soit uniformément convergente.

Si c_n/c_{n+1} ne tend pas vers une limite finie lorsque $n \to \infty$, la seule fonction holomorphe $F(z)$ qui puisse être limite uniforme de $c_n f^{(n)}$ est $F(z) = 0$. *Nous supposons donc que* $(c_n/c_{n+1}) \to \lambda$ *fini*. Dans ces conditions, l'hypothèse $c_n a_n \to A$ (*convergence à l'origine*) entraîne que dans tout domaine borné $c_n f^{(n)}$ tend uniformément vers $Ae^{\lambda z}$. Et les fonctions f cherchées sont les fonctions pour lesquelles $a_n = (A + \varepsilon_n)/c_n (\varepsilon_n \to 0)$; elles sont au plus du type moyen de l'ordre 1.

On peut étudier de même le cas d'une suite partielle de $c_n f^{(n)}$ et l'on retrouve des propriétés analogues à celles déjà rencontrées. Par exemple, si $c_{np} f^{(np)}$ tend uniformément vers F lorsque $n \to \infty$, F est solution de $F^{(p)} = \lambda^p F$. Si $\lambda = 0$, F est un polynome de degré inférieur ou égal à $p - 1$.

2. Recherchons maintenant les fonctions f pour lesquelles une « moyenne » de la fonction et de ses n premières dérivées, ou plus généralement une expression de la forme $\left(\sum_0^n c_m f^{(m)}\right)/\varphi(n)$ tend vers une limite F lorsque $n \to \infty$, et précisons la limite.

Les c_n et $\varphi(n)$ sont des constantes données. Si $\varphi(n)$ a une limite finie lorsque $n \to \infty$, on est conduit à l'étude d'une équation différentielle linéaire à coefficients constants d'ordre infini. Nous supposons ici que $\varphi(n) \to \infty$, la suite $|\varphi(n)|$ étant non décroissante. Sous des hypothèses de régularité convenables pour les suites c_n et $\varphi(n)$, on retrouve encore que la convergence en un point entraîne la convergence uniforme dans tout domaine borné, et que les fonctions limites ont une forme bien déterminée.

Lemme. — *Soit une suite* $\varphi(n)$ *telle que* $\overline{\lim} |\varphi(n+1)/\varphi(n)| > 1$, *et une suite* u_n *telle que* $(u_0 + u_1 + \ldots + u_n)/\varphi(n)$ *reste borné. Si* $\varepsilon_n \to 0$ *lorsque* $n \to \infty$, $(\varepsilon_0 u_0 + \varepsilon_1 u_1 + \ldots + \varepsilon_n u_n)/\varphi(n)$ *tend aussi vers zéro.*

C'est une conséquence facile de la transformation d'Abel. Le résultat peut être en défaut si $\lim |\varphi(n+1)/\varphi(n)| = 1$; mais il subsiste si l'on impose aux ε_n des conditions supplémentaires (convergence de la série $\Sigma |\varepsilon_n - \varepsilon_{n+1}|$). Du lemme découle le

Théorème. — *Soit une suite* c_n *telle que* c_n/c_{n+1} *tende vers une limite finie* λ *quand* $n \to \infty$. *Soit une suite* $\varphi(n)$ *telle que* $|\varphi(n)| \to +\infty$ *sans décroître et que* $\varphi(n)/\varphi(n+1)$ *tende vers une limite finie* $\mu \neq 0$; *si* $|\mu| = 1$, *on suppose de plus que la série* $\Sigma |c_n/c_{n+1} - c_{n+1}/c_{n+2}|$ *converge. Soit* $f(z) = \sum_0^\infty (a_n z^n)/n!$ *une fonction holomorphe pour* $z = 0$.

Si, pour $z = 0$, $\left(\sum_0^n c_m f^{(m)}\right)/\varphi(n)$ *tend vers une limite finie* A *lorsque* $n \to \infty$,

$f(z)$ est entière, au plus du type moyen de l'ordre 1, *et, dans tout domaine borné,* $\left(\sum_0^n c_m f^{(m)}\right)/\varphi(n)$ *tend uniformément vers* $A\exp(\lambda z/\mu)$.

Nous avons supposé $\mu\neq 0$; si $\mu=0$ et $\lambda\neq 0$, la seule fonction holomorphe $F(z)$ qui puisse être limite uniforme de l'expression considérée est $F(z)=0$.

Si les hypothèses de régularité faites pour les suites c_n et $\varphi(n)$ ne sont pas vérifiées, les résultats précédents peuvent être en défaut. On obtient des exemples en utilisant des suites c_n qui donnent une importance prépondérante à une suite partielle de $f^{(n)}$, ou même ne laissent intervenir qu'une suite partielle.

Exemple. — En conservant les hypothèses du théorème, on voit que les limites possibles F pour l'expression $(c_0 f+c_p f^{(p)}+\ldots+c_{np}f^{(np)})/\varphi(np)$ sont les solutions de $F^{(p)}=(\lambda/\mu)^p F$, et dépendent ainsi de *p constantes arbitraires.*

Plus généralement soit S une suite croissante d'entiers n_i. Prenons $c_n=1$ si $n\in S$, $c_n=0$ si $n\notin S$, et $\varphi(n)=\sum_0^n c_m$. Si $f^{(n_i)}\to F$, il en est de même de $\left(\sum_0^n c_m f^{(m)}\right)/\varphi(n)$. Nous pouvons donc obtenir comme limite de l'expression étudiée toute limite possible d'une suite $f^{(n_i)}$. On sait que, si $n_{i+1}-n_i\to\infty$, F peut être *n'importe quelle fonction analytique.*

On peut enfin rechercher la limite de l'expression étudiée lorsque $n\to\infty$ en ne prenant que certaines valeurs n_k, ce qui a encore pour effet d'élargir l'ensemble des limites possibles F.

THÉORIE DES ESPACES ABSTRAITS. — *Sur un principe de la théorie des espaces abstraits.* Note de M. **Georges Kurepa**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Nous allons formuler un principe de projection $\Pi(G)$ pour les espaces abstraits. Ce principe généralise notre proposition P_{13} d'une Note précédente [1]; P_{13} sera formulée encore en se servant d'une fonction ordinale n [2]. Celle-ci combinée avec des fonctions ordinales dyadiques se prête bien à donner l'idée de grandes possibilités au sein du transfini.

1. La multiplication cartésienne d'espaces est une opération des plus importantes pour fabriquer de nouveaux espaces à partir d'espaces donnés. Or, il y a des propriétés importantes d'espaces, pour lesquelles on ne sait ou l'on ne peut pas décider si elles se conservent

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 564.

(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1196.

par ladite multiplication ; telles sont par exemple : la propriété lindelöffienne, le supremum des cardinaux des ensembles isolés d'espaces, le degré de cellularité d'espaces ([3]), etc. Puisque, dans le cas où ces propriétés ne se conserveraient pas, on aurait affaire à des espaces bien bizarres, il y a lieu de formuler un principe (postulat) et rechercher s'il est vrai, faux ou indépendant dans chaque classe particulière d'espaces. Il nous semble que ce principe occupe une place à part dans la théorie des espaces abstraits. Le voici :

PRINCIPE $\Pi(G)$ DE PROJECTION. — *Quelle que soit la famille disjonctive Φ d'ensembles ouverts extraits du carré cartésien d'un espace infini* E_1, *celui-ci contient une famille disjonctive de puissance égale à celle de Φ et composée d'ensembles ouverts; en formules* ([3])

$$s(E_1^2) = sE_1.$$

Le principe $\Pi(G)$ est démontrable pour la classe des espaces distanciés aussi bien que pour celles des espaces totalement bien ordonnés. Dans le cas des espaces totalement ordonnés, $\Pi(G)$ coïncide avec notre proposition P_{13} ([1]) [qu'on exprime encore en disant que $n(\alpha) = \alpha$ pour tout ordinal α ([2])] ou encore avec l'hypothèse que, quel que soit l'ensemble ordonné T dont aucun point n'est précédé de deux points incomparables, on ait $k\mathrm{T} = \sup k\mathrm{X}$, X parcourant la famille des chaînes et des antichaînes $\subseteq$ T (antichaîne veut dire : ne contenant aucun couple de points distincts comparables).

Étant donné que la formulation de l'hypothèse en se servant de la fonction n est très commode, voici la définition de celle-ci.

2. A chaque ordinal α on associera l'ensemble ordonné $C(\alpha)$ comme il suit ([4]). $C(\alpha)$ sera composée de toutes les $\omega_{\alpha+1}$ — suites d'ordinaux $< \omega_\alpha$ et de toutes les sections commençantes de celles-ci; $C(\alpha)$ sera ordonné par le procédé disant qu'un $x \in C(\alpha)$ précède $y \in C(\alpha)$ si, et seulement si x est une section commençante de y. Ceci étant, soit $n(\alpha)$ l'un des nombres α, $\alpha + 1$ ([2]), ([5]); si pour tout ordinal α l'on postule l'égalité $\aleph_{n(\alpha)} = \sup k\mathrm{X}$, $[\mathrm{X} \subseteq C(\alpha)$, chaque chaîne $\subseteq \mathrm{X}$ et chaque antichaîne $\subseteq \mathrm{X}$ est $\leqq \aleph_\alpha]$, alors notre « théorème » (hypothèse) ([5]) de 1934 et 1935 s'exprime par $n(\alpha) = \alpha$ pour tout α; en particulier, notre hypothèse $n(0) = 0$ est équivalente à la réponse affirmative au problème de Souslin ([6]). C'est que, comme nous l'avons remarqué ailleurs ([7]) nous croyons que notre hypothèse (n_0) disant que $n(\alpha) = \alpha$ pour tout ordinal α est plutôt un postulat indépendant d'autres axiomes courants de la théorie des ensembles. L'hypothèse (n_0) est la plus simple parmi d'autres et en particulier impliquant $n(0) = 0$ correspond dans ce cas à notre idée d'un temps mathématique s'écoulant sans cesse continûment de telle sorte qu'il soit le seul continu maniable n'admettant aucune

---

([3]) E Étant un espace, GE ou G(E) est la famille des ensembles ouverts $\subseteq$ E. Pour une famille $\mathcal{F}$ d'ensembles, $s\mathcal{F}$ désigne le supremum des cardinaux kH des familles disjonctives $\mathrm{H} \subseteq \mathcal{F}$. Le cardinal $s(\mathrm{GE})$ sera désigné aussi sE et s'appelle *le degré de cellularité de* E (*cf.* notre *Thèse*, Paris, 1935, p. 131 ; aussi *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 325).

([4]) Cf. *Bull. Ac. Sc. U. R. S. S., s. math.*, 11, 1947, p. 59-74.

([5]) Voir *Thèse*, p. 105 (th. 1) et p. 132; aussi *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 185.

([6]) *Voir* A. DENJOY, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 437.

([7]) Voir *Thèse*, p. 2, 134; aussi *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 187.

infinité non dénombrable de durées séparées. Mais *l'hypothèse simple* (n_0) *est infiniment moins riche que l'hypothèse* (n_1) disant que $n(\alpha) = \alpha + 1$ pour tout ordinal α, et en particulier que $n(0) = 1$. Même, δ étant une « hyper-suite » dyadique quelconque — pour tout α, $\delta(\alpha) \in \{0, 1\}$ — on peut considérer *l'hypothèse* $(n_0 + \delta)$ *disant que* $n(\alpha) = \alpha + \delta(\alpha)$ *pour tout* α. Les hyper-suites constantes 0 et 1 redonnent resp. (n_0) et (n_1) comme deux cas extrêmes d'une immensité inconcevable d'hypothèses montrant des possibilités logiques incroyables au sein du transfini (8).

3. Théorème. — *Pour tout espace infini* E *pour lequel le principe* $\Pi(G)$ *s'applique, la suite* $s(E^n)$ $(1 \leq n < \omega_0)$ *est constante* (9).

Sans recourir explicitement à $\Pi(G)$ ce théorème est démontrable pour des espaces distanciés et des espaces totalement bien ordonnés; pour des chaînes ordonnées infinies E la suite $s(E^n)(2 \leq n < \omega)$ est constante. Le cas des espaces particulièrement intéressants relativement à $\Pi(G)$, c'est le cas des espaces uniformes.

4. Le principe $\Pi(G)$ est à comparer au théorème qu'on prouve sans se servir de $\Pi(G)$ et que voici : *Quel que soit l'ordinal* α, *il y a deux familles* $\mathcal{F}_\alpha$, $\mathcal{F}'_\alpha$ *d'ensembles vérifiant*

$$s\mathcal{F}_\alpha = \aleph_\alpha = s\mathcal{F}'_\alpha, \qquad s(\mathcal{F}_\alpha \times \mathcal{F}'_\alpha) = 2^{\aleph_\alpha}.$$

Ce théorème généralise celui de M. Sierpinski (10), qu'on obtient en y substituant zéro et $\aleph_1$ au lieu de α et $2^{\aleph_\alpha}$ respectivement.

5. On peut envisager encore le *principe* $(\mathcal{J})$ *qu'on obtient à partir de* $\Pi(G)$ *en y remplaçant les familles considérées par des ensembles isolés.*

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Recherche de structures analytiques complexes sur certaines variétés.* Note de M. **André Blanchard**, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Soit V_{2n} une variété munie d'une structure presque complexe définie par une matrice J_i^k en chaque point, opérant sur les formes différentielles. On sait que si la structure donnée est analytique complexe, le tenseur

$$T_{ik}^l = (\partial_k J_i^j - \partial_i J_k^j) J_j^l + J_i^j \partial_j J_k^l - J_k^j \partial_j J_i^l \qquad (\partial_i \text{ désigne } \partial/\partial x_i)$$

est nul; cette condition est suffisante si J_i^k est analytique réel.

Si la structure considérée est analytique complexe, les conditions pour

(8) D'une façon analogue, en posant $2^{\aleph_0} = \aleph_{N(0)}$, nous croyons qu'on peut prendre pour N(0), n'importe quel ordinal > 0 non confinal avec ω_0, en particulier, on peut poser $N(0) = 1$, ω_1 ou $N(0) =$ le premier ordinal inaccessible [cf. *loc. cit.* (2)].

(9) A ce propos, *cf.* E. Marczewski, *Fundamenta Math.*, 34, 1947, p. 127-143.

(10) *Fundamenta Math.*, 33, 1945, p. 299-302.

qu'une fonction f soit partie réelle d'une fonction analytique complexe sont :

$$\partial_{ik} f = -J_j{}^l \partial_k J_i{}^j \partial_l f - J_l{}^j \partial_j J_k{}^l \partial_l f - J_i{}^j J_k{}^l \partial_{lj} f \qquad \text{(sommation en } j \text{ et } l\text{)}.$$

2. Si en un point nous considérons les matrices J, telles que $J^2 = -1$, compatibles avec une métrique donnée, ces matrices s'identifient aux points de l'espace $\Gamma_n = SO(2n)/U(n)$ (¹). Cet espace Γ_n possède une structure analytique complexe définie en chaque point par le centre du groupe d'isotropie; la métrique naturelle de Γ_n en tant qu'espace homogène de groupe simple est kählérienne pour cette structure complexe (²).

Soit D un domaine de R^{2n}, et sur D une structure presque complexe compatible avec la métrique euclidienne de D. On peut faire en sorte qu'en un point A de D la matrice J ait la forme suivante : à chaque i correspond i' tel que $J_{ii'} = \varepsilon$, $J_{i'i} = -\varepsilon$ et $J_{ik} = 0$ pour $k \neq i'$ $(\varepsilon = \pm 1)$. En A la condition $T_{ik}{}^l = 0$ est alors équivalente à

$$J_{ii'} \partial_{i'} J_{kl} + J_{ll'} \partial_i J_{kl'} = 0, \qquad J_{ii'} \partial_{i'} J_{kl'} - J_{ll'} \partial_i J_{kl} = 0.$$

ce qui peut s'interpréter ainsi : l'application de D dans Γ_n définie par $x \to J(x)$ où $x \in D$, respecte les structures presque complexes; de plus si une fonction satisfait aux conditions du n° 1, elle est harmonique sur D ce qui assure l'analyticité. D'où :

Théorème 1. — *Étant donnés un domaine* D *d'un espace euclidien, et une structure presque complexe sur* D *compatible avec sa métrique euclidienne, la condition tensorielle classique pour que cette structure soit analytique complexe est suffisante; elle exprime que l'application qui à un point de* D *fait correspondre la matrice* J *en ce point est analytique complexe.* (*La structure complexe de l'espace où* J *prend ses valeurs étant précisée plus haut.*)

3° D étant toujours un domaine de R^{2n}, soit E l'espace $D \times \Gamma_n$, dont les points sont les couples (x, J), $x \in D$ et J est une matrice antisymétrique de carré -1. Nous allons définir dans E une structure presque complexe : les vecteurs tangents à E en un point (x, J) se décomposent naturellement en vecteurs tangents à D et vecteurs tangents à Γ_n, sur les premiers nous ferons opérer J et sur les seconds il existe déjà une multiplication par i. Cette structure presque complexe est analytique complexe : on prend des coordonnées locales complexes au voisinage d'un point de Γ_n, d'où une métrique euclidienne évidente au voisinage d'un point de E; m étant la dimension de Γ_n, on doit considérer une application dans Γ_{m+n}, mais la projection de $E = D \times \Gamma_n$ sur Γ_n respecte les structures presque complexes et il suffit de remarquer qu'on peut

(¹) Notations des groupes classiques employées par C. Chevalley, *Theory of Lie groups*. Princeton, 1946.

(²) A. Borel et A. Lichnérowicz, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2332.

passer par l'intermédiaire de cette application et que Γ_n est sous-variété analytique complexe de Γ_{m+n}.

4° Soit V_{2n} une variété riemanienne « conformally flat » ; on peut en faire un recouvrement par des ensembles ouverts U_i munis d'une métrique euclidienne conforme à la métrique donnée. Le procédé n° 3 définit sur $U_i \times \Gamma_n$ une structure analytique complexe, d'autre part il y a au-dessus de $U_i \cap U_j$ une correspondance entre $U_i \times \Gamma_n$ et $U_j \times \Gamma_n$ qui est analytique complexe d'après le théorème 1. D'où :

THÉORÈME 2. — *Soit* V_{2n} *une variété riemanienne « conformally flat ». L'espace fibré de base* V_{2n}, *de fibre* Γ_n, *et dont l'espace fibré principal associé est l'espace des repères orthonormaux à* V_{2n}, *admet une structure de variété analytique complexe ; les structures de variété analytique complexe de* V_{2n} *compatibles avec la métrique donnée s'identifient alors aux sections de cet espace fibré qui en sont aussi sous-variétés analytiques complexes.*

5. *Applications.* — Soit la sphère S_{2n} avec sa métrique de sphère euclidienne; l'espace fibré du théorème 2 est alors Γ_{n+1} en tant qu'espace fibré (ce qui est classique) et en tant que variété analytique complexe. Seul Γ_4 admet des sections ([3]) mais aucune section ne peut être sous-variété analytique complexe car, les Γ_n étant kählériennes, elle serait kählérienne ce qui est incompatible avec la topologie de S_6 : *la sphère* S_6 *n'admet pas de structure de variété analytique complexe compatible avec sa métrique de sphère euclidienne.*

Soit maintenant un tore T_{2n} muni d'une métrique euclidienne; l'espace fibré du théorème 2 est au point de vue topologique le produit $T_{2n} \times \Gamma_n$, et la projection sur Γ_n est analytique complexe. Les structures complexes invariantes par translation de T_{2n} correspondent aux sous-variétés qui se projettent en un point de Γ_n. On peut en déduire : *Si on déforme une structure de tore complexe de manière qu'elle reste complexe et compatible avec une métrique euclidienne on ne peut la déformer qu'en une structure de tore complexe.*

Cependant il existe des structures complexes non invariantes par translation. Exemple : Soit un tore T_6 produit de deux tores T_2 et T_4, T_2 étant donné avec une structure complexe. Nous choisissons une application analytique complexe de T_2 dans Γ_2 (ce n'est pas autre chose qu'une fonction elliptique). Grâce à cette application nous définissons sur T_6 une structure presque complexe par le procédé du n° 3, et le même raisonnement montre qu'elle est analytique complexe.

([3]) A. BOREL et J. P. SERRE, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 680.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les effets de passage des houles planes sous un obstacle.* Note de M. **Oscar Enzo Macagno**, présentée par M. Joseph Pérès.

Une onde plane de gravité se propage dans un canal prismatique ouvert, à section droite rectangulaire, à fond horizontal. Un obstacle fixe S, en forme de parallélépipède rectangle, à fond horizontal, est enfoncé à une profondeur déterminée dans le liquide. Nous nous proposons d'étudier les effets de reflexion sur la face amont de S et les phénomènes à l'aval de S. Ainsi posé, le problème est très complexe et échappe, sans doute, à l'analyse rigoureuse. Toutefois, si l'onde incidente est une houle de Stokes, le schéma simplifié ci-après permet d'obtenir quelques indications quantitatives dont l'accord avec l'expérience s'avère satisfaisant.

Notations. — Oxy est un système d'axes rectangulaires; O est à l'intersection de la face amont de S avec le fond; Ox, pris suivant le fond, est orienté dans le sens de la propagation de la houle incidente. Soient : h le niveau moyen de l'eau, h' la cote du fond de S, l la longueur de S, T la période du phénomène (les effets des harmoniques d'ordre supérieur sont négligés). On pose $k=2\pi/T$.

On notera L la longueur d'onde des houles de Stokes de périodes T; on pose $m=2\pi/L$. Les mouvements du liquide (traité comme parfait) seront supposés irrotationnels dans toute la masse; enfin les hypothèses de linéarisation sont applicables.

Observations expérimentales. — Le mouvement de l'eau dans le domaine

$$0\leqq x\leqq l, \qquad 0\leqq y\leqq h'$$

est une oscillation en masse dérivant du potentiel $\Phi=-akx\sin kt$.

Il existe une longueur ε (ε/L est petit, mais ce nombre est difficile à définir avec précision expérimentalement) telle que pour $x\leqq-\varepsilon$, le champ de vitesses dérive du potentiel

$$\Phi=-\frac{k}{m}\frac{\operatorname{ch}(my)}{\operatorname{sh}(mh)}[a_1\sin(kt-mx+\theta_1)+a_3\sin(kt+mx+\theta_3)]$$

(a_1 et a_3 sont des constantes; $a_1>a_3$) dû à des houles incidente (a_1) et réfléchie (a_3); les phases θ_1 et θ_3 étant à préciser. Pour $x\geqq l+\varepsilon$, le champ des vitesses dérive du potentiel

$$\Phi_1=-\frac{k}{m}\frac{\operatorname{ch}(my)}{\operatorname{sh}(mh)}[a_2\sin(kt-mx+\theta_2)].$$

Le régime des zones $-\varepsilon\leqq x\leqq 0$, $l\leqq x\leqq l+\varepsilon$, $0\leqq y\leqq h$ (dites zones de raccordement) est complexe. Mais nous admettrons que la masse liquide intéressée par ce mouvement est négligeable.

Calcul du phénomène. — Au total, le potentiel des vitesses des diverses régions de l'écoulement affecte des formes analytiques dont aucune n'est le prolongement analytique des autres. Nos postulats, mathématiquement incohérents, ne sont qu'une approximation de la réalité.

Afin de tenir compte des effets de paroi aux coins de S, nous admettrons encore que la masse $0 \leqq x \leqq l$, $0 \leqq y \leqq h'$ subit une résistance proportionnelle à la vitesse, dont la résultante suivant Ox vaut $-\rho c g h' a k \sin kt$, c étant le coefficient de résistance, *a priori* inconnu.

Ceci étant, le théorème des quantités de mouvement suivant Ox appliqué à la masse $0 \leqq x \leqq l$, $0 \leqq y \leqq h'$ et les équations de continuité appliquées à chacune des tranches de masse négligeable $-\varepsilon \leqq x \leqq 0$, $l \leqq x \leqq l + \varepsilon$, $0 \leqq y \leqq h$ conduisent aux formules suivantes :

$$t = [(1+\alpha)^2 + \beta]^{-\frac{1}{2}}; \qquad r = \left[\frac{\alpha^2 + \beta^2}{(1+\alpha)^2 + \beta^2}\right]^{\frac{1}{2}};$$

où l'on a posé

$$\alpha = \frac{\pi c f}{T}; \qquad \beta = \frac{2\pi^2 l f}{T}; \qquad f = \frac{\operatorname{ch}(mh)}{\operatorname{ch}(mh')}.$$

Dans une prochaine publication, nous donnerons les résultats de la vérification expérimentale de ces formules.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Réflexion de micro-ondes par des phénomènes de détonation.* Note de M. **Bernhard Koch**, présentée par M. Georges Darrieus.

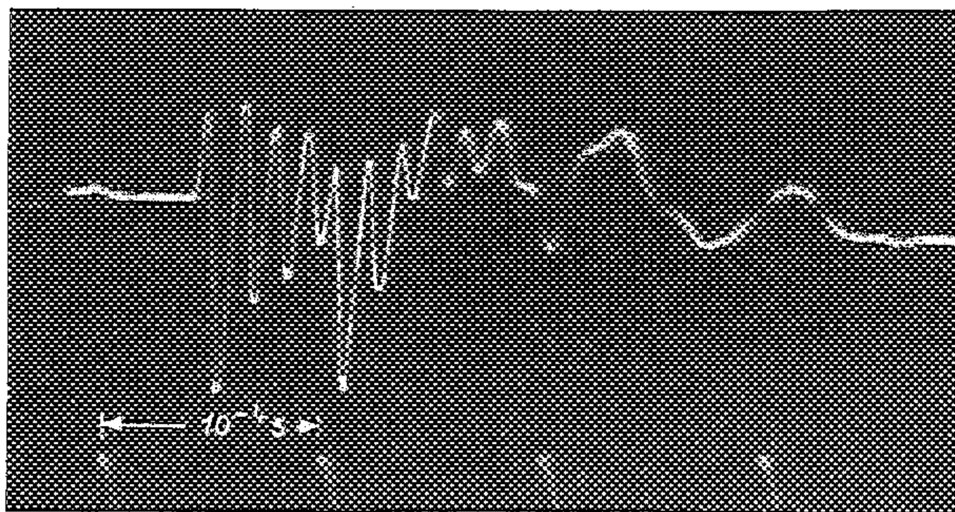
A l'aide de l'effet Doppler-Fizeau on a détecté la réflexion d'une onde électromagnétique sur les fronts de détonation. On discute l'application éventuelle de la méthode pour la mesure des vitesses de détonation et la mesure de l'ionisation des gaz d'explosions.

On sait que l'ionisation thermique des gaz de combustion et de détonation donne lieu à une conductibilité électrique assez importante dans la zone de réaction ; de ce fait, le front d'une détonation provoque une discontinuité raide de la densité électronique du milieu explosif de sorte que ce front peut être considéré, en première approximation, comme écran métallique (dimensions linéaires D) diffractant des ondes électromagnétiques incidentes (longueur d'onde λ) selon le rapport D/λ et se déplaçant avec la vitesse de détonation. En superposant l'onde incidente et l'onde diffractée dans la direction opposée on profite du déphasage variable entre ces deux ondes pour détecter le phénomène de battement, dont la fréquence f_0 est proportionnelle à la vitesse de déplacement du centre apparent de réflexion V_r :

$$f_0 = \frac{\lambda}{2} V_r \qquad \text{(Effet Doppler-Fizeau).}$$

On a supposé que les directions d'incidence et de réflexion coïncidaient avec la direction de propagation du front de détonation.

Pour obtenir une surface du front de détonation et une surface des gaz à peu près invariables on a choisi des cylindres de tolite-hexogène (mélange 50/50) d'une longueur de 1 m et d'un diamètre de 5 cm environ, dont l'axe était dirigé vers un ensemble émetteur-récepteur décimétrique. Ce dernier, décrit en détail dans une publication spéciale ([1]), se compose essentiellement d'un émetteur avec klystron ($\lambda = 23$ cm) et d'un récepteur excité en même temps par l'onde émise et l'onde réfléchie. A l'aide d'un amplificateur et d'un dispositif d'enregistrement oscillographique à deux spots on arrive à une inscription de l'oscillation de battement sur film (*fig.* 1) en comparaison avec



une base de temps de 10^{-4} s. Ces enregistrements montrent très nettement l'acuité et la stabilité du front d'ionisation et l'influence des gaz s'écoulant après la détonation proprement dite. En se rappelant que la distance spatiale entre deux maxima (ou minima) de l'oscillation de battement est égale à $\lambda/2$ on arrive aussi à déduire de chaque enregistrement une série des valeurs consécutives de la vitesse de déplacement du centre apparent de réflexion, permettant d'indiquer d'une manière rigoureuse les valeurs et les erreurs moyennes de chaque mesure (l'erreur relative sur les grandeurs λ et base de temps étant inférieure à 10^{-4} près est négligeable).

On a obtenu pour une série d'essais sous conditions identiques les valeurs suivantes pour V_r :

8150 ± 112 m/s	($\pm$ 1,4 %),
7867 ± 148 »	($\pm$ 1,9 »),
7851 ± 77 »	($\pm$ 0,98 »),
7881 ± 263 »	($\pm$ 3,3 »),
8059 ± 179 »	($\pm$ 2,2 »),
8103 ± 136 »	($\pm$ 1,7 »),
8046 ± 221 »	($\pm$ 2,7 »),

avec la moyenne pondérée 7994 ± 47 m/s ($\pm$ 0,6 %).

([1]) B. Koch, *L'onde électrique*, 32, 1952, p. 357.

Cette valeur est sensiblement plus grande que les chiffres fournis par des méthodes classiques qui donnent sous les mêmes conditions pour la vitesse de détonation $V_{\text{dét.}} = 7700$ m/s avec une précision de l'ordre de 1 %. La différence de l'ordre de 3,5 % est de beaucoup supérieure à la limite des erreurs sur ces deux valeurs. On peut supposer que cet écart systématique est dû à l'élargissement de la surface réfléchissante (causé par les gaz ionisés s'écoulant à côté en forme conique); il est équivalent à un déplacement relatif du centre apparent de réflexion par rapport au front de détonation.

Donc, malgré sa précision, la méthode doit être appliquée actuellement avec précaution pour la mesure des vitesses de détonation.

Par contre, on peut espérer qu'une mesure quantitative du pouvoir réfléchissant (par exemple par comparaison avec des écrans métalliques ayant les mêmes dimensions que le front de détonation) ou de la longueur d'onde de coupure pour laquelle aucune réflexion ne se produit plus, permettra de déduire le degré d'ionisation des gaz de détonation. En estimant pour le cas indiqué le pouvoir réfléchissant à 10 % au moins de celui d'un écran métallique de même forme (ce que justifie l'intensité observée), on arrive ([2]) en se basant sur la formule classique d'Eccles pour la constante diélectrique d'un gaz ionisé : $\varepsilon = 1 - N_e e^2/\pi m f^2$ à une densité électronique $N_e \geqq 1 . 10^{10}$ cm^3.

Un calcul plus rigoureux, basé sur les principes déjà indiqués ([2]), mais tenant compte de l'influence des chocs moléculaires fournit même $N_e \geqq 5 . 10^{10}$ [*voir* aussi ([3])].

Il ne semble pas possible de déduire de ces valeurs des conclusions certaines sur la température régnant dans la zone de réaction, le mécanisme d'ionisation par les chocs moléculaires étant encore trop peu connu dans le domaine considéré : le gaz est très loin de l'équilibre thermodynamique, les pressions et les températures entrant en jeu sont très élevées.

ASTROPHYSIQUE. — RU Cam, *céphéide probable de type* II.

Note (*) de Mlle **Delphine Jehoulet**, transmise par M. Marcel Dehalu.

La correspondance entre les courbes de lumière et de vitesse radiale, ainsi que le comportement des raies d'absorption, renforcent l'hypothèse selon laquelle RU *Cam* est une céphéide de type II.

L'étoile carbonée RU *Camelopardalis* soulève de nombreux problèmes intéressants. En particulier, certaines de ses caractéristiques suggèrent qu'elle appartient aux céphéides du type de W *Virginis* (type II), et

---

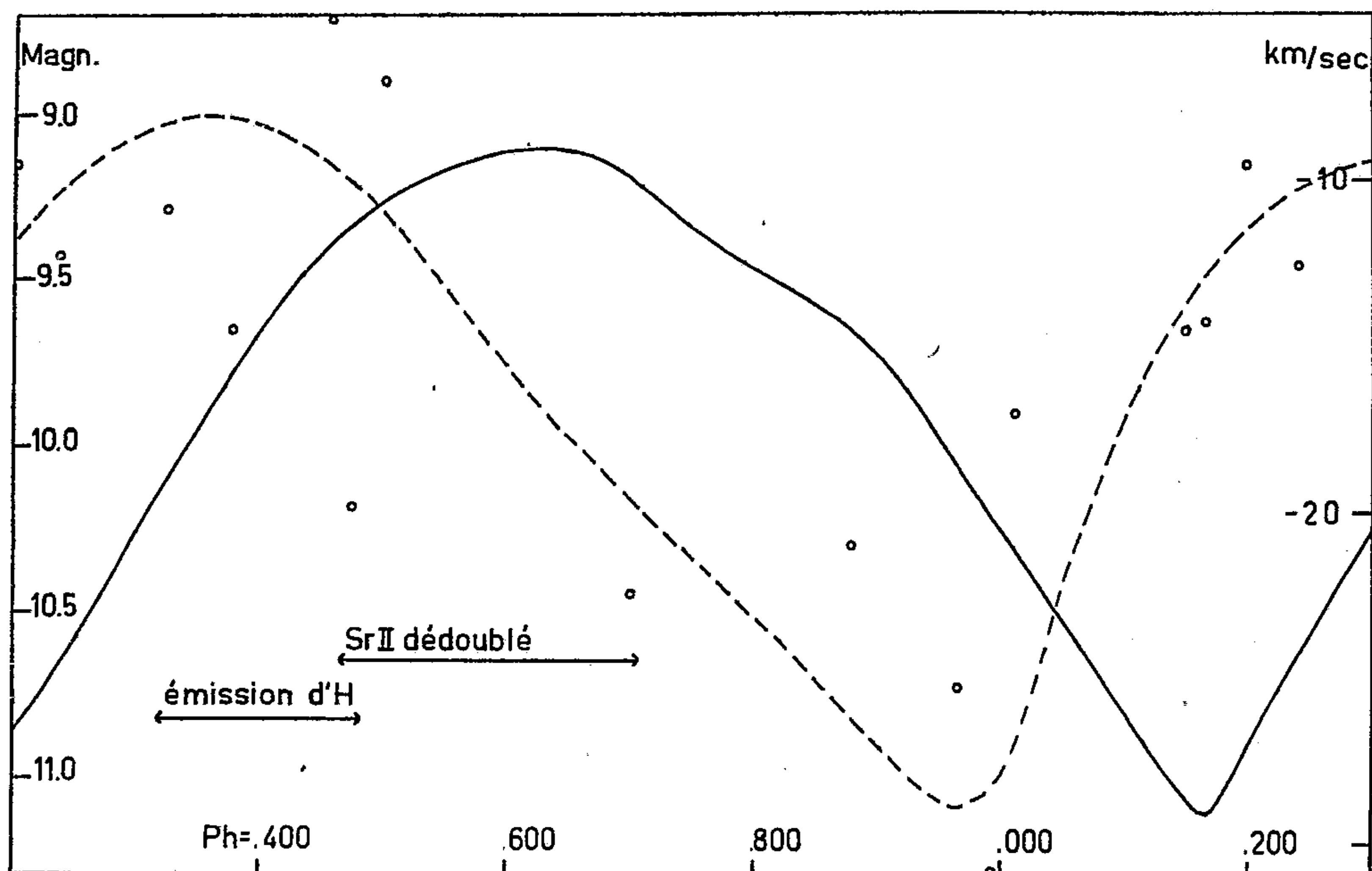
([2]) W. Lochte-Holtgreven et B. Koch, *Zentrale f. wissensch. Berichtswesen*, Rapport n° 8109, 7 novembre 1944.

([3]) P. Görcke, E. Sänger et I. Bredt, *Ann. Télécomm.*, 6, 1952, p. 16.

(*) Séance du 9 février 1953.

Mrs Gaposchkin ([1]) la classe parmi celles-ci en se basant sur sa distance au plan galactique : + 850 parsecs, l'apparition de raies d'émission d'hydrogène avant le maximum et la forme de sa courbe de lumière.

A ce dernier point de vue, des observations faites par Ledoux en 1946-1947, A. Nielsen en 1946, O. J. Eggen en 1948, Whitney en 1950 et Lenouvel en 1952, montrent que la forme de la courbe de lumière peut varier fortement d'une époque à la suivante, mais qu'elle présente toujours un minimum aigu, un maximum aplati et un faible maximum secondaire voisin du maximum principal (*fig.* 1). La discussion de ces observations confirme également la variation de la période : de 22,17 jours en 1938 ([2]), elle n'a cessé de décroître et a été de 21,8 jours au début de 1952 ([3]).



Courbe de lumière photoélectrique (*trait plein*); courbe de vitesse radiale (*trait pointillé*); les éléments adoptés sont : P = 22,13 jours, P*h* = (J. D. — 2430000) × 0,045187 — E.

Cette variation de période rend délicate la comparaison entre la courbe de lumière et celle de vitesse radiale. Cette dernière courbe a été dessinée à l'aide de 12 spectres (dispersion : 75 Å/mm à Hγ) et deux spectres de 25 Å/mm pris à l'Observatoire McDonald (Texas) en 1946 par Bidelman, Ledoux et Swings. La dispersion est faible, de nombreuses raies sont mêlées et l'absorption par les bandes moléculaires est très intense; les mesures et les

([1]) Hynek, *Astrophysics*, p. 514 (McGraw-Hill Book Company, 1951).

([2]) *Har. Bull.*, 915, 1941, p. 10.

([3]) L'étude détaillée paraîtra prochainement dans les *Annales d'Astrophysique*.

identifications sont donc très difficiles et les erreurs sont assez importantes (*voir fig.* 1). L'amplitude de la courbe est d'environ 15 km/s et la vitesse moyenne $\simeq$ 18 km/s.

La courbe de vitesse radiale a été directement comparée aux observations de magnitudes effectuées simultanément aux spectres. La comparaison avec les autres courbes de lumière a été faite en adoptant une période moyenne de 22,13 jours, période que satisfont tous les maximums connus dans cet intervalle de mesure. D'après cela, il semble que, comme dans le cas de W *Virginis*, les maximums de vitesse de récession et de vitesse d'approche ont lieu à la luminosité moyenne.

R. F. Sanford (4) avait trouvé une correspondance du même type, tandis que Mrs Gaposchkin (5) et A. Nielsen (2), tenant compte d'une variation sinusoïdale de la période, avaient conclu à un décalage beaucoup moins important entre le maximum de récession et le minimum de lumière.

Comme l'indique la figure 1, les raies d'émission de l'hydrogène, Hβ, Hγ, Hδ apparaissent sur la branche montante aux environs de la phase 0,328 et subsistent jusqu'un peu avant le maximum. De plus, plusieurs raies, très fines au minimum, vont en s'élargissant au maximum. Ceci est particulièrement marqué pour la raie de Sr II 4077, qui au maximum semble présenter un véritable dédoublement. Les conditions de mesure sont toutefois peu favorables, car cette raie est dans une région de forte absorption totale. Cependant, la raie est nettement simple, mais quelque peu dissymétrique au minimum, tandis qu'aux environs du maximum, on distingue une raie faible, décalée de 1,5 Å du côté violet. La composante faible présenterait donc une différence de vitesse radiale d'environ 100 km/s par rapport à la composante intense. La raie Sr II 4215 ne peut malheureusement être étudiée, car elle est mêlée avec celles de CN et Fe I.

Si cette variation des raies, en particulier le dédoublement de Sr II 4077, est confirmée par des spectres à plus grande dispersion, cette étoile présenterait donc une séquence de phénomènes très analogues à ceux qui caractérisent W *Virginis* (6). Mais dans le cas de RU *Cam*, l'étude des variations considérables de l'intensité des bandes d'absorption moléculaire (C_2, CN, CH) au cours du cycle, pourrait fournir un test précieux pour toute hypothèse suggérée par les caractéristiques spectrales de W *Virginis*, concernant la pulsation des couches extérieures des céphéides (ondes progressives, ondes de choc, convection variable). Cet aspect du problème sera repris dans une étude ultérieure.

(4) *Ap. J.*, 68, 1928, p. 408.
(5) *A. N.*, 260, 1936, p. 377.
(6) R. F. Sanford, *Pub. A. S. P.*, 61, 1949, p. 135 et Communication au Symposium des étoiles variables, Rome, 1952.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Relation entre le principe des potentiels retardés et le second principe de la thermodynamique.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Variation de l'entropie d'un système émetteurs-absorbants et photons libres lors d'une émission ou absorption de photons.

Nous nous proposons de perfectionner et de généraliser notre récente déduction statistique de la loi des potentiels retardés ([1]). Les émetteurs-absorbants, qui sont microscopiques ou macroscopiques, mais supposés obéir à la mécanique ondulatoire, et les photons libres, évoluent dans un volume V dont le contour S est ici supposé parfaitement réfléchissant pour tous les constituants du système. Nous nous limitons essentiellement aux transitions qui font varier de 1 le nombre des photons et qui conservent le nombre k des autres corpuscules ou corps; par exemple, l'émission-absorption atomique dipolaire ou par un corps macroscopique ($k=1$) et le *Bremsstrahlung* ($k=2$) sont acceptés, les effets photoélectrique et Raman exclus.

Soit alors une transition macroscopique somme de transitions d'un même type précédent, se soldant par l'émission ($dn>0$) ou l'absorption ($dn<0$) de dn photons d'impulsion p^υ ($\upsilon=1, 2, 3$) définie à une latitude *finie* et *fixe* δp^υ près, à l'émission-absorption corrélative de $dn'_2=dn''_2=\ldots=dn_2^{(k)}=dn$ corpuscules ou corps sur des états $p'^\upsilon_2, \ldots, p_2^{(k)\upsilon}$ définis à $\delta p'^\upsilon_2, \ldots, \delta p_2^{(k)\upsilon}$ près, et à l'absorption-émission de $dn'_1=dn''_1=\ldots=dn_1^{(k)}=-dn$ corpuscules ou corps sur des états $p'^\upsilon_1, \ldots, p_1^{(k)\upsilon}$ définis à $\delta p'^\upsilon_1, \ldots, \delta p_1^{(k)\upsilon}$ près; on a par hypothèse les formules de conservation

$$(1)\qquad \Sigma p_1^\upsilon=p^\upsilon+\Sigma p_2^\upsilon, \qquad \Sigma\delta p_1^\upsilon=\delta p^\upsilon+\Sigma\delta p_2^\upsilon.$$

Comme précédemment ([1]), $g, g_2, \ldots, g_1, \ldots$ désignant les nombres de cellules quantiques d'extension en phase associées aux états $p^\upsilon, p_2^\upsilon, \ldots, p_1^\upsilon, \ldots$, et $n, n_2, \ldots, n_1, \ldots$ celui des corpuscules ou corps à y distribuer, la dérivée partielle de l'entropie pour la transition macroscopique considérée s'écrit

$$(2)\qquad \frac{\partial S}{(\partial n)}=\operatorname{Log}\left\{\frac{g+n}{n}\prod\frac{g_2+\varepsilon_2 n_2}{n_2}\prod\frac{n_1}{g_1+\varepsilon_1 n_1}\right\};$$

les ε valent 0, $+1$, -1 suivant que les corpuscules ou corps autres que les photons suivent la statistique classique, celle de Bose ou celle de Fermi; la notation (∂n) rappelle que la variation dn du nombre des photons p^υ est liée à une transition particulière qui a été définie.

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1193.

Soient $l = 2$, l_2, l'_2, ..., l_1, l'_1, ..., les nombres de degrés de liberté internes des corpuscules ou corps, intervenant effectivement dans une transition de durée brève (états de spin pour les corpuscules, $l = 2$ et non 3 pour le photon ([2]); quantification du mouvement autour du barycentre, rotation et déformation, pour les corps composés); les g/l, ... seront donnés par la loi de Rayleigh-Jeans, dont la forme la plus expressive est pour nous

$$(3) \qquad \frac{g}{l} = \frac{V.\Delta U}{h^3}, \quad \ldots; \quad \Delta U = |\partial p_1||\partial p_2||\partial p_3|, \quad \ldots.$$

Si le volume V est assez grand pour rendre les n négligeables devant les g, et compte tenu de l'hypothèse faite sur la conservation du nombre k, A désignant une constante dépendant de h des l et des ∂p^ν, les n_{01}, n'_{01}, ... et N_1, N'_1, ... désignant $2k$ constantes entières positives telles que n soit borné supérieurement par le plus petit, N^*, des N_1, (2) s'écrit

$$(4) \qquad \frac{\partial S}{(\partial n)} = \text{Log}\left\{ AV \frac{\prod (N_1 - n)}{n \prod (n_{01} + n)} \right\};$$

la valeur $\bar{n}$ de n qui rend l'entropie stationnaire pour la transition symbolisée par (dn) est racine de l'équation

$$(5) \qquad \frac{n \prod (n_{01} + n)}{\prod (N_1 - n)} = AV;$$

comme le premier membre varie dans le même sens que n et devient infini quand $n \to N^*$, si l'on donne à V une suite de valeurs *fixes* de plus en plus grandes, $\bar{n}$ croît en même temps que ces valeurs de V, et tend vers l'infini en même temps que V (dont le contour S est alors supposé à l'infini dans toutes les directions). Autrement dit, pour les systèmes considérés par la présente théorie, *toute émission de photons dans l'espace euclidien illimité augmente l'entropie*. Si V est fini, $\bar{n}$ est compris entre o et N^*, et $\partial S/(\partial n)$ a le signe de $\bar{n} - n$; suivant qu'on aura initialement $n < \bar{n}$ ou $n > \bar{n}$, l'entropie augmentera par émission ou par absorption de photons; la donnée du système comprend, dans le premier cas, l'énergie latente des photons susceptibles d'être émis et, dans le second, les photons susceptibles d'être absorbés; *on peut donc substituer à la forme ordinaire du principe de causalité, sur lequel on fonde usuellement la loi des potentiels retardés, le principe de base de la théorie ergodique, en vertu duquel un état improbable d'un système peut être envisagé*

([2]) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949, p. 62-64.

par rapport à la prédiction, mais non à la rétrodiction (cet état ne peut *avoir été fourni* par l'évolution naturelle du système).

En résumé, si, au temps considéré, un système éloigné de l'équilibre thermique présente un ensemble caractéristique de raies d'émission-absorption, la chute vers l'état le plus probable se fera d'abord à travers les transitions les plus libres, correspondant précisément à ces raies, suivant un processus qui, macroscopiquement, se confond avec le schéma *causal* de l'émission-absorption. Naturellement, les transitions des types écartés par la présente théorie entrent dans le problème thermique général; par exemple, dans l'effet photoélectrique, il y aura compétition entre les spectres d'équilibre thermique des photons et des électrons libres.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Rationalisation de l'invention. I. Définition des éléments de dissymétrie.* Note de M. **Paul Renaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

La notion intuitive de « Dissymétrie » de Pasteur-Curie est précisée sous la forme de combinaisons « d'éléments de dissymétrie » complètement définis. Leur utilisation, suivant certaines règles que l'on signale, permet de prévoir les formes et la nature d'un appareil destiné à réaliser un ensemble donné de dissymétries.

Un concept vague et intuitif de « dissymétrie » a été mis en valeur par Pasteur, puis par Curie (1). « La dissymétrie je la vois partout ». « C'est la dissymétrie qui crée le phénomène ».

Nous avons montré, dans une Communication à la Société de Chimie-Physique (2), sur un exemple concret, qu'il est possible de l'utiliser pour déterminer la forme d'un appareil, connaissant les dissymétries qu'il doit fournir. Dans tous les cas où cette méthode est applicable, et ils sont nombreux, elle permet de substituer un « calcul », guidé par une série de règles, à l' « invention » guidée seulement par l'inspiration. Il est alors possible de définir une solution optima.

La présente Communication a pour but de préciser ce point de méthodologie. Les règles d'un « calcul » sont certainement bien définies quand il peut être exécuté à la machine. Sans espérer atteindre ce but immédiatement, il permet d'orienter les recherches. Il montre qu'il faut préciser suffisamment les êtres que l'on envisage, leur affecter un symbole et préciser leurs règles d'association.

Nous rechercherons donc d'abord un être à définition précise pour le substituer à la notion intuitive de « dissymétrie », nous l'appellerons élément de

(1) *J. Phys. Rad.*, 3e série, 3, 1894, p. 393.
(2) Séance du 26 novembre 1952.

dissymétrie. L'absence d'une symétrie présente l'imprécision d'une inégalité aggravée de son absence par rapport à une infinité d'éléments de symétrie. Cette imprécision fondamentale a conduit les auteurs, qui se sont intéressés à ces notions, à les considérer comme complémentaires des notions de symétries, ils ont reporté leur attention sur elles, parce qu'elles sont bien définies.

Voici, en quelques mots, les raisons de ne pas agir de la sorte : Lorsqu'il s'agit d'êtres élémentaires simples, il existe de grands rapports entre les notions de symétrie et celles de dissymétrie. Mais lorsqu'il s'agit de combiner entre eux les êtres élémentaires, les règles d'association des éléments de dissymétrie sont absolument différentes des règles d'association des éléments de symétrie. Si l'on considère une succession de systèmes physiques, obtenus en ajoutant successivement de nouvelles dissymétries, on obtient, en général, des systèmes de plus en plus complexes. Au contraire, quand les éléments de symétrie se multiplient, dans un système physique, il devient de plus en plus simple.

On peut construire en associant des éléments de dissymétrie. En associant des éléments de symétrie, on tend vers la symétrie maxima, présentée par l'espace homogène, on détruit. Pour calculer des formes nouvelles d'appareils à construire, il faut utiliser les règles d'association des dissymétries, non celles des symétries.

Le principe de Curie généralisé permet d'étendre le principe de Curie à l'intérieur d'un élément de volume, quelles que soient ses connexions avec les voisins. Par suite, il suffira de définir les éléments de dissymétrie dans des espaces élémentaires et de les combiner par juxtaposition pour obtenir toutes les dissymétries possibles.

Nous donnerons ici seulement quelques exemples de dissymétries élémentaires, choisies parmi les plus simples et les plus courantes. En allant du simple au complexe, on rencontre successivement dans un élément de volume quelconque :

A. L'espace homogène et isotrope, dont tous les points, les droites et les plans sont de symétrie.

B. L'espace anisotrope uniaxe caractérisé par des plans P de symétrie parallèles à l'axe et leurs plans perpendiculaires Π. Les autres plans sont de dissymétrie.

C. L'espace orienté parallèlement à un vecteur ou, ce qui revient au même, la dissymétrie du type gradient. Les plans Π sont devenus de dissymétrie. La connaissance de leur position Δ et la grandeur de la dissymétrie caractérise l'état de l'élément de volume. Ce type de dissymétrie élémentaire est l'un des plus courants, beaucoup d'autres s'y ramènent.

D. Si la grandeur G, définissant le gradient, varie de façon discontinue, on a affaire à une dissymétrie du type paroi. Il existe un plan D, de dissy-

métrie principale, situé sur la discontinuité. La position de D et le saut de G définissent l'état du volume élémentaire.

E. On peut combiner deux ou plusieurs dissymétries des types B, C et D et obtenir des dissymétries complexes.

La très grande variété, que fournissent les combinaisons des types courants C et D, permet de représenter un très grand nombre de cas et, par suite, de réaliser un très grand nombre de calculs.

En limitant les recherches aux systèmes physiques, qui entrent dans ce cadre, on peut mettre en évidence les principales propriétés des dissymétries et dégager certaines règles de leur calcul. La principale peut être déduite du principe de Curie généralisé. Elle permet de relier les dissymétries de l'effet que l'on veut obtenir à celles de l'appareil nécessaire pour l'obtenir, c'est le

Théorème de préexistence. — *Pour faire apparaître un ensemble* E *de dissymétries, en un lieu donné* L, *il est nécessaire de construire un ensemble de systèmes physiques* S, *ou appareils, capable de présenter en chacun des éléments de volume de* L, *une dissymétrie locale, au moins égale à celle que l'on veut déterminer en ce point de* L.

On peut adjoindre à cette première règle une seconde tendant à rechercher le maximum de symétries ou la dissymétrie minima. Son application rappelle la règle des machines thermiques réversibles. Elle fournit, pour l'appareil à construire, une définition complète et un optimum.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'utilisation des eaux souterraines au-dessus de la pression critique.* Note de M. **Georges Claude**, présentée par M. Albert Caquot.

D'après Koch, les caractéristiques de l'eau au point critique sont $t_{cr} = 374°$, $p_{cr} = 225$ kg/cm², $v_{cr} = 0{,}00365$ m³, $d_{cr} = 274$ kg/m³. Le *fluid* qui se trouve dans le sous-sol à t_{cr} est donc loin d'être du fluide critique *normal*, puisqu'il supporte, en sous-sol aquifère, une pression hydrostatique très supérieure à 225 kg/cm² (1).

A Pechelbronn, par exemple, au niveau critique possible de —4 000 m, la p_{hydr} (en admettant pour l'eau saline du sous-sol profond une densité sans doute trop faible de 1,10) serait de 368 kg/cm². Or, en extrapolant les calculs de Koch, on trouve pour le *fluid* à ce niveau l'énorme densité de 580 kg/m³, que ne suffit d'ailleurs pas à expliquer le fait qu'à 374°, l'eau est devenue l'un de ces gaz qu'on qualifiait jadis de permanents.

Cherchons l'ordre de la puissance qu'on pourra obtenir de l'utilisation

(1) *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 1148.

de ce « *fluid* hypercritique » remonté par un puits semblable aux puits à pétrole, poussé, avec toute la solidité voulue, un peu au delà de t_{cr}. Ce puits pénétrera donc un peu dans l'immense et intarissable réservoir d'eau hypercritique dont j'ai parlé [1] et se terminera par une crépine ou tout dispositif facilitant l'entrée du *fluid*. Ainsi sera assuré, grâce à l'état gazeux de celui-ci et à sa haute pression, le débit nécessaire, et on pourra admettre qu'à ce débit, l'origine de sa partie non perméable ($x = 0$) sera exactement à 374°, 368 kg/cm², et au niveau critique.

Dans l'exemple ci-dessous (Pechelbronn, t_{cr} possible à —4 000 m, p_{hydr} 368 kg/cm²), le débit est supposé réglé à 80 kg/s par la vanne de sortie.

Dès sa montée dans le puits, le fluide hypercritique, en se décomprimant, effectue un travail qui le refroidit, tombe au-dessous de t_{cr} et ne peut subsister tel; sa transformation en eau + vapeur est impossible, une vapeur saturée ne pouvant exister au-dessus de 225 kg/cm²; on ne peut concevoir qu'une transformation *totale*, soit en eau, soit en vapeur surchauffée : or, l'enthalpie de celle-ci dépassant celle du fluide critique et, *a fortiori*, du fluide hypercritique, elle ne peut être produite *poids pour poids* par ce dernier. Il ne montera donc *que de l'eau*, et celle-ci ne pourra se vaporiser qu'au delà du niveau correspondant à la pression critique.

Ceci posé, la chaleur entrante au bas du puits doit, en régime, se retrouver à la sortie, déduction faite du gain d'énergie potentielle 4 000 kgm/kg, ou 10 cal et de la perte Q dans la montée. La chaleur entrante par kilogramme est égale à l'enthalpie du *fluid* hypercritique plus 1/424 du travail isothermique d'introduction dans le puits $p_{hydr}\,v$: c'est précisément l'enthalpie 505 du fluide critique normal. Admettons une perte Q de 10 %. La chaleur sortante sera 505 — 10 — 50 = 445. Ce qui sort n'est pas seulement de l'eau, qui ne saurait emporter 445 cal/kg que tout près de t_{cr}; soit m le pour-cent d'eau : on a évidemment 445 = m enth. eau + $(1 - m)$ enth. vap., les deux enthalpies étant concomitantes de t de sortie. D'où

$$m = \frac{\text{enth. vap.} - 45}{\text{enth. vap.} + \text{enth. eau}}.$$

Le débit de 80 kg/s permet donc des régimes très différents. Choisissons t de sortie = 310°. Les deux enthalpies correspondantes sont 334,6 et 651, d'où $m = 65$ % : il sortira donc 52 kg d'eau à 310° et 28 kg de vapeur à 100,6 kg/cm².

Cherchons le rôle de la perte de charge J. Au débit de 80 k/s, J pourra être inférieur à 60, grâce à la pratique usuelle d'élargir les puits à la partie supérieure. On doit avoir : 368 = p de sortie + p col. mixte (vap. + eau) du puits + J, d'où col. puits = 267,5 — J. Pour J très petit, par exemple = 20, p col. = 347 kg/cm², soit d moy. = $247 \times 10/4\,000 = 0{,}52$. C'est justement la d moyenne du puits *plein d'eau* sortant à 310°, mais devant

l'imprécision des données et la nécessité d'une vaporisation avant la sortie, cela montre seulement que le niveau de l'eau dans le puits est *très haut*. Si J est très grand, par exemple 100, la p de la col. du puits devient 267,5 — J = 167,5, soit d moy. = 0,42, très inférieure à 0,62, et le niveau de l'eau sera *très bas*. La solution choisie est donc intermédiaire.

Mais il faudra un séparateur et on n'enverra aux turbines que 28 kg de vapeur à 100 kg/cm², qui travaillera très mal, comme toute vapeur saturée à haute pression. D'après Mollier, cal. disp. jusqu'au condenseur à 0,04 kg/cm², 249, titre en fin de détente 0,65. Rendement (turb.-dyn.) mauvais : admis, 0,75; on aura donc $28 \times 249 \times 0{,}65 \times 0{,}75 = 3\,400$ cal/ transformées en travail, soit 3 400/860 = 3,95 kWh/s ou 14 200 kW.

On *résorbera* en partie l'énorme condensation de sortie tout en améliorant le travail aux turbines, en réglant le débit vers le séparateur pour y maintenir une basse pression par l'alimentation des turbines et la purge de l'eau. L'enthalpie de l'eau s'effondrera à la mesure de la pression, sans que cette détente *sans travail extérieur* diminue beaucoup l'efficacité de la vapeur, puisqu'on ne supprimera que le travail à haute pression, très faible comme on sait.

Si p au séparateur = 25 kg/cm², on aura t = 223°, enth. eau condensée 228,6, enth. vap. 669,5, d'où m' = 174/440.8 = 39,6 %; le poids de vapeur sera porté de 28 kg (à 100 atm) à 48,3 kg (à 25 atm); cal. disp. réduites à 221, mais titre de détente 0,75; en outre, dans ces conditions meilleures, on pourra prendre rendement turb. dyn. = 0,80. On transformera donc $48{,}3 \times 221 \times 0{,}75 \times 0{,}80 = 6\,400$ cal/s, soit 6 400/860 = 7,9 kWh/s, ou 26 800 kW, et ce résultat sera indépendant du régime de haute pression choisi.

De grosses difficultés de réalisation, et peut-être la solubilité éventuelle de divers sels dans le fluide hypercritique, se présenteront sans doute; sans les méconnaître, j'espère que de telles perspectives renforceront mon vœu qu'un sondage poussé jusqu'à la température critique soit effectué dans la région de Pechelbronn.

SEMI-CONDUCTIBILITÉ. — *Résultats expérimentaux de l'effet photomagnéto-électrique*. Note de MM. **Pierre Aigrain** et **Hubert Bulliard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On donne quelques résultats de mesure sur l'effet photomagnétoélectrique du germanium dont la théorie a fait l'objet d'une Note précédente.

Dans une Note précédente [1] nous avons exposé une théorie de l'effet

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 595.

photomagnétoélectrique des semi-conducteurs. Nous avons entrepris une série d'expériences pour vérifier les résultats expérimentaux de cette théorie, et pour étudier l'application de l'effet à la mesure des paramètres du semi-conducteur dont cet effet dépend.

Les spécimens étaient des monocristaux de germanium de pureté variable (10^{15} à 10^{13} impuretés/cm^3), taillés en forme de plaquette de 0,1 à 1 mm d'épaisseur, de 2 à 20 mm de large. En général la face éclairée était soigneusement polie chimiquement. Les contacts étaient protégés de la lumière sur 2 mm de long environ.

Les prévisions théoriques qui ont été vérifiées sont :

1° La dépendance de V_k en fonction de H.

$$V_k \sim \frac{H}{1+\left(\frac{\mu H}{c}\right)^2}.$$

Il convient de remarquer toutefois que la valeur de μ déduite de ces mesures ($\mu_m = 4\,800\ cm^2/V.s$) est en désaccord avec la valeur admise généralement [$\mu_m = 2\mu_1\mu_2/(\mu_1+\mu_2) = 2\,300\ cm^2/V.s$]. Ce désaccord provient de la manière trés approchée dont nous tenons compte de la magnétorésistance. L'effet est linéaire en H pour $H \leq 5\,000$ Oe environ.

2° *Dépendance de* V_k *en fonction de* L. — Il est difficile de mesurer L directement en tenant compte de la répartition spectrale de la source.

Nous avons évité cette difficulté en éclairant le spécimen avec :

a. une source faible d'intensité constante modulée à 125 périodes;

b. une source continue forte et variable. On mesurait les composantes alternatives $V_\sim$ et continues V_k de l'effet. On a $V_\sim = L_2(dV_k/dL)$. (L_2 étant l'intensité de la source faible). La loi théorique $V_k(L)$ montre alors que $(1/V_k)$ est une fonction linéaire de $[(V_\sim)^{1/2}/V_k]$, l'abscisse à l'origine étant $1/A$. La loi linéaire a été bien vérifiée. On trouve $A = 12,7$ mV pour ce spécimen ($k = 2$ mm, $l = 0,1$ mm, $H = 2\,100$ Oe).

3° Une autre méthode de mesure de A consiste à compenser l'effet photomagnétoélectrique par l'effet de photorésistance, le spécimen étant mis en série avec une résistance et une source variable [*cf.* équat. (4) de la Note théorique]. Cette méthode de zéro, très précise, donnait $A = 18,5$ mV, pour le même spécimen mêmes dimensions que précédemment, pour un éclairage monochromatique $\lambda = 1,5\ \mu$. Le désaccord provient probablement de ce que l'éclairage utilisé en (2°) n'était pas monochromatique. Cette valeur de A conduit à $D\beta = 3\,700$.

4° Enfin cette même méthode a été utilisée pour mesurer A en fonction de la longueur d'onde [donc de α, connu d'après les mesures de Fan et Becker (2)].

(2) *Infra-Red properties of silicon and germanium. Semi-conducting materials*, Butterworth, London, 1951, p. 132.

Nous avons trouvé :

$\lambda = 1,3$ ou $1,5\,\mu$,	$\alpha \neq \infty$,	$A = 18,5$ mV ;
$\lambda = 1,65\,\mu$	$\alpha = 41$	$A = 6,0$ mV ;
$\lambda = 1,70\,\mu$,	$\alpha = 13,2$,	$A = 2,1$ mV ;
$\lambda = 1,80\,\mu$,	$\alpha = 3,2$,	$A = 0,5$ mV.

Ces résultats sont en très bon accord avec la théorie, si l'on prend $\beta + (\sigma/D) = 82$.

Les mesures (3°) et (4°) donnent ensemble $D\beta^2 = 1/\tau$ d'où $\tau = 4,4$ µs, valeur faible, en partie à cause de la recombinaison sur les faces latérales du spécimen.

OPTIQUE. — *Mesures de pouvoirs réflecteurs de couches métalliques épaisses* (Au, Pt, Cr) *dans la région de Schumann. Détermination de constantes optiques.* Note de Mme **Simone Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On sait que les travaux sur le pouvoir réflecteur de couches métalliques épaisses ([1]), ([2]) dans la région de Schumann se limitent au pouvoir réflecteur sous une incidence de 18° et il n'existe, à notre connaissance, aucune donnée sur les constantes optiques des métaux pour l'ultraviolet à vide.

Un appareil déjà décrit ([3]) s'adaptant sur un monochromateur à réseau concave à incidence normale nous a permis de faire quelques mesures sous les incidences de 18 et 45° et d'en déduire les facteurs de réflexion et les constantes optiques par une méthode s'appuyant sur la théorie électromagnétique de la lumière ([4]) pour des longueurs d'onde comprises entre 1100 et 2000 Å. On utilise une source sans fenêtre ([5]) et comme récepteur un multiplicateur EMI recevant la lumière réfléchie par une couche épaisse de salicylate de sodium inclinée à 45° sur l'axe du faisceau lumineux.

Nous exposons ici les résultats obtenus avec des couches d'or, de platine et de chrome. L'or et le platine ont été particulièrement choisis à cause de la stabilité de leurs propriétés optiques ([6]) car ces couches ont été obtenues par évaporation sous vide dans un autre appareil; l'exposition à l'air dans le cas de métaux oxydables risque, en effet, d'abaisser leur pouvoir réflecteur ([1]). Les couches sont dites « épaisses » lorsqu'on ne peut apercevoir un filament de lampe par transmission.

([1]) Miss Banning, *J. Opt. Soc. Amer.*, **32**, 1942, p. 98.
([2]) G. B. Sabine, *Phys. Rev.*, **55**, 1939, p. 1064.
([3]) Mme S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 492.
([4]) Mme S. Robin, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 493.
([5]) Mme S. Robin, MM. St. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 671.
([6]) P. Rouard, *Rev. Opt.*, **17**, 1938, p. 89.

Les courbes de la figure 1 représentent le pouvoir réflecteur à 18° pour les trois métaux. Les autres courbes de la figure donnent le pouvoir réflecteur à 45° pour ces mêmes métaux. Avec l'or et le platine, les mesures ont été faites successivement en utilisant deux miroirs de même nature et deux miroirs de nature différente pour M_1 et M_2 ([4]); la concordance des mesures semble satisfaisante. L'erreur est de 5 et 10 % dans les cas les plus défavorables. Nous voyons une nette diminution du pouvoir réflecteur avec la longueur d'onde.

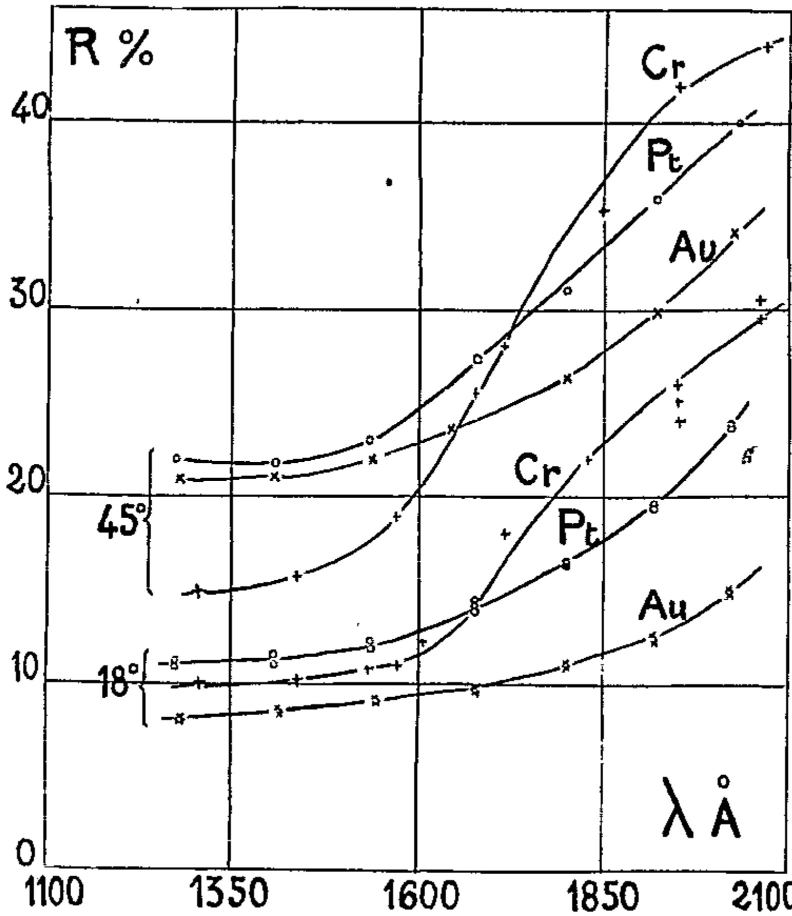


Fig. 1.

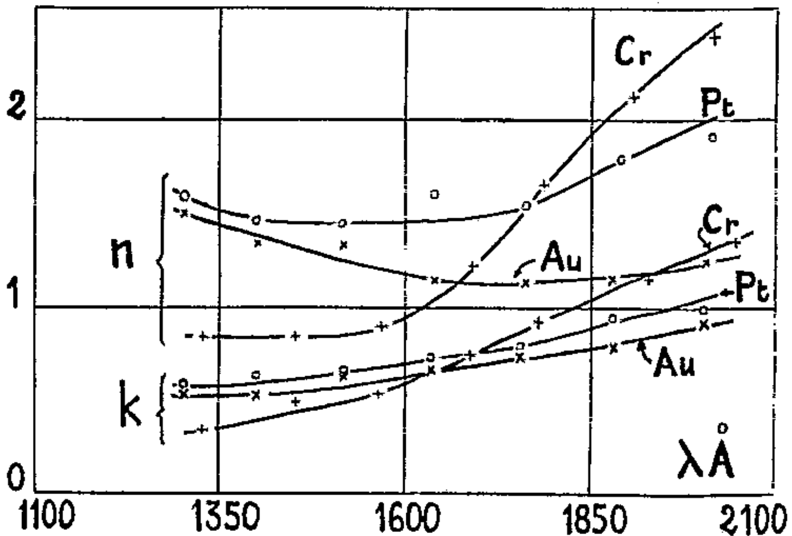


Fig. 2.

Le tableau indique les valeurs obtenues pour $(R_s^{45})^2$ et R_p^{45} pour les trois métaux.

	Platine		Or		Chrome	
λ (Å).	$(R_s^{45})^2$.	R_p^{45}.	$(R_s^{45})^2$.	R_p^{45}.	$(R_s^{45})^2$.	R_p^{45}.
1 280..........	0,19	0,18	0,18	0,16	0,11	0,12
1 400..........	0,18	0,18	0,18	0,20	0,13	0,20
1 520..........	0,19	0,19	0,20	0,23	0,165	0,17
1 640..........	0,22	0,22	0,20	0,23	0,20	0,25
1 760..........	0,24	0,25	0,21	0,22	0,25	0,30
1 880..........	0,30	0,31	0,24	0,23	0,31	0,34
2 000..........	0,30	0,32	0,31	0,25	0,32	0,37

La figure 2 représente les valeurs de n (indice de réfraction) et k (indice d'extinction) d'après les formules

$$n = \frac{-B(A^2-1) \pm A\sqrt{(B^2-1)(A^2-1)}}{2B^2-A^2-1}, \tag{1}$$

$$k^2 = 2n(B+1) - (n+1), \tag{2}$$

où

$$B = \frac{1 + R_n}{1 - R_n}, \qquad A = \frac{1 + R_s^{45}}{1 - R_s^{45}}.$$

Nous ne donnons ces courbes qu'à titre indicatif car les valeurs de n et à plus forte raison de k sont très incertaines par suite de l'application des formules (1) et (2) où A et B ont déjà des erreurs qui peuvent atteindre 20 %. Il semble cependant que n et k croissent avec la longueur d'onde pour ces trois corps.

D'après le tableau donnant $(R_s^{45})^2$ et R_p^{45}, ces deux quantités semblent pratiquement égales; une des conclusions de la théorie électromagnétique se trouve vérifiée; cela justifie au moins partiellement l'application de cette théorie pour le calcul de n et k; néanmoins, une discussion plus détaillée est nécessaire; elle sera donnée ultérieurement.

SPECTROSCOPIE. — *Absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann.* Note de Mme **Andrée Johannin-Gilles**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann à la température ordinaire a déjà été étudié qualitativement par plusieurs auteurs (1) et quantitativement par Wilkinson et Johnston (2). Au cours d'études préliminaires, à des températures de 20 à 900°, nous avons constaté que les résultats ne vérifient pas la loi de Beer-Lambert. Nous avons été amenée ainsi à reprendre les mesures à la température ordinaire.

Les mesures ont été effectuées sur un spectrographe déjà décrit (3). Les cuves d'absorption, de longueurs 20, 6,2 et 1 cm sont à fenêtres de quartz. Nous avons utilisé également des fenêtres de FLi, mais elles ont été vite dépolies par l'eau. L'eau utilisée, bidistillée par Mlle Sernesse (4), est ensuite distillée une troisième fois sous vide dans l'appareil. La pression dans la cuve d'absorption est définie par la température du liquide en présence dans un appendice. Cet appendice est placé dans un cryostat qui permet de stabiliser la température à 1/10 de degré près. Le cryostat est constitué d'un corps d'aluminium thermiquement isolé, dont la base est entourée d'un enroulement chauffant, et d'une pièce de cuivre vissée à l'extrémité inférieure de la pièce d'aluminium et qui plonge dans l'azote liquide. Le courant de chauffage est

(1) S. W. Leifson, *Astr. Jour.*, 63, 1926, p. 73; G. Rathenau, *Zeit. f. Phys.*, 87, 1934, p. 32; W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 146; Hopfield, *J. Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 560.

(2) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 190.

(3) A. Gilles, B. Vodar, *Jour. Phys.*, 11, 1950, p. 513.

(4) Diplôme d'études supérieures, Paris, 1952.

réglé à l'aide d'un thermomètre à contact ou d'un thermomètre à résistance. Pour chaque cuve, nous avons fait une vingtaine de spectres en faisant varier la pression.

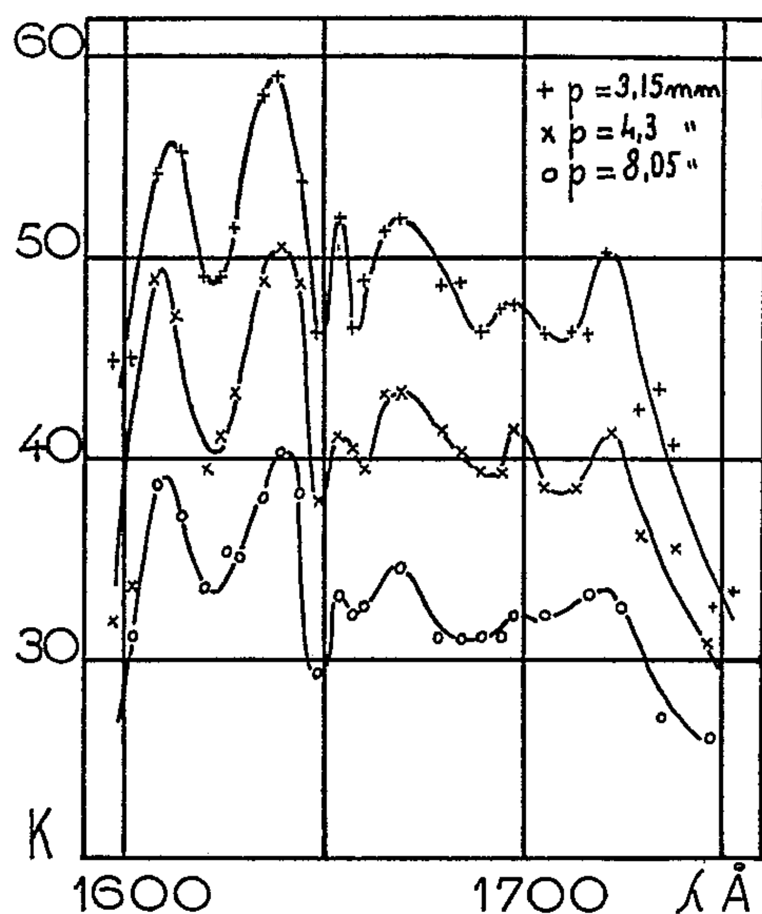


Fig. 1.

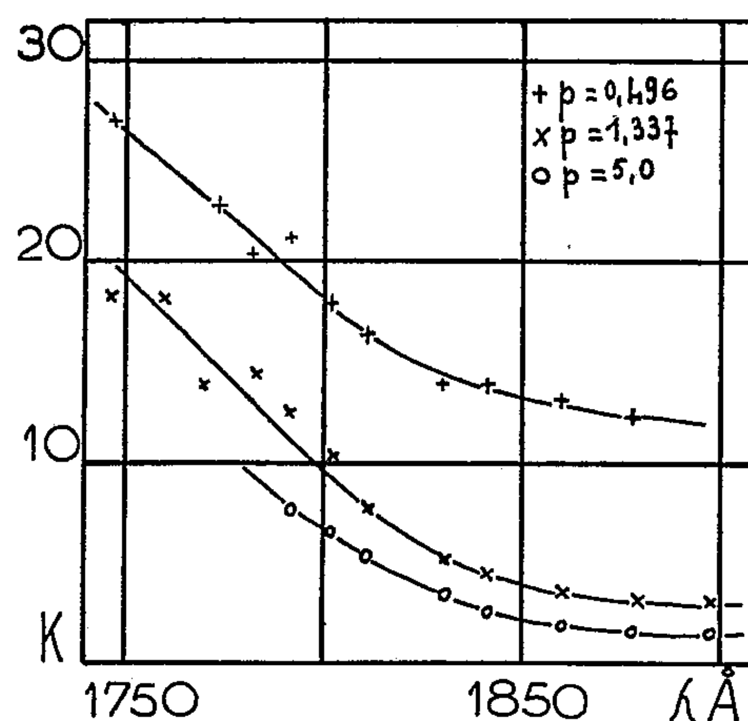


Fig. 2.

La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée, mais on peut établir grossièrement une relation régulière aux erreurs d'expérience près, entre la densité optique D, la pression p de la vapeur et la longueur l de la cuve : $D = K(pl)^{2/3}$. Les figures 1 et 2 donnent les coefficients d'extinction normaux

$$K = \frac{1}{l}\log_{10}\frac{I_0}{I}\,\frac{T}{273}\,\frac{760}{p}$$

(I_0 et I étant les intensités incidentes et transmises, T la température en degrés absolus) pour la cuve de 1 cm [1] aux pressions 3,15; 4,3 et 8,05 mm Hg et pour la cuve de 20 cm [2] aux pressions 0,5; 1,34 et 5,0 mm Hg. L'absorption se présente sous la forme d'une large bande apparemment continue, avec plusieurs maxima. Le désaccord avec la loi de Beer-Lambert semble indiquer qu'il s'agit d'une bande non résolue. En effet les résultats obtenus ne sauraient être dus à des réactions photochimiques, car en faisant varier dans un rapport de 1 à 5 l'intensité de l'irradiation, on ne peut déceler, dans la région qui nous concerne, aucun changement, ce qui éliminerait l'absorption par OH ou H_2O_2. La présence de bandes diffuses et la probabilité de non-résolution qu'indique l'écart à la loi de Beer-Lambert font prévoir un phénomène de prédissociation. L'absorption commence du côté des grandes longueurs d'onde vers 1880 Å environ, ce qui fournit une valeur limite de l'énergie de dissociation de 6,6 V. Cette valeur coïncide avec le potentiel critique de

Lozier ([5]), potentiel de dissociation par impact d'électron, suivant le processus : $H_2O + e \rightarrow H_2O^- \rightarrow H^- + OH$.

Parmi les observateurs précédents, Wilkinson et Johnston trouvent trois bandes diffuses, mais ne mentionnent pas de variation avec la pression et la longueur de la cuve et, d'autre part, seul Rathenau signale l'apparition d'un système de bandes larges et diffuses aux plus hautes pressions. Price, qui cependant annonce l'existence d'une structure aux environ de 1 600 Å comme prolongement d'une série de Rydberg voisine, n'observe rien de tel avec une dispersion de 2,3 A/mm, bien supérieure à celle de Rathenau (16,9 Å/mm). Pour ce dernier, l'absorption continue correspondrait à une dissociation $H_2O \rightarrow OH + H$. Mulliken ([6]) fait allusion à une prédissociation en $O(p^4, {}^1D) + H_2({}^1\Sigma_g^+)$. Avec les données actuelles, ces deux derniers états correspondent à des énergies respectives de 5,1 et 7 volts. La dissociation $OH + H$ paraît plus probable, parce que l'énergie de $O({}^1D) + H$ est supérieure à l'énergie limite obtenue spectroscopiquement et à cause de la structure admise pour la molécule de H_2O et de la présence vers 1 400 Å d'une bande qui paraît correspondre à $OH^* + H$ comme le prouve l'émission de bandes OH en fluorescence ([7]). Il paraît en tout cas certain que l'on passe par un état quantifié. Il est difficile d'en dire plus sans connaître de façon précise la résolution de la bande.

Notons que cette bande de la vapeur d'eau intervient peut-être dans l'absorption de l'ultraviolet lointain dans la haute atmosphère.

EFFET RAMAN. — *Oscillations internes de l'ion* SO_4 *dans un monocristal de* $SO_4Zn(H_2O)_7$. Note de M. **Robert Lafont**, présentée par M. Jean Cabannes.

La similitude des résultats donnés par SO_4Mg et SO_4Zn confirme la structure de ce dernier sulfate. Les raies venant de la vibration triplement dégénérée de l'ion, de fréquence 1 105 cm^{-1}, varient en fréquence et en intensité avec la direction de propagation des ondes thermoélastiques dans le cristal.

La structure du sulfate de zinc à $7 H_2O$ n'a pas été établie, mais ses propriétés cristallographiques extrêmement voisines de celles du sulfate de magnésium conduisent à admettre que ces deux sulfates ont des structures rigoureusement identiques ([1]). Les conclusions théoriques établies précédemment pour SO_4Mg restent donc valables dans le cas actuel ([2]).

([5]) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 1417.
([6]) *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 506.
([7]) A. Terenin, H. Neujmin, *J. Chem. Phys.*, 3, 1935, p. 436.

([1]) Beevers et Schwartz, *Z. Krist.*, 91 A, 1935, p. 157.
([2]) Ces conclusions théoriques, ainsi que les notations adoptées ici, sont celles du Mémoire suivant : Ch. Bouhet et R. Lafont, *J. Chim. Phys.* 46, 1949, p. 66.

Résultats. — Les 48 spectres obtenus, avec deux temps de pose dans le rapport 3, correspondent aux six cas d'observation possibles en diffusion transversale; la lumière incidente étant polarisée, seules apparaissent dans un spectre donné, *i* ou I, des raies de même type.

Ensemble E_1 (dérivant de la fréquence $\nu_1 = 980$ cm^{-1} de l'ion libre). — Comme prévu, seule la raie 983,5 cm^{-1} de type A_1 apparaît. Les mesures d'intensité montrent que les trois coefficients diagonaux ε_{jj} du tenseur de cette raie restent égaux dans le cristal.

Ensemble E_2 (dérivant de $\nu_2 = 451$ cm^{-1}). — Les quatre « raies fortes » prévues apparaissent, fortes dans tous les cas, sauf A_1 446 cm^{-1} qui n'apparaît rigoureusement pas dans les cas 2 et 4. Or, les intensités prévues pour A_1 sont égales, soit à zéro (cas 2 et 4), soit à 1 (cas 1, 3, 5 et 6). Cet accord confirme la valeur $\alpha = 35°$ de l'angle fait par l'axe Oz de la maille avec l'axe C_2 (perpendiculaire à Oy) de l'ion SO_4.

Type et fréquence (cm^{-1}), .	A_1 446					B_1 441		B_2 460	B_3 446	
Intensités calculées.......	1,0			0		2		2	1	
Intensités mesurées.......	1,0	1,0	1,2	0	0	2,5	1,6	2,6	0.9	1,3
dans les cas...........	1	3	6	2	4	3	4	2	1	6

Les « raies faibles » sont A_1 461 et 470 cm^{-1}, et B_1 463 et 469 cm^{-1}.

Ensemble E_3 (dérivant de $\nu_3 = 615$ cm^{-1}). — On observe seulement : trois raies fortes et larges, A_1 609, B_3 615, B_1 616 cm^{-1}; une raie moyenne B_2 638 cm^{-1} large et floue; une raie faible B_2 615 cm^{-1}. Ces raies appartiennent bien aux types prévus; on observe des variations d'intensité suivant les cas : le rapport des intensités B_3/B_1 qui devrait être constant et égal à 2, passe de 0,9 (cas 2) à 1,5 (cas 5). Dans les ensembles E_2 et E_3, mes clichés ne mettent pas en évidence des variations de fréquence pour les raies de type B.

Ensemble E_4 (dérivant de $\nu_4 = 1105$ cm^{-1}). — Cet ensemble, extrêmement complexe, s'étend sur 100 cm^{-1}; sa ressemblance presque parfaite avec celui donné par SO_4Mg en lumière incidente polarisée est frappante.

Le groupage des fréquences de type B en trois groupes 1-3, 2-4, 5-6 auquel conduisent mes clichés, fait apparaître la cessation de la dégénérescence de ν_4, qui donne trois zones de fréquences, dont les variations confirment l'influence de la direction de propagation des ondes élastiques sur les fréquences diffusées, ainsi que sur leur intensité ([3]).

([3]) Mme COUTURE-MATHIEU et J. P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 839.

Type..	A₁.			B₁.			B₂.			B₃.		
Cas...	1-3.	2-4.	5-6.	1-3.	2-4.	5-6.	1-3.	2-4.	5-6.	1-3.	2-4.	5-6.
$SO_4Zn(H_2O)_7$. — *Ensemble* E_4.												
(cm^{-1}).......	–	1057	1060	1060	1067	1074	1061	1065	1069	1061	1059	1061
Intensités....	o	F 1,9	ff	fff	ff	ff	ff	f 0,3	f	m 0,8	m	m 1,1
(cm^{-1}).......	–	1098	1096	1082	1091	1100	1089	1095	1101	?	1096	1101
Intensités....	o	m 0,6	f	f 0,3	f 0,4	ff	f	f 0,3	f	fff	f	f 0,3
(cm^{-1}).......	1129	–	?	1142	1147	1137	1114	1124	1147	1146	1140	1144
Intensités....	m 1,3	o	fff	f 0,4	f 0,4	f	m	f 0,3	fff	ff	ff	ff 0,1
(cm^{-1}).......	–	–	–	–	1159	–	–	–	–	1163	–	–
Intensités....	–	–	–	–	ff	–	–	–	–	ff	–	–
$SO_4Mg(H_2O)_7$. — *Ensemble* E_4.												
(cm^{-1}).......	–	1061	–	1062	?	1078	1067	1073	1075	1064	1062	1067
Intensités....	o	F 2	o	ff	fff	f	ff	ff 0,1	ff	m 0,7	m	m
(cm^{-1}).......	–	1096	1100	1087	1094	–	1087	1097	1102	1080	1095	1100
Intensités....	o	m 0,6	f	f 0,5	f 0,4	–	ff	ff 0,2	ff	ff	f	ff
(cm^{-1}).......	1134	–	–	1146	1150	1148	1115	–	–	1145	1139	1148
Intensités....	m 1,3	o	o	m 0,7	f 0,5	f	f	–	–	ff	ff	ff
(cm^{-1}).......	–	–	–	1161	–	–	–	–	–	1164	–	1167
Intensités....	–	–	–	f	–	–	–	–	–	ff	–	fff

Les très faibles changements de fréquence observés lorsqu'on passe d'un sulfate à l'autre (quelques cm^{-1}), ou à l'ion libre, s'expliquent par le fait que l'ion SO_4 n'est pas lié directement au cation, mais par l'intermédiaire de six molécules H_2O groupées en octaèdre autour du cation; ces faibles changements confirment donc la structure adoptée pour ces deux sulfates.

FLUORESCENCE. — *Sur la variation, avec la longueur d'onde excitatrice, du taux de polarisation de la fluorescence des colorants.* Note de Mlle **Elisabeth Laffitte**, présentée par M. Jean Cabannes.

La variation du taux de polarisation p de la fluorescence avec la longueur d'onde excitatrice a été étudiée (1) sur de nombreuses matières colorantes en solution liquide ou solide (dans ce dernier cas, la polarisation mesurée est la polarisation fondamentale p_0) : quand la longueur d'onde excitatrice diminue, le taux de polarisation commence par diminuer, lentement tant que la longueur d'onde excitatrice reste dans le visible, plus rapidement lorsqu'elle va dans l'ultraviolet; il passe par un *minimum négatif*

(1) *Z. Phys.*, 55, 1929, p. 690; A. Jablonski, *Bull. Ac. Soc. Polon.*, A, 137, 1934, p. 14 S. M. Mitra, *Ind. J. of Phys.*, 13, 1939, p. 349.

aux environs de 3 000 Å, puis augmente à mesure que la radiation excitatrice se déplace vers l'ultraviolet lointain.

Nous avons déjà signalé (²) l'insuffisance de l'explication cinétique de Wawilow (¹). Feofilov (³) a trouvé que la variation de p en fonction de la longueur d'onde excitatrice est la même pour un colorant donné qu'il s'agisse de la fluorescence ou de la phosphorescence : si des facteurs cinétiques jouaient un rôle important, la dispersion du taux de polarisation serait affectée par l'énorme augmentation de la durée de l'état excité quand on passe de la fluorescence à la phosphorescence. Pour Jablonski (¹), cette dispersion serait due à l'existence, dans la molécule, de plusieurs oscillateurs anisotropes virtuels; un peu plus tard, Nikitine (⁴), pour expliquer des expériences de photodichroïsme émit l'hypothèse équivalente d'une anisotropie spécifique des oscillateurs, qui varierait avec la longueur d'onde absorbée.

Dans l'hypothèse du modèle métallique (M. M.) on peut calculer (⁵) les intensités des oscillateurs correspondant aux diverses transitions électroniques. Nous avons étudié (⁶), du point de vue théorique et expérimental, la luminescence et l'absorption de colorants dont la molécule comporte un squelette plan anthracénique : pour ces composés, l'oscillateur spatial de Jablonski (⁷) se réduit à deux composantes rectangulaires Ox et Oy (Ox suivant le grand axe de la molécule) dont les intensités I_x et I_y sont proportionnelles aux carrés des moments de transition $\mathcal{M}_x$ et $\mathcal{M}_y$ calculés à l'aide du modèle métallique. Nos valeurs théoriques de p_0 étaient en bon accord avec nos résultats expérimentaux; l'excitation de la fluorescence étant obtenue par la bande d'absorption dans le visible (1re bande), nous avions confondu l'oscillateur d'émission avec l'oscillateur d'absorption, soit A_1.

Nous avons maintenant calculé les polarisations fondamentales p_0 de la fluorescence pour des longueurs d'onde *théoriques* correspondant aux maxima des bandes ultraviolettes d'absorption (2e, 3e, 4e bandes). A chacune de ces bandes, nous avons associé un oscillateur d'absorption (A_2, A_3, A_4) dont les composantes, toujours suivant Ox et Oy, ont des intensités proportionnelles aux carrés des moments de transition correspondants. En utilisant un monochromateur, nous avons vérifié que la bande de fluorescence de nos colorants n'était pas modifiée quand la longueur d'onde excitatrice

(²) E. LAFFITTE, *Mise au point bibliographique* (*J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 148).

(³) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, **44**, 1944, p. 147.

(⁴) *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 805 et *Thèses*. Paris, 1941.

(⁵) S. NIKITINE, *J. Chim. Phys.*, **47**, 1950, p. 614; EL KOMOSS, *Thèses*, 1952, Université Farouk, Égypte.

(⁶) E. LAFFITTE, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 36.

(⁷) *Z. für Phys.*, **96**, 1935, p. 238 et *Act. Phys. Polonica*, **5**, 1936, p. 271.

passait du visible à l'ultraviolet : quel que soit le niveau électronique de la molécule excitée, l'émission se produit à partir du premier niveau excité, c'est pourquoi nous avons toujours associé le même oscillateur d'émission A_1 aux divers oscillateurs d'absorption A_1, A_2, A_3, A_4.

Voici le résultat de nos calculs de p_0 pour les molécules de fluorescéine (modèle à 10 électrons métalliques) et de rhodamine B (modèle à 12 électrons) :

	Excitation........	1[re] bande.	2[e] bande.	3[e] bande.	4[e] bande.
p_0	Fluorescéine......	0,44	−0,26	−0,27	0,29
	Rhodamine B.....	0,48	−0,31	−0,31	−0,040

Ces valeurs de p_0 laissent donc prévoir un minimum négatif pour une longueur d'onde excitatrice comprise entre les maxima d'absorption des 2[e] et 3[e] bandes. Ce résultat se retrouve pour tous nos colorants dont le modèle métallique comporte 10 ou 12 électrons. Il découle du fait que les 2[e] et 3[e] bandes d'absorption correspondent à des transitions paires ($n \to n+2$) pour lesquelles $I_y \gg I_x$ tandis que pour les transitions impaires ($n \to n+1$, $n \to n+3$) qui caractérisent la 1[re] et la 4[e] bande, on a $I_x \gg I_y$ et I_x du même ordre de grandeur que I_y.

En tenant compte de la position des maxima d'absorption [6], on vérifie que ce minimum théorique correspondrait à une longueur d'onde inférieure à celle du minimum expérimental (3 000 Å). Ce résultat peut s'expliquer ainsi : à cause du recouvrement des bandes d'absorption dans l'ultraviolet, une excitation monochromatique de fréquence supérieure à celle de la bande visible porte la molécule à différents niveaux excités et, par conséquent, chaque bande interviendrait dans l'excitation et dans la valeur expérimentale de p_0, mais avec des poids statistiques différents.

Si l'on tient compte de la part d'arbitraire qui subsiste dans le choix de l'oscillateur et dans la théorie du modèle métallique, on peut estimer que les polarisations fondamentales p_0 de la fluorescence, calculées pour ces excitations théoriques confirment l'allure des courbes expérimentales de dispersion de p_0 et l'existence d'un minimum dans l'ultraviolet pour l'ensemble de nos colorants.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Principe d'une théorie moléculaire de la diffusion Rayleigh dans les cristaux.* Note de M[lle] **Lucienne Taurel**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous nous bornerons à étudier le cas simple de la diffusion Rayleigh par un cristal cubique dont la maille élémentaire ne contient qu'un seul atome.

Nous supposerons qu'une onde électromagnétique plane se propage à travers le cristal, et nous admettrons que sa propagation n'est pas altérée par les ondes

élastiques qui sillonnent le cristal. En un point situé à une distance r de l'origine des coordonnées, le champ électrique macroscopique (valeur moyenne du champ effectif) se propageant dans une direction déterminée par le vecteur unitaire $\vec{n}_0$ est $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 t - \vec{k}_0 . \vec{r})$; $\vec{k}_0 = \vec{n}_0/\lambda_0$ représente le vecteur d'onde incident, ν_0 est la fréquence de l'onde incidente.

Le but que nous nous proposons est le calcul de l'intensité de la lumière diffusée à l'infini dans une direction définie par le vecteur unitaire $\vec{n}_1$. Ceci revient à exprimer le moment induit total $\vec{M}$ dans le cristal éclairé.

Nous admettrons qu'il est possible de décomposer le cristal en éléments de volume dv très petits devant la longueur d'onde et très grands par rapport à la maille; le champ effectif est alors le même en tous les points de cet élément de volume.

On peut exprimer le moment $\overrightarrow{dM}$ induit dans l'élément de volume $\overrightarrow{dv}$, soit en fonction du champ électrique macroscopique $\vec{E}$ et de la susceptibilité k des atomes, soit en fonction du champ électrique effectif, $\vec{E}_{\text{eff}}$ et de la polarisabilité électronique α de l'atome; nous utiliserons cette seconde méthode.

Lorsqu'on suppose les atomes du cristal au repos,

$$\vec{E}_{\text{eff}} = \vec{E}_{0\,\text{eff}} \cos 2\pi(\nu_0 t - \vec{k}_0 . \vec{r}),$$

et le moment induit $\overrightarrow{dM}$ dans l'élément de volume dv est

$$(1) \qquad \overrightarrow{dM} = N_0\, dv\, \alpha_0\, \vec{E}_{\text{eff}},$$

N_0 représente le nombre d'atomes par centimétre cube; α_0 représente la polarisabilité de l'atome au repos.

Pour tenir compte de la position de l'élément de volume par rapport à l'origine des coordonnées, il convient de se placer au temps $t' = t - \vec{n}_1 . \vec{r}/v$, où v représente la vitesse de propagation de la lumière dans le cristal. On a donc finalement

$$\overrightarrow{dM} = N_0\, dv\, \alpha_0\, \vec{E}_{0\,\text{eff}} \cos 2\pi \left[\nu_0 t - \left(\frac{v_0 \vec{n}_1}{v} + \vec{k}_0 \right) \vec{r} \right].$$

Le moment $\vec{M} = \int_{(v)} \overrightarrow{dM}$ s'annule. En absence d'agitation thermique, le cristal ne diffuse pas.

Supposons maintenant qu'une onde élastique plane

$$\overrightarrow{\delta d} = \vec{d} \cos 2\pi (\nu t' - \vec{\chi} . \vec{r} + \varphi), \qquad \text{avec} \quad \vec{\chi} = \frac{\vec{n}}{\lambda}$$

se propage à travers le cristal. La formule (1) reste valable, mais chacun de ses termes est modifié :

1° Les atomes contenus au repos dans l'élément de volume dv occupent un volume $dv(1+\theta)$, θ étant la dilatation produite par l'onde élastique, soit $\theta = 2\pi\vec{\chi}.\vec{d}\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)$. Le nombre d'atomes contenus dans l'élément de volume dv, précédemment égal à $N_0\,dv$, devient

$$N = N_0(1-\theta)\,dv = N_0\left[1 - 2\pi\vec{\chi}.\vec{d}\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)\right]dv.$$

2° La polarisabilité des atomes est modifiée. Nous admettrons qu'elle peut être représentée par l'expression $\alpha_0 + [\alpha]\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)$, $[\alpha]$ étant un tenseur du second ordre dont les termes dépendent des amplitudes des déformations produites par l'onde élastique.

3° On constate que le nouveau champ effectif se décompose en une somme de deux termes, soit

$$\vec{E}_{0\,\text{eff}}\cos 2\pi\left(\nu_0 t' - \vec{k}_0.\vec{r}\right) + \vec{E}_{1\,\text{eff}}\sin 2\pi\left[(\nu_0+\nu)\,t' - \vec{k}_0.\vec{r} + \varphi'\right].$$

Finalement, le moment induit dans le volume dv est égal à

$$\begin{aligned}\overrightarrow{dM} = N_0\,dv&\left[1 - 2\pi\vec{\chi}.\vec{d}\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)\right]\left[\alpha_0 + [\alpha]\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)\right]\\ &\times\left[E_{0\,\text{eff}}\cos 2\pi\left(\nu_0 t' - \vec{k}_0.\vec{r}\right) + E_{1\,\text{eff}}\sin 2\pi\left[(\nu_0+\nu)\,t' - \left(\vec{k}_0.\vec{r} + \varphi'\right)\right]\right].\end{aligned}$$

En négligeant les termes du second ordre par rapport aux déformations, il s'écrit :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{dM} = N_0\,dv&\left[\alpha_0 + \left([\alpha] - 2\pi\vec{\chi}.\vec{d}\alpha_0\right)\sin 2\pi\left(\nu t' - \vec{\chi}.\vec{r} + \varphi\right)\right]\\ &\times\left[\vec{E}_{0\,\text{eff}}\cos 2\pi\left(\nu_0 t' - \vec{k}_0.\vec{r}\right) + \vec{E}_{1\,\text{eff}}\sin 2\pi\,(\nu_0+\nu)\,t' - \left(\vec{k}_0.\vec{r} + \varphi'\right)\right].\end{aligned}$$

On voit ainsi apparaître des fréquences de diffusion ν_0 et $\nu_0 + \nu = \nu_1$.

Lorsqu'on intègre dans tout le cristal, les termes de fréquence ν_0 disparaissent.

La condition pour que les termes de fréquence ν_1 subsistent est que le coefficient de r s'annule, ce qui se produit lorsque la condition bien connue $\vec{\chi} + \vec{n}_0/\lambda_0 = \vec{n}_1/\lambda_1$, avec $\lambda_1 = v/(\nu_0+\nu)$ est satisfaite.

Le moment induit résultant est la somme de trois termes faisant respectivement intervenir la fluctuation de densité, la variation de polarisabilité, et la variation du champ interne produite par l'onde acoustique responsable de la diffusion.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Fonction potentielle de vibration de la molécule* C_2F_4. Note de MM. **André Monfils** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un travail récent (1), nous avions achevé de déterminer l'assignement des fréquences aux modes normaux de vibration plans de la molécule de tétrafluoroéthylène, qui appartient au groupe de symétrie V_h. Toutefois, les résultats concernant la fonction potentielle de vibration, qui font l'objet de cette Note, nous ont permis d'éliminer 1100 cm^{-1} comme haute fréquence B_{1g}, et d'y substituer 1340 cm^{-1}, en accord avec Nielsen, Claassen et Smith (2). L'introduction de cette dernière fréquence entraîne, en effet, des forces de liaison beaucoup plus acceptables physiquement. En définitive, l'attribution adoptée se résume comme suit :

A_g	397	779	1872
B_{1g}	1340	551	–
B_{3u}	1186	558	–
B_{2u}	1337	250	–

La fonction potentielle la plus générale relative au modèle actuel a été introduite par Manneback et Verleysen (3) dans leur étude de C_2H_4, et elle fut appliquée par Duchesne (4), sous une forme restreinte, à propos de C_2Cl_4. Nous ferons usage ici de l'expression admise par ce dernier auteur. Elle contient les termes de valence-déformation et six couplages :

$$2U = 2U_\nu + 2U_c,$$

$$2U_\nu = F\,\Delta L^2 + f\sum_i^4 \Delta l_i^2 + \gamma l^2(\Delta\alpha_{12}^2 + \Delta\alpha_{34}^2) + \Gamma l^2(\Delta\beta_{12}^2 + \Delta\beta_{34}^2),$$

$$2U_c = 2f'(\Delta l_1\,\Delta l_2 + \Delta l_3\,\Delta l_4) + 2\Gamma' l^2\,\Delta\beta_{12}\,\Delta\beta_{34} + 2g_1 l[\Delta\alpha_{12}(\Delta l_1 + \Delta l_2) + \Delta\alpha_{34}(\Delta l_3 + \Delta l_4)]$$
$$+ 2g_3 l[\Delta\beta_{12}(\Delta l_1 - \Delta l_2) + \Delta\beta_{34}(\Delta l_3 - \Delta l_4)] + 2f_c\,\Delta L\sum_i^4 \Delta l_i + 2\gamma_c l\,\Delta L\sum_i^2 \Delta\alpha_i.$$

L et l_i correspondent respectivement aux distances interatomiques CC et CF, à l'équilibre. α_{12} et α_{34} désignent les angles FCF, tandis que $\Delta\beta_{12}$ et $\Delta\beta_{34}$ sont les angles que forment, avec la direction CC déformée, les bissectrices de α_{12} et α_{34}. Pour les dimensions de la molécule, nous avons utilisé les valeurs ci-après (2), (5) : L(CC) = 1,31 A, l(CF) = 1,32 A, α(FCF) = 110°.

(1) A. Monfils et J. Duchesne, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1415.

(2) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 812.

(3) *Ann. Soc. Sc. Bruxelles*, 56, 1936, p. 349; M. de Hemptinne et C. Manneback, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 9, 1939, p. 286.

(4) *Physica*, La Haye, 9, 1942, p. 249; *Mém. Soc. Roy. Sc.*, Liége, 1, 1943, p. 429.

(5) I. L. Karle et J. Karle, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 963.

En raison de l'excès des inconnues par rapport au nombre d'équations aux fréquences ([4]), nous avons déterminé, par une méthode graphique, les domaines de solutions réelles. Au tableau, nous reproduisons les limites obtenues pour chacune des constantes de force et de couplage, exprimées en 10^5 dynes/cm, en tenant compte des exigences physiques du problème. Dans les troisième et sixième colonnes figurent, en outre, une série de valeurs cohérentes que nous avons finalement adoptées comme les plus probables.

Constantes de force.			Couplages.		
F.......	$12 < F < 13$	12,3	f'.......	$-0,06 < f' < 0,23$	+0,20
f........	$6,84 < f < 7,13$	7,10	Γ'.......	$-0,10$	$-0,10$
γ........	$0,90 < \gamma < 0,97$	0,91	g_1.......	$0,062 < g_1 < 0,128$	+0,12
Γ........	1,00	1,00	g_3.......	$-0,3$	$-0,3$
			f_c.......	$0,66 < f_c < 1,9$	+0,68
			γ_c.......	$-0,7 < \gamma_c < -0,02$	$-0,50$

La force de liaison CC, qui est au moins égale à 12, est nettement plus élevée que celle de l'éthylène ($9,3.10^5$ dynes/cm) ([3]). On peut montrer que cette anomalie s'interprète de manière satisfaisante en admettant pour l'orbitale σ du carbone, intervenant dans la liaison CC, un caractère quasi *sp*. Cette condition est d'ailleurs compatible avec un angle FCF de 110°. Il est à noter que la distance interatomique CC dans C_2Cl_4, à savoir 1,30 A ([6]), est pratiquement égale à celle qui caractérise C_2F_4. Cette analogie suggère que la force de liaison CC soit voisine de 12 pour C_2Cl_4. Nous avons effectivement vérifié qu'il est possible d'y faire correspondre, pour les couplages, un ensemble de valeurs acceptables.

La force de liaison CF est également élevée par rapport à d'autres molécules. Ainsi, dans CH_3F, elle est égale à 5,6 ([7]) et dans CF_3H, elle atteint seulement 6,2 ([8]). Le renforcement dans C_2F_4 s'explique par une délocalisation électronique dans l'atome de fluor qui engendre une orbitale de liaison de type *sp* ne comprenant qu'une faible proportion de l'état *s*. Ce phénomène a été discuté ailleurs par l'un de nous ([9]).

En ce qui concerne les couplages, dont nous ne pouvons songer à examiner ici l'interprétation détaillée, deux remarques s'imposent :

1° La théorie de l'hybridation du carbone ([10]) permet de prédire dans

---

([6]) I. L. Karle et J. Karle, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 63.

([7]) J. W. Linnett, *Quat. Rev. Chem. Soc.*, 1, 1947, p. 73.

([8]) C. E. Decker, A. G. Meister et F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 784.

([9]) J. Duchesne, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 26, 1952, p. 1

([10]) C. A. Coulson, J. Duchesne et C. Manneback, *Vol. comm. V. Henri*, Desoer, Liége, 1948, p. 33; C. A. Coulson, *ibid.*, p. 15.

chaque cas, sauf pour Γ', un signe en accord avec nos résultats. Ceci confirme donc le rôle appréciable joué par ce facteur.

2° Γ' est indépendant de l'état d'hybridation des atomes de carbone, et exprime uniquement les interactions entre atomes non liés chlore-chlore et carbone-chlore.

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par les chaînes moléculaires.* Note de M. **Henri Benoit**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les formules de Cabannes relatives à la dépolarisation de la lumière diffusée par des molécules anisotropes peuvent se généraliser aux molécules en chaîne, à condition qu'elles soient petites devant la longueur d'onde de la lumière utilisée. L'anisotropie de ces molécules se calcule directement en fonction de l'anisotropie du monomère et de la statistique de la chaîne

Considérons une molécule formée de N éléments que nous supposerons identiques et assimilables à des molécules de Langevin. Nous appellerons α et β leurs polarisabilités principales et $\delta_0 = (\alpha - \beta)/(\alpha + 2\beta)$ leur anisotropie.

Nous cherchons à calculer la dépolarisation de la lumière diffusée par une telle molécule. Pour cela nous utilisons un système de coordonnées rectangulaires $(O, x, y, z,)$ choisi de façon que Ox soit dans la direction de la lumière incidente et Oz vertical et nous caractérisons l'orientation de l'élément i de la molécule par les cosinus directeurs de l'axe de son ellipsoïde des polarisabilités soient λ_i, μ_i, ν_i. En supposant que les dimensions des molécules envisagées restent toujours petites devant la longueur d'onde de la lumière employée, et en utilisant la méthode de Cabannes ([1]), on peut montrer que, pour une direction d'observation quelconque dans le plan horizontal, les deux composantes classiques V_v et V_h sont données, à un facteur près, par les expressions

$$V_v = \left\langle \sum_{ij} [\alpha\nu_i^2 + \beta(\lambda_i^2 + \mu_i^2)][\alpha\nu^2 + \beta(\lambda_j^2 + \mu_j^2)] \right\rangle,$$

$$V_h = \left\langle \sum_{ij} (\alpha - \beta)^2 \mu_i \nu_i \mu_j \nu_j \right\rangle.$$

La sommation doit être effectuée sur tous les couples d'éléments et le signe $\langle \quad \rangle$ indique qu'il faut prendre la moyenne de ces expressions sur toutes les orientations et toutes les configurations possibles. Ces moyennes se calculent aisément et l'on trouve

$$V_v = 1 + \frac{4}{5} \frac{\delta_0^2}{N^2} \sum_{ij} \frac{3\langle a_{ij}^2 \rangle - 1}{2},$$

$$V_h = \frac{3}{5} \frac{\delta_0^2}{N^2} \sum_{ij} \frac{3\langle a_{ij}^2 \rangle - 1}{2}.$$

([1]) *La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1929.

Dans ces expressions, $\langle a_{ij}^2 \rangle$ représente la valeur moyenne du carré du cosinus de l'angle entre les axes des ellipsoïdes des polarisabilités relatifs aux éléments i et j. Ces formules montrent que la chaîne considérée peut-être caractérisée, tout comme une particule rigide, par une anisotropie δ donnée par la formule

$$\delta^2 = \frac{\delta_0^2}{N^2} \sum_{ij} \frac{3\langle a_{ij}^2 \rangle - 1}{2}$$

et que l'état de dépolarisation de la lumière diffusée sera donné par les formules de Cabannes dans lesquelles il suffit d'introduire cette valeur.

Si les orientations des chaînons sont indépendantes, on retrouve le résultat classique de Peterlin et Stuart ([2]) $\delta^2 = \delta_0^2/N$, et si la chaîne est entièrement rigide et étendue $\delta = \delta_0$ ([3]).

Il paraît intéressant d'appliquer cette formule aux chaînes réelles. Pour cela, nous prendrons pour modèle les chaînes du type aliphatique sans interactions à longue distance entre les chaînons. Cette fois δ_0 sera l'anisotropie du chaînon engagé dans la chaîne, et nous supposerons que sa valeur est indépendante de la probabilité de présence des autres chaînons de la chaîne.

1° Si les rotations autour des liaisons C—C sont libres, on peut montrer que

$$\frac{3\langle a_{ij}^2 \rangle - 1}{2} = \frac{3\cos^2\varphi - 1}{2} \cdot \frac{3\cos^2\psi - 1}{2} \left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right]^{|j-i|-1} \quad \text{si} \quad j \neq i.$$

Dans cette expression, θ est le supplément de l'angle de valence, φ et ψ sont les angles que fait l'axe de l'ellipsoïde des polarisabilités relatif à l'élément i avec la direction du chaînon i et du chaînon $(i+1)$. On en déduit

$$\delta^2 = \frac{\delta_0^2}{N} \left\{ 1 + \frac{1}{2}(3\cos^2\varphi - 1)(3\cos^2\psi - 1) \frac{N(1-p) - 1 + p^N}{N(1-p)^2} \right\}.$$

en posant $p = (3\cos^2\theta - 1)/2$. En particulier, si l'axe de l'ellipsoïde des polarisabilités est dirigé suivant la direction du chaînon, c'est-à-dire si $\varphi = 0$ et $\psi = \theta$, on a

$$\delta^2 = \frac{\delta_0^2}{N} \left\{ N\frac{1+p}{1-p} - 2p\frac{1-p^N}{(1-p)^2} \right\}.$$

2° Si les rotations des segments sur le cône de valence sont limitées, soit par interactions, soit par empêchements stériques, le calcul de $\langle a_{ij}^2 \rangle$ devient plus compliqué. Le procédé est analogue à celui employé par Debye et Bueche ([4]) pour le calcul des moments dipolaires et nous ne donnerons le résultat que dans le cas où l'axe de l'ellipsoïde des polarisabilités est parallèle à la direction

([2]) *J. Pol. Sc.*, 5, 1950, p. 543.
([3]) H. Horn, H. Benoit et G. Oster, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 530.
([4]) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 589.

du chaînon. En appelant u l'angle des plans définis par les vecteurs (l_i, l_{i-1}) et (l_{i-1}, l_{i-2}), où l est la direction de la liaison C — C, en admettant que $\langle \sin u \rangle = 0$ et en posant $\langle \cos u \rangle = q$ et $\langle \cos 2u \rangle = r$, on obtient, pour un nombre infini de chaînons

$$\delta^2 = \frac{\delta_0^2}{N} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{3(p+r)(1-q) + 2(q-r)(1+2p)}{(1-p)(1-r)} \right\}.$$

Remarquons enfin que, lorsque les molécules ne sont plus petites devant la longueur d'onde de la lumière utilisée, les résultats obtenus ne sont valables que si l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé tend vers zéro, car alors la taille des molécules n'entre plus en ligne de compte ([5]).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Limite supérieure de la vie moyenne de l'état excité* 11,7 keV du $^{56}Ba_{77}^{133}$. Note (*) de M. **Michel Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La faible valeur de l'énergie d'excitation de 11,7 keV du nuclide Ba_{77}^{133} conduit à envisager une vie moyenne relativement longue par rapport aux transitions M_1 similaires. Les mesures en coïncidences retardées effectuées donnent une limite supérieure de 2.10^{-8} sec pour la vie moyenne du niveau envisagé.

R. D. Hill et al. ([1]) ont proposé le schéma suivant pour la désintégration du $^*Ba^{133}$ (*fig.* 1).

La source étudiée de $^*Ba^{133}$ (39 h) a été obtenue par séparation chimique du Ba à partir de chlorure de césium irradié en deutons au cyclotron du Collège de France ($E_{moy} = 7$ MeV). Le coefficient de conversion L + M du rayonnement γ de 11,7 keV estimé à 130 par les auteurs cités, a semblé trop élevé pour l'utilisation du rayonnement non converti.

On a donc détecté ce rayonnement par l'intermédiaire des électrons de conversion correspondants. A cet effet, un échantillon cylindrique de 4 mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre a été taillé dans un monocristal d'anthracène. Ce cylindre a été clivé en son milieu suivant une section droite et la source évaporée à partir de CO_3Ba sur une des faces de clivage. Le cylindre reconstitué a été collé au baume du Canada au centre de la photocathode d'un photomultiplicateur type 5819. Cette disposition a été adoptée pour recueillir dans l'anthracène la plus grande partie de l'énergie de la transition.

En se plaçant franchement dans la région du bruit de fond du photo-

---

([5]) W. Lothar, *Helvet. Chim. Acta*, 21, 1938, p. 953.

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) R. D. Hill, G. Scharff-Goldhaber, M. Mac Keown, *Phys. Rev.*, 84, n° 2, 1951, p. 382-383.

multiplicateur, on peut alors détecter efficacement les photons de scintillation provenant de cette transition. Ceci a d'ailleurs été vérifié à l'aide de la raie de 6 keV donnée pour Fe^{55}.

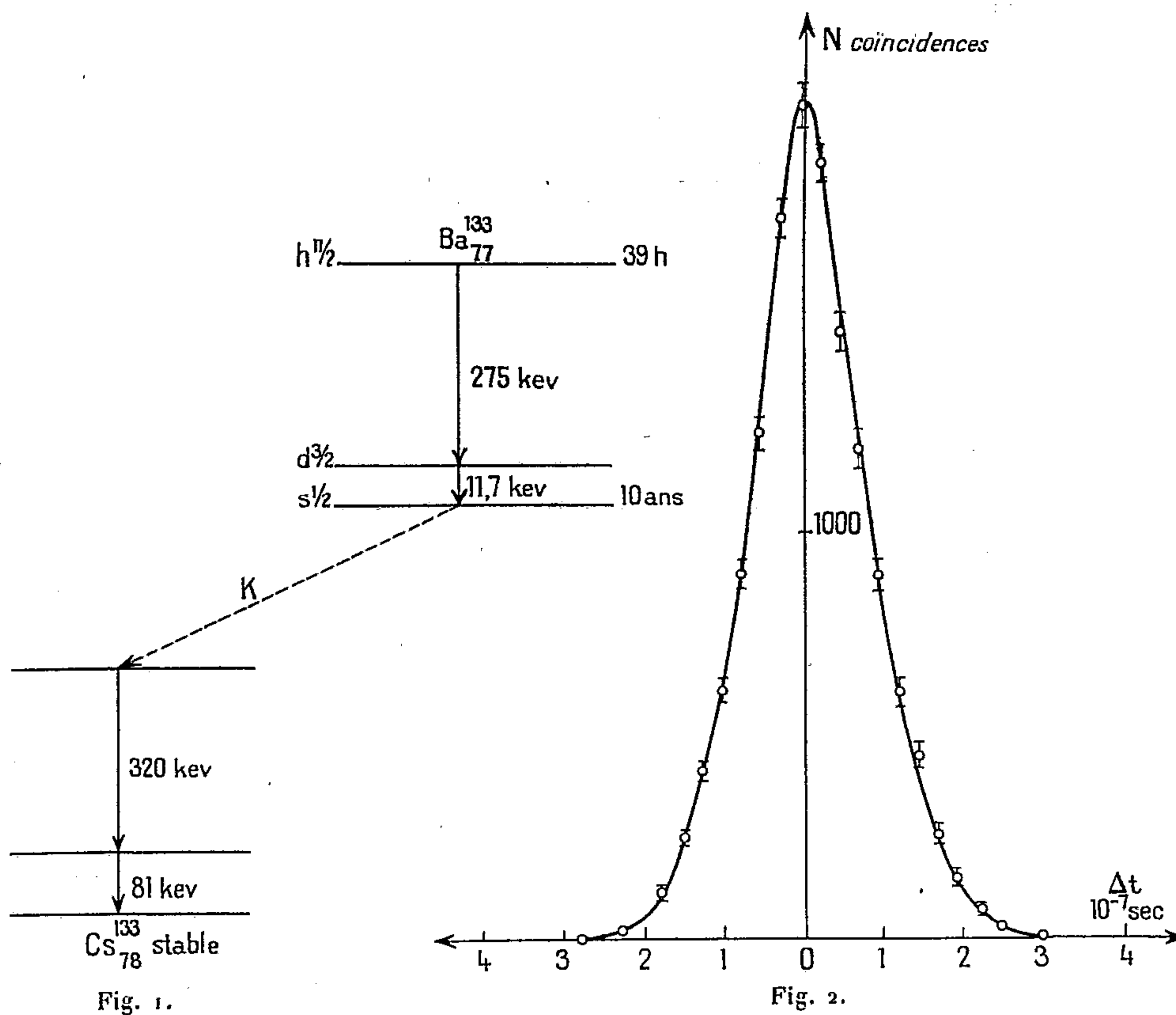


Fig. 1. Fig. 2.

Pour éviter les coïncidences parasites dues aux électrons Auger associés aux électrons de conversion interne du rayonnement de 275 keV, cette dernière transition a été détectée par les scintillations produites dans un cylindre de polystyrène + tétraphénylbutadiène de 4 cm de diamètre et de 4 cm d'épaisseur accolé à un deuxième photomultiplicateur. Les impulsions de ce dernier tube étant discriminées en amplitude de façon à éliminer le rayonnement Kα du baryum.

Les coïncidences entre les deux compteurs ont été étudiées à l'aide d'un sélecteur de coïncidences de pouvoir de résolution 3.10^{-8} s permettant l'introduction d'un retard variable de 0 à 1 μs sur chaque canal.

L'on obtient alors la courbe de coïncidences différées ci-jointe (*fig.* 2).

Malgré un élargissement dû au temps de montée total des amplificateurs utilisés, la symétrie de la courbe et la position de son sommet permettent de donner une limite supérieure de 2.10^{-8} s à la vie moyenne de l'état excité étudié.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Correction apportée à la relation théorique période-énergie en émission α par la présence du cortège électronique.* Note de Mme **Pierrette Benoist-Gueutal**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On montre comment on peut tenir compte de la présence du cortège électronique en émission α en introduisant simplement dans les expressions théoriques usuelles $\lambda(E)$, l'énergie $E = E_\alpha + E_R + 65,3(Z+2)^{7/5}$ eV, où E_α est l'énergie cinétique observée de la particule α, E_R l'énergie cinétique de l'atome recul, et Z le nombre de charge du noyau final (1).

La théorie de la radioactivité α étudie la probabilité d'émission α en fonction de l'énergie cinétique observée E_α de la particule α. Si l'on veut, dans le cadre des théories existantes, tenir compte de la présence du cortège électronique on doit étudier un état propre d'énergie $\mathcal{E}$ du système total formé par les électrons atomiques et la particule α en interaction. Dans le système du centre de gravité, l'hamiltonien de ce système est très peu différent de

$$(1) \qquad \mathcal{H}(\vec{x}_\alpha, \vec{x}_i) = H_\alpha(\vec{x}_\alpha) + H_e(\vec{x}_i) - \sum_i \frac{2e^2}{r_{i\alpha}},$$

où $H_\alpha(\vec{x}_\alpha)$ décrit la particule α de masse réduite, et $H_e(\vec{x}_i)$ les électrons du cortège, dans le champ du noyau final de charge $-Ze$.

Quand la particule α est loin de l'atome on peut mesurer séparément son énergie cinétique E'_α dans le système barycentrique ($E'_\alpha = E_\alpha + E_R$) et l'énergie ε de liaison des électrons atomiques qui est l'une des valeurs propres de l'opérateur $H_e(\vec{x}_i)$ et l'on a

$$(2) \qquad \mathcal{E} = E'_\alpha + \varepsilon.$$

Il a été montré (2) que la particule α avait une certaine probabilité d'ioniser l'atome final par collision avec les électrons mais que cette probabilité était très faible pour les électrons intérieurs et que les électrons arrachés avaient une énergie cinétique moyenne de l'ordre de leur énergie de liaison dans l'atome initial. Si l'on suppose que, dans l'état initial, les électrons atomiques sont dans l'état fondamental, d'énergie de liaison ε_0, de l'atome neutre de numéro atomique $Z+2$, on ne commettra donc pas une erreur appréciable en admettant que ε est égale à l'énergie de liaison des électrons de l'atome neutre de numéro atomique Z dans l'état fondamental.

On peut alors obtenir une fonction propre approchée de $\mathcal{H}(\vec{x}_\alpha, \vec{x}_i)$ de la façon suivante : si l'on calcule la valeur moyenne du terme d'interaction entre

(1) La correction proposée ici a été faite par F. Asaro et coll.; *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 277, et 88, 1952, p. 828, qui n'en ont pas publié la justification théorique.

(2) A. Migdal, *J. Phys. Theo. et Exp.*, U. R. S. S., 4, 1941, p. 449.

la particule α et les électrons dans un état propre de l'opérateur $H_\alpha(\vec{x}_\alpha) + H_e(\vec{x}_i)$ représenté par le produit $\psi_{E'_\alpha}(\vec{x}_\alpha)\,\varphi_\varepsilon(\vec{x}_i)$ on constate que cette quantité, pour l'ensemble des valeurs E'_α des émissions α connues, ne dépend pratiquement pas de la valeur de E'_α et qu'elle est très peu différente de la quantité obtenue en supposant la particule α enfermée dans le noyau, et égale ([3]) à $-\Delta E = -65{,}3\,(Z+2)^{7/5}$ eV.

On peut donc remplacer dans (1) le terme d'interaction par $-\Delta E$ et l'on obtient alors une fonction propre approchée de $\mathcal{H}$ sous forme d'un produit $\psi_{E'_\alpha+\Delta E}(\vec{x}_\alpha)\,\varphi_\varepsilon(\vec{x}_i)$.

On calculera donc la probabilité d'émission α, compte tenu du cortège électronique, par les méthodes habituelles, avec la fonction $\psi_{E'_\alpha+\Delta E}$ au lieu de $\psi_{E'_\alpha}$ utilisée lorsqu'on néglige la présence des électrons atomiques, et l'on obtient l'expression usuelle $\lambda(E)$ où $E = E'_\alpha + \Delta E = E_\alpha + E_R + \Delta E$.

A la précision des approximations faites la quantité ΔE est égale à $\varepsilon - \varepsilon_0$ ([4]).

On serait conduit au même résultat en remplaçant dans (1) le terme d'interaction par le champ moyen créé par les électrons du cortège au point $\vec{x}_\alpha$, c'est-à-dire en ajoutant au potentiel dans lequel se meut la particule α émise par un noyau nu, le potentiel de Thomas-Fermi créé par les électrons atomiques. Il apparaît ainsi que les deux corrections proposées par G. Ambrosino et H. Piatier ([5]) ne sont pas indépendantes et qu'une seule doit être faite.

L'équation de conservation de l'énergie pour le système total,

$$W_0 + \varepsilon_0 = m_\alpha c^2 + E_\alpha + E_R + \varepsilon$$

conduit à la relation

$$E_\alpha + E_R + \Delta E = W_0 - m_\alpha c^2, \tag{3}$$

où W_0 est la différence d'énergie entre le noyau émetteur et le noyau final. La probabilité d'émission α en présence du cortège électronique est donc égale à la probabilité d'émission α par le noyau nu qui cède l'énergie W_0 et tout se passe comme si la particule α cédait, en traversant l'atome, la quantité ΔE nécessaire à la dilatation du cortège électronique due au changement de charge du noyau de $-(Z+2)e$ à $-Ze$. C'est le résultat auquel on arrive par une image classique obtenue en considérant la particule α comme ponctuelle ([6]), image acceptable étant données les courtes longueurs d'onde associées aux particules α et valable également pour les électrons β d'énergie $>\sim 10\,\Delta E$, mais qui conduit à des conclusions erronées pour la forme des spectres β aux bases énergies ([7]).

([3]) W. C. Dickinson, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 563.

([4]) L. L. Foldy, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 397.

([5]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 400.

([6]) L. Goldstein, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 235.

([7]) P. Benoist-Gueutal, *Physica* (à paraître).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Méthode de comptage permettant la mesure du facteur de multiplication dans une pile.* Note de M. **Victor Raievski**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure de la population des neutrons de la pile sous critique permet de comparer entre elles, les variations du facteur de multiplication provoquées par la variation de divers paramètres.

Relation entre le facteur de multiplication et le niveau d'eau lourde :

Dans une théorie à un groupe ([1]), le facteur de multiplication k pour un milieu de dimensions finies est donné par la relation

$$k = \frac{k_\infty}{(1 + L^2 \mathcal{K}^2)}$$

où k_∞ est le facteur de multiplication en milieu infini, L une longueur caractéristique du milieu, $\mathcal{K}$ le laplacien géométrique, dont l'expression pour une pile cylindrique de hauteur h et de rayon r est

$$\mathcal{K}^2 = \left(\frac{2,405}{r}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{h}\right)^2.$$

On appelle dimensions critiques les valeurs h_c et r_c pour lesquelles $k = 1$. On en déduit la relation entre k et h,

$$k - 1 = K\frac{(h^2 - h_c^2)}{h^2} \qquad \text{avec} \quad K = \frac{k_\infty - 1}{k_\infty}\left[\left(\frac{1}{\frac{2,405}{\pi}\frac{h_c}{r_c}}\right)^2\right].$$

Si la pile est munie d'un réflecteur, le coefficient K doit être exprimé en fonction des dimensions critiques (H_c, R_c) de la pile nue équivalente.

Relation entre la densité des neutrons et le facteur de multiplication. — On sait ([1]) que la population des neutrons d'une pile subcritique est égale au nombre de neutrons produits par les sources pendant un temps égal à leur vie moyenne dans le milieu et multiplié par le facteur $1/(1-k)$. On en déduit la relation entre le taux de comptage d'un détecteur convenablement placé et le facteur de multiplication : $C = A/(1-k)$ où A est une constante de la pile. On en déduit la relation

$$\frac{h^2}{C} = \frac{k}{A}(h^2 - h_c^2). \qquad (1)$$

L'expérience a confirmé cette relation dans un domaine s'étendant à 20 cm de part et d'autre de h_c. Nous pouvons alors comparer l'effet sur le facteur de

([1]) H. Soodak, E. C. Campbell, *Elementary Pile Theory* (John Wiley et Sons, Inc, New York, 1950).

multiplication d'un paramètre donné à celui d'une quantité d'eau Δh. Pour fixer le langage nous choisissons comme paramètre, la position d'une plaque de réglage. Deux procédés sont alors utilisables.

1. *Comparaison des taux de comptage au niveau h_c.* — On trace la droite A [formule (1)] correspondant à la pile non perturbée. Le niveau étant h_c on mesure le taux de comptage c_i quand la plaque de réglage est enfoncée. On obtient par la relation (1) la hauteur h_i pour laquelle on a le même taux de comptage.

La plaque est donc équivalente à la hauteur $\Delta h = -(h_i - h_c)$ en dessous du niveau h_c.

2. *Comparaison des niveaux critiques.* — La plaque de réglage étant enfoncée, on trace la droite B correspondante. Soit h_{ic} le niveau critique ainsi trouvé. La plaque de réglage est alors équivalente à la hauteur $\Delta h' = h_{ic} - h_c$ considérée comme prise au-dessus de h_c, ou au-dessous de h_{ic}, ce qu'on peut écrire :

$$k - 1 = K(h_c)\frac{h_{ic}^2 - h_c^2}{h_{ic}^2} = K(h_{ic})\frac{|h_c^2 - h_{ic}^2|}{h_c^2}$$

d'où on déduit :

$$\frac{K(h_{ic})}{K(h_c)} = \frac{h_c^2}{h_{ic}^2}. \tag{2}$$

La comparaison des pentes des droites A et B permet également de déterminer le rapport 2. On trouve en général des valeurs plus faibles; les écarts sont inférieurs à 3 % et n'excèdent pas la précision des mesures.

Cherchons la quantité d'eau $\Delta h''$ en dessous du niveau h_c équivalente à la quantité $\Delta h'$ en dessous du niveau h_{ic} au point de vue du facteur de multiplication.

En utilisant les relations (1) et (2) on obtient :

$$\Delta h'' = \Delta h'\left[1 - 3\frac{\Delta h'}{h_c} + 9\left(\frac{\Delta h'}{h_c}\right)^2 + \ldots\right]. \tag{3}$$

Les mesures de Δh et de $\Delta h'$ ont en général conduit à : $\Delta h = \Delta h''$ ce qui montre que l'effet sur le facteur de multiplication des paramètres étudiés (position des plaques de réglage et des barres de sécurité, pression du gaz de refroidissement) dépend peu du niveau auquel on se place.

Comparaison directe des effets de deux paramètres. — Connaissant la valeur en eau Δh d'une plaque de réglage, on peut en déduire la valeur en eau x des barres de sécurité.

h_c étant le niveau critique de la pile non perturbée et h le niveau réel, on compare le taux de comptage C quand les barres de sécurité sont enfoncées, au taux de comptage C′ quand on enfonce en outre la plaque de réglage.

On a alors

$$\frac{C}{C'} = \frac{x + \Delta h - (h - h_c)}{x - (h - h_c)},$$

d'où l'on déduit

$$x = h - h_c + \Delta h \frac{C'}{C - C'}.$$

Valeur absolue du facteur de multiplication. — On déduit les dimensions critiques H_c, R_c de la pile nue équivalente, des mesures de densité faites dans le milieu multiplicateur. La valeur de k est calculée par ailleurs ([2]). La précision sur $K(h_c)$ ainsi calculée est estimée à 7 %. Les valeurs de K pour les autres niveaux se calculent à partir de la relation (2).

Comparaison de la méthode décrite à la méthode cinétique ([3]). — L'écart entre les valeurs de $k - 1$ obtenues par ces deux méthodes n'excède pas 10 % dans le cas le plus défavorable. Cet écart est inférieur à la précision avec laquelle l'une des deux méthodes donne la valeur absolue de $k - 1$ ([4]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Processus de dépolarisation dans les cellules électrochimiques au bioxyde de manganèse.* Note de M. **Jean Brenet**, Mme **Anne-Marie Moussard** et M. **Alfred Grund**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suivant la variété cristalline de bioxyde dépolarisant, on évolue au cours de la dépolarisation soit vers $Mn_2O_3—H_2O$, soit vers un oxyde ayant un réseau très proche de Mn_3O_4. On envisage encore l'influence de la texture lacunaire des cristaux pour interpréter ces phénomènes.

Nous avons donné récemment ([1]) les premiers résultats d'une étude sur la dépolarisation dans les cellules électrochimiques classiques $Zn/NH_4Cl/$ bioxyde de manganèse. Nous avions examiné alors le comportement de certaines variétés de bioxydes : pyrolusite ou MnO_2-β et bioxyde activé issu de la pyrolusite qui est constitué pour l'essentiel de la variété α ou cryptomélane ainsi que des quantités plus faibles de la variété MnO_2-γ. Dans l'un et l'autre cas, on observe l'apparition progressive sur les diagrammes X des raies du composé MnOOH ou manganite étudiée par Buerger et Garrido ([2]). Nous avons utilisé ensuite des bioxydes actifs obtenus par oxydation anodique. Ces bioxydes appartiennent à la variété MnO_2-γ qui a fait l'objet de nombreux travaux, mais qui nous

([2]) Service de physique mathématique du C. E. A.

([3]) H. L. Anderson, E. Fermi, A. Wattenberg, G. Weil and W. Zinn, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 16.

([4]) B. Jacrot, F. Netter, V. Raievski, *J. Phys.* (à paraître).

([1]) J. Brenet et A. Moussard, *Symposium sur les réactions à l'état solide*, Goeteborg, juin 1952 (sous presse).

([2]) Buerger, *Zeits f. Kristall.*, 95 A, 1936, p. 163; Garrido, *Bull. Soc. Fr. Minéral.*, 58, 1935, p. 224.

paraît de plus en plus être simplement identique à la variété naturelle nommée Ramsdellite dont l'état de cristallisation serait alors très défectueux. Ce point de vue nous a d'ailleurs été confirmé encore récemment (3) par l'un de nous en étudiant l'évolution de la structure d'une ramsdellite naturelle bien cristallisée, au cours d'un traitement souvent appliqué à la pyrolusite et destiné à accroître l'activité catalytique et dépolarisante.

Dans le cas de la dépolarisation par MnO_2-γ, la structure évolue d'une façon tout à fait différente que dans le cas de la pyrolusite ou de son dérivé activé.

Nous avons pu grâce aux diagrammes X enregistrer les résultats suivants :

a. La structure γ ne varie pas progressivement au cours de la décharge de la cellule, mais il y a apparition brusque après une décharge déjà très poussée d'une structure pratiquement comparable à celle de Mn_3O_4. Il est possible donc que nous soyons en présence soit de Mn_3O_4, soit de Mn_2O_3-γ observé par divers auteurs. Dans le régime de décharge que nous avons employé, la transformation de structure n'a été enregistrée qu'après un débit de 12 à 1300 Cb/g de MnO_2 initial.

b. Dans le cas des décharges correspondantes à des débits inférieurs à 1100-1200 Cb, la structure du dépolarisant est identique à celle qu'il avait avant décharge.

c. Même dans le cas de décharges correspondant théoriquement à la transformation totale de MnO_2-γ en Mn_3O_4 et à plus forte raison en Mn_2O_3-γ nous avons encore sur les diagrammes-X du mélange dépolarisant des anneaux de MnO_2-γ.

Ces résultats montrent encore qu'il y a toujours opposition apparente entre les quantités d'électricité effectivement débitées et celles calculées en considérant une dépolarisation par réduction de MnO_2 à un oxyde inférieur.

Les deux faits tout à fait nouveaux à notre connaissance sont donc les suivants :

La réduction de MnO_2 vers un oxyde inférieur de manganèse diffère d'une part quant à la nature de cet oxyde et, d'autre part, quant au mécanisme de la transformation de cet oxyde suivant la variété de MnO_2 utilisée au départ comme dépolarisant.

L'interprétation que l'on peut envisager de ces observations peut être basée encore sur l'état plus ou moins lacunaire, déjà envisagé par l'un de nous (4), des diverses variétés de MnO_2. L'état plus particulièrement lacunaire de MnO_2-γ permet de penser en effet que la capture des ions polarisants par les lacunes de MnO_2-γ peut ne pas affecter très rapidement

(3) J. Brenet, Étude privée non publiée.

(4) J. Brenet et N. Busquère, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1767.

la stabilité du réseau cristallin. Il n'y aura effondrement brutal du réseau initial, avec alors réorganisation brusque, que si le nombre des ions polarisants est assez élevé. On tendra alors vers le réseau ayant l'énergie réticulaire minimum compatible avec le nombre des ions polarisants capturés dans les lacunes de MnO_2-γ.

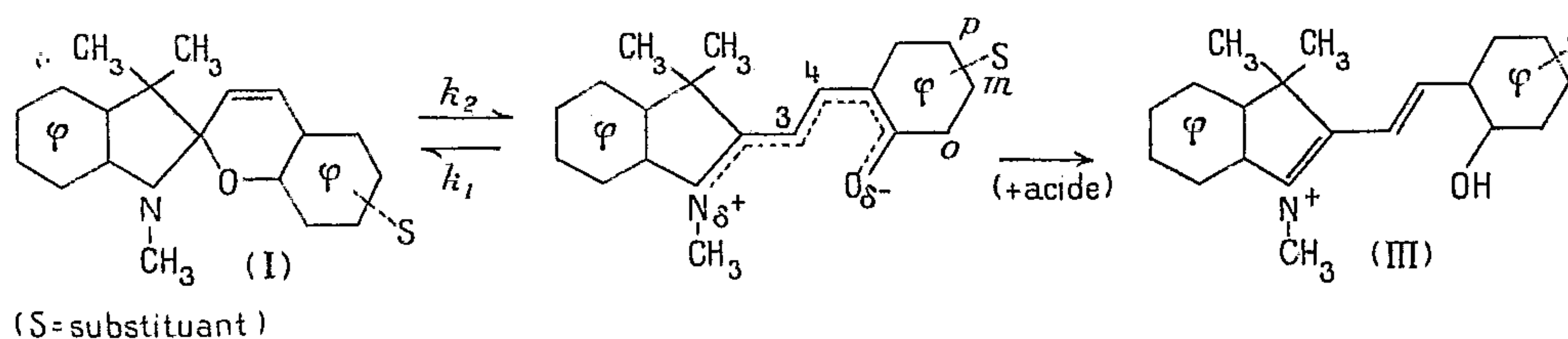
On peut enfin envisager un bilan d'énergie entre l'énergie débitée par la cellule, l'énergie des réactions chimiques mises en jeu et l'énergie réticulaire des réseaux cristallins des composés de manganèse mis en jeu. Cette dernière énergie permet de relier l'état lacunaire avec l'activité et même la stabilité des bioxydes de manganèse dépolarisants.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la double phototropie de certains spiranes.* Note (*) de Mlle **Odile Chaudé** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une solution de spirane où une forme incolore et une forme colorée coexistent en équilibre, les radiations ultraviolettes absorbées accentuent la coloration. Réciproquement on constate que les radiations visibles absorbées provoquent le passage à la forme incolore. Etude de l'influence de la température et des effets de structure. Possibilités d'applications cinétiques.

E. Fischer et Y. Hirshberg (1) ont signalé que divers composés spiraniques se colorent lorsqu'ils sont irradiés à basse température. Ils ont émis l'hypothèse que la lumière provoque, en faveur de la forme colorée, un déplacement de l'équilibre entre une forme « spiranique » incolore (I) et une forme « ouverte » colorée (II), équilibre admis par divers auteurs pour interpréter les propriétés particulières de ces composés (thermochromie).

Pour certains de ces spiranes, en particulier pour des dérivés du type



nous avons pu mesurer les coefficients des vitesses d'isomérisation, k_1 et k_2, en utilisant le passage de ces composés à l'état de cations (III) ou la réaction en sens contraire. (Ces résultats feront l'objet d'un travail d'ensemble.) Nous avions observé sur ces composés l'effet inverse de celui

(*) Séance du 9 février 1953.

(1) *J. Chem. Soc. London*, 1952, p. 4522.

que viennent de signaler E. Fischer et Y. Hirshberg, c'est-à-dire une décoloration photochimique des solutions. La contradiction n'est qu'apparente : en étudiant d'une façon plus précise l'action de la lumière sur des solutions de ces composés (les solutions initiales étant en équilibre à l'obscurité), nous avons pu distinguer plusieurs modes d'action de la lumière :

1° *La lumière visible*, absorbée par la forme colorée (II), *décolore* les solutions; les radiations de longueur d'onde correspondant au maximum de la bande visible sont les plus actives. La vitesse de retour à la coloration d'équilibre est la vitesse de passage de (I) à (II), compte tenu de la réaction inverse. Cette vitesse est mesurable par spectrophotométrie, le faible éclairement nécessaire à la mesure n'ayant pas d'effet photochimique appréciable.

2° *L'ultraviolet*, absorbé par la forme spiranique (I), *colore* ces mêmes solutions. La vitesse de retour est dans ce cas la vitesse de passage de (II) à (I).

3° En milieu acide, les radiations correspondant à la première bande visible de (III) décolorent les solutions. La vitesse de retour est égale à la vitesse d'action directe des acides sur des solutions de spirane.

Ces phénomènes se produisent pour tous les dérivés étudiés, mais à des températures très diverses. Pour des composés « lents », c'est-à-dire ayant des coefficients de vitesse petits, l'action photochimique se produit à la température ordinaire. Au contraire pour des dérivés « rapides », comme c'est le cas pour les dérivés étudiés par E. Fischer et Y. Hirshberg, l'action de la lumière n'est sensible qu'à basse température. On peut expliquer ces faits en admettant que, pour un éclairement suffisant, la vitesse d'action propre de la lumière est toujours relativement grande, quels que soient la température, la concentration, les divers substituants possibles du spirane : le degré de transformation dépendra alors essentiellement de la vitesse de « retour », c'est-à-dire des coefficients de vitesse k_1 et k_2. Nous avons effectivement observé que, pour un éclairement donné, à une température fixe, le degré de transformation au bout d'un temps donné variait en sens inverse de la vitesse commandant le retour à l'équilibre initial.

L'étude du spectre d'absorption des solutions « colorées » ou « décolorées » et la comparaison avec le spectre d'absorption de chacune des formes considérées isolément en l'absence d'irradiation confirment l'existence des transformations suivantes :

(I) $h\nu_{\text{I}}$ (1er état excité) $\rightarrow$ (II),

(II) $h\nu_{\text{II}}$ (1er état excité) $\rightarrow$ (I),

(III) $h\nu_{\text{III}}$ (1er état excité) $\rightarrow$ (I).

Dans le cas d'isomères *cis-trans* également phototropes (²), Mulliken (³) a montré que le passage d'une configuration à l'autre par rotation autour de la liaison centrale était beaucoup plus difficile dans l'état fondamental qu'il ne l'est dans l'état excité. Dans ce dernier cas, la liaison centrale est en effet beaucoup plus « simple ». On peut attribuer à la forme (II) du spirane la structure *trans* par rapport à la liaison 3-4; la forme (I) ne diffère d'une structure *cis* que par l'existence d'une liaison entre l'oxygène et le carbone central. Après un apport énergétique considérable résultant de l'excitation électronique, la répartition de l'énergie entre les divers degrés de liberté de (I) peut conduire à une rupture de la liaison C—O avec réarrangement spatial analogue à l'isomérisation *cis* → *trans*. Dans (II) [ou dans (III), avec départ simultané d'un ion H^+], le même processus est également susceptible d'entraîner un réarrangement spatial avec rapprochement entre le carbone et l'oxygène. On conçoit donc que le passage d'une forme à l'autre puisse se réaliser facilement dans les états excités. Il y a lieu d'espérer que l'étude précise du rendement quantique et du spectre de fluorescence, ainsi que les calculs de répartition électronique dans les divers états, permettront d'éclaircir plus à fond ce phénomène.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Vieillissement des précipités d'hydroxyde de nickel au contact des eaux-mères.* Note (*) de Mlle **Odette Bagno**, présentée par M. Marcel Delépine.

W. Feitknecht (¹) a montré que les précipités formés par addition de soude à une solution de chlorure de nickel de concentration supérieure à 0,5 N, contiennent des chlorures basiques. En utilisant des solutions de Cl_2Ni de concentration plus faible (0,2 N), nous avons constaté que le précipité recueilli immédiatement présente, aux rayons X, le diagramme de l'hydroxyde de nickel extrêmement divisé. Abandonné dans ses eaux-mères, l'hydroxyde vieillit plus rapidement qu'à l'état de suspension dans l'eau distillée (²). Rappelons que ce vieillissement se traduit par la crois-

(²) La notion de phototropie peut être étendue à tous les changements réversibles produits par action des radiations sur des composés absorbant dans une partie ou une autre du spectre. C'est le cas aussi bien pour les changements d'absorption des spiranes que pour ceux des dérivés du triphénylméthane, et pour la photoisomérisation des dérivés *cis-trans*.

(³) *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 751.

(*) Séance du 9 février 1953.

(¹) *Helv. Chim. Acta*, 22, 1939, p. 1433.

(²) J. Longuet-Escard et O. Bagno, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1205; O. Bagno, J. Longuet-Escard et A. Mathieu-Sicaud, 232, 1951, p. 1350.

sance des cristallites, comme le montrent les diagrammes de rayons X.

La présente Note est consacrée à l'étude de l'évolution des eaux-mères en cours de vieillissement, en fonction de la quantité de soude ajoutée

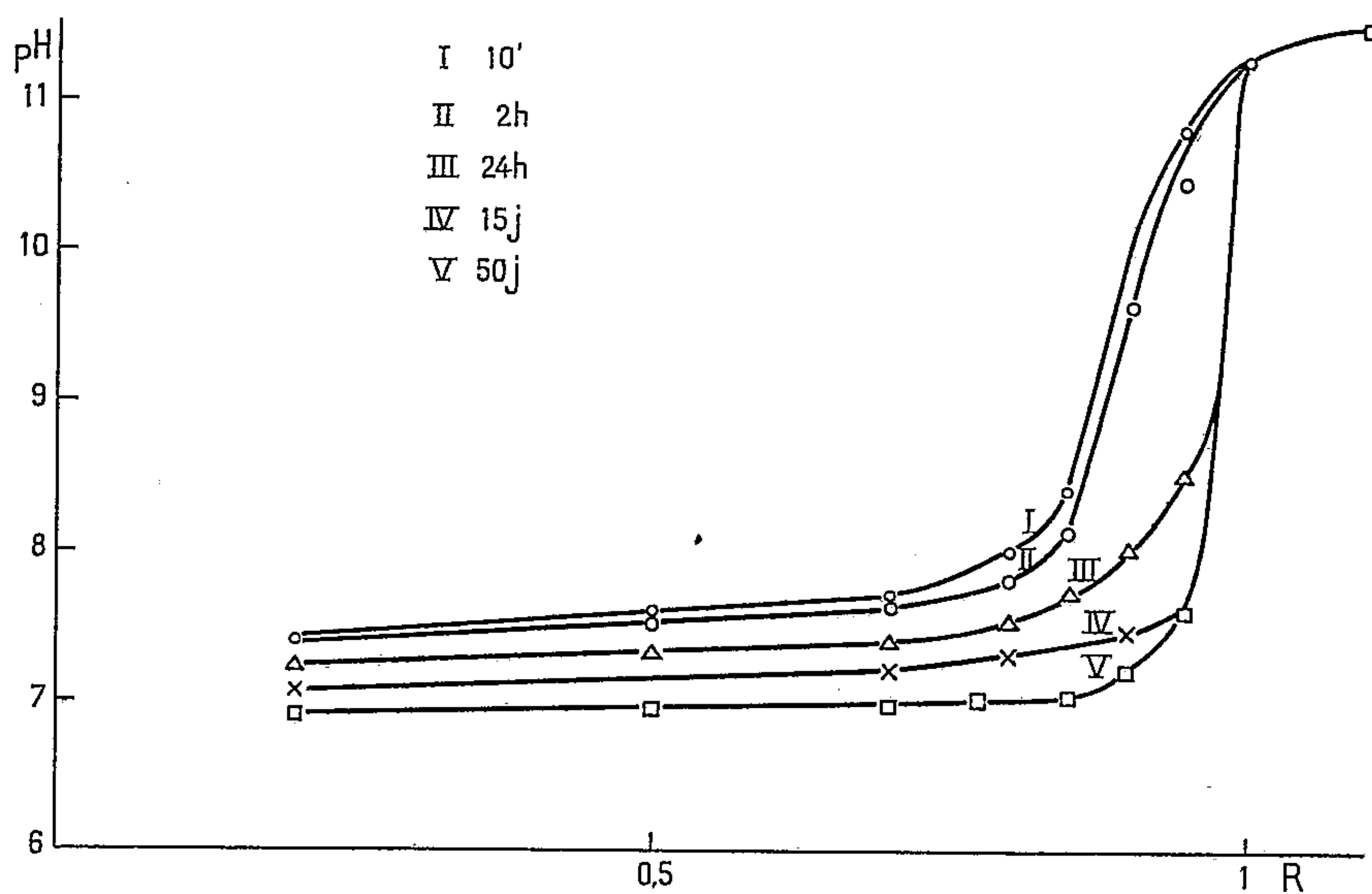


Fig. 1.

Évolution du pH. — La figure 1 donne les courbes de pH en fonction des quantités de OHNa 2 N ajoutées à une solution de Cl_2Ni 0,2 N; en abscisses, sont portés les rapports R du nombre d'équivalents de OHNa ajoutés à 1 équivalent de Cl_2Ni. La courbe supérieure obtenue aussitôt après la précipitation est en accord avec les résultats de Britton [3]. Cette courbe s'abaisse avec le temps pour se stabiliser après 50 jours de vieillissement. La forme et l'évolution des courbes montrent que la réaction de précipitation n'est pas immédiate : des quantités très faibles de OHNa libre persistent après la précipitation, puis disparaissent en cours de vieillissement; cette disparition peut être attribuée à la fixation lente d'ions OH^- par les particules positives du précipité.

Composition des eaux-mères. — La teneur en ions Na^+ ne varie pas; par contre, le vieillissement s'accompagne d'une augmentation de la concentration en ions Ni^{++} et en ions Cl^- : l'accroissement de Cl^- représentant l'équivalent de l'accroissement de Ni^{++}. Donc, ici encore, on voit que la précipitation n'est pas instantanée : il y a d'abord entraînement dans le précipité, puis libération lente de Cl_2Ni pendant le vieillissement.

Composition du précipité. — Cette composition peut être déterminée à

---

(3) *Hydrogen ions*, New-York, 1929, p. 254.

partir du bilan complet des ions contenus dans les eaux-mères. Ceci revient à admettre que la composition de la solution d'imbibition est la même que celle de la solution surnageante, supposition qui a des chances d'être

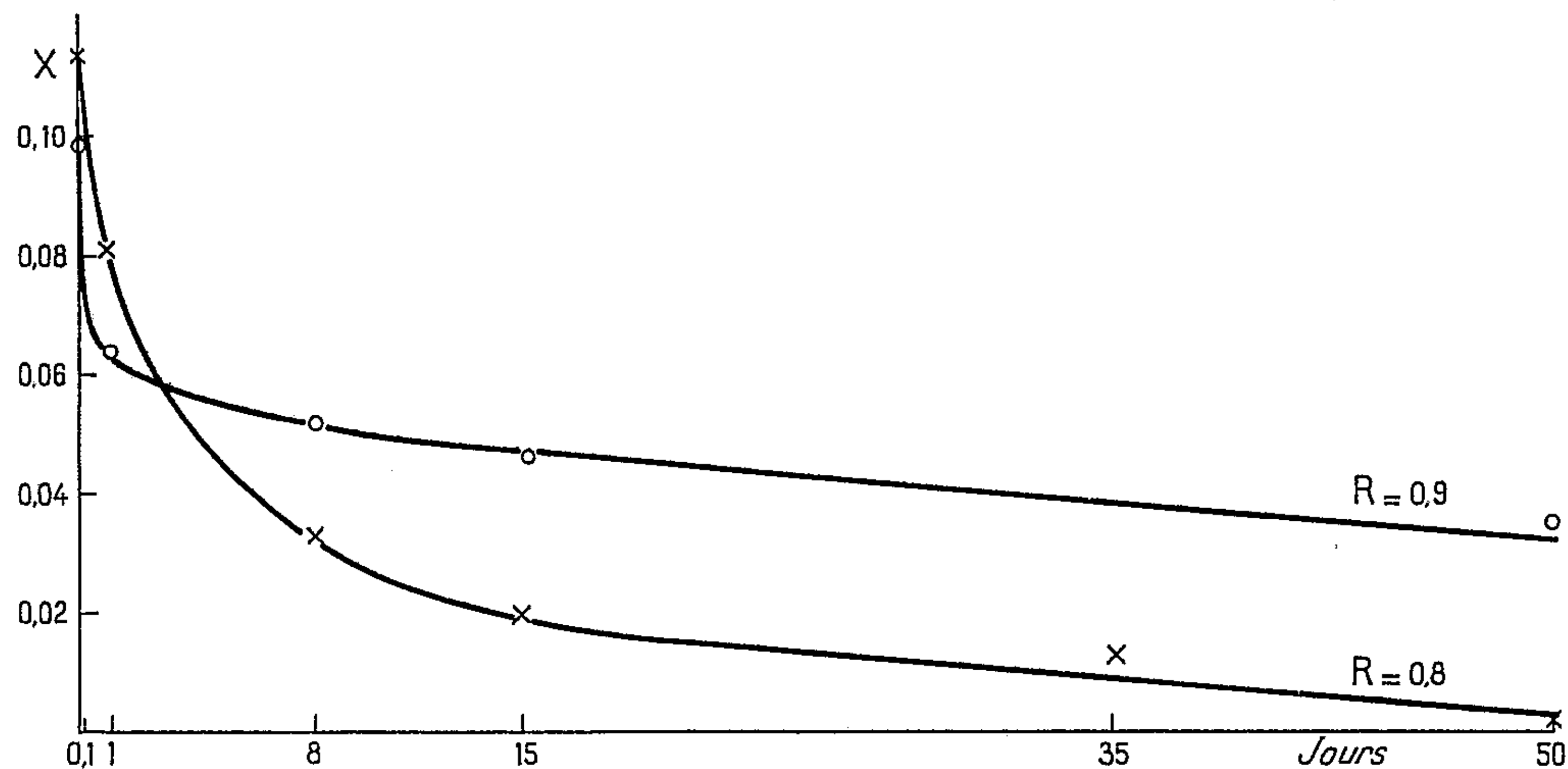


Fig. 2.

valable puisque les précipités ne sont pas gélifiés. La composition du précipité peut être définie par la formule (1 — x) [$(OH)_2Ni$] x [Cl_2Ni]; la figure 2 donne les variations de x pour R = 0,8 et R = 0,9. On voit que la valeur initiale et la vitesse moyenne de décroissance de x sont d'autant plus faibles que R est plus grand. On observe aussi l'effet suivant : pour une valeur de R donnée, il existe un parallélisme frappant entre la vitesse de décroissance de x et la vitesse de croissance de l'épaisseur des petites particules cristallines plates. Ces épaisseurs sont indiquées par les diagrammes de rayons X.

On peut donc conclure que l'excès de Cl_2Ni se fixe à l'état adsorbé sur les faces de base des particules cristallines. On peut rappeler, d'autre part, que la croissance des cristallites se fait par leur empilement sur les mêmes faces ([2]). Ainsi, les résultats exposés suggèrent le mécanisme suivant de croissance cristalline, dans le domaine de $R < 1$: le Cl_2Ni adsorbé forme une double couche ionique responsable de l'accolement des particules. Au stade suivant, la double couche emprisonnée passe en solution, ce qui permet la soudure définitive de deux particules.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Attaque d'halloysites par des solutions chlorhydriques aqueuses.* Note de MM. **Henry Brusset** et **Mohammed Makki**, présentée par M. Paul Pascal.

La métahalloysite de Djebel el Debar (Algérie) après purification par sédimentation à partir d'une suspension alcaline a été attaquée par des solutions

d'acide chlorhydrique de concentrations variables. Les autres facteurs influençant cette attaque, agitation, température (105° C), durée de l'opération (4 h), ont été maintenus constants. Les normalités des solutions acides utilisées sont N, 3N, 5N, 7N, 10N; nous désignerons les produits de la réaction par les symboles : HN, H.3N, ...

Ces produits de réaction ont été étudiés par les diverses méthodes suivantes :

A. Examen au microscope électronique. — Les dispersions ont été faites dans une solution ammoniacale à pH 9 par agitation de quelques heures. A l'examen électronique, ils se présentent sous forme de batonnets plus ou moins enroulés. La métahalloysite possède des particules de tailles très variables, allant de 3 μ à des dimensions à peine décelables.

L'activation par l'acide N ne semble pas modifier l'aspect extérieur des bâtonnets, tandis que, avec les autres produits, on assiste à une sorte de dégradation et de destruction; cet effet est maximum avec H.5 N et H.7 N.

H.10 N est formé de bâtonnets moins dégradés et mieux conservés.

B. Étude thermopondérale. — Ce minéral, qui contient des traces négligeables de cations parasites, a la composition chimique $2\,SiO_2$, Al_2O_3, $2\,H_2O$. Les deux molécules d'eau dans les différents schémas structuraux sont sous forme d'ions (OH) [1] formant la charpente de sa structure fellitique. L'analyse thermique de pesée continue et à chauffage très lent dans l'appareil de Chevenard doit donc permettre de déterminer quantitativement l'eau de constitution et d'en déduire le taux de la phase à structure fellitique conservée après attaque acide et que nous appellerons phase A; la phase B étant le produit de destruction des feuillets et $b = 1 - a$, son taux dans le solide.

100 g du minéral (H) contiennent 13,24 g d'eau; Δp(HN) = variation de poids de minéral HN — Δp(H) = variation de poids de minéral H. [Δp(HN) et Δp(H) sont mesurées à partir de 100 g de substance; $a = [\Delta p(HN)]/[\Delta p(H)]$.

Voici les résultats obtenus pour les différents échantillons activés.

	H.	H.1N.	H.3N.	H.5N.	H.7N.	H.10N.
a..............	1	0,953	0,627	0,300	0,143	0,505
b..............	0	0,047	0,373	0,700	0,857	0,495

L'acide N détruit une quantité très faible de feuillets et le taux de la phase B augmente rapidement avec la concentration d'acide pour diminuer ensuite quand la concentration de l'acide dépasse 7N. Ces résultats concordent avec les renseignements donnés par le microscope électronique.

C. Examen aux rayons X. — 1° *Méthode de Debye-Scherrer*. — Le diagramme du minéral H de départ présente une distance réticulaire principale (d001)

---

(1) *On the structure of montmorillonite and halloysite* (*Z. Kristallographie*, 1940, p. 417).

de 7,28 Å valeur caractéristique de la métahalloysite. La comparaison des radiogrammes des échantillons HN, H.3N, H.5N, H.7N, H.10N, nous permet de remarquer :

a. Un affaiblissement progressif de la réflexion (001). On a même une disparition totale pour les échantillons H.5N et H.7N; les raies des ordres supérieurs conservent leurs intensités relatives mais deviennent plus faibles et plus diffuses. L'intensité de l'ensemble diminue avec la concentration du bain.

b. L'apparition et le renforcement d'un halo de diffusion de SiO_2 dont le centre se place vers 3,66 Å lorsque la normalité du bain d'attaque augmente.

c. L'existence des raies caractéristiques de la métahalloysite avec une faible intensité dans l'échantillon H.10N.

2° Le minéral halloysite diffuse fortement les rayons X aux petits angles, ce qui correspond à un état de très fine division; la caractéristique de la diffusion $\log I = f(\varepsilon^2)$ possède une partie rectiligne qui permet d'évaluer le rayon de giration moyen de particules diffusantes : $R = 48$ Å. I est l'intensité diffusée sous l'angle ε.

L'attaque chlorhydrique modifie cette caractéristique et R est sensiblement diminué et varie peu autour d'une valeur moyenne de 39 Å. La modification de la diffusion correspond à une augmentation de la porosité.

D. Mesure de surface par la méthode de B. E. T. — La détermination de la surface spécifique de ce minéral activé est faite par la méthode de B. E. T., basée sur la formation d'une couche monomoléculaire d'azote à la température de l'azote liquide. L'attaque acide produit une augmentation très importante de la surface spécifique qui passe du simple au double dès l'action de l'acide N. La surface maximum est atteinte pour les échantillons H.5N et H.7N, elle est moins grande pour H.10N.

On a les résultats suivants :

Échantillon..........	N.	N.1N.	H.3N.	H.5N.	H.7N.	H.10N.
$S(m^2/g)$............	68	140	230	252	240	200

S, surface spécifique en mètres carrés par gramme de substance déshydratée.

Nous avons étudié une autre halloysite métropolitaine des Eyzies (Dordogne) qui se présente au microscope électronique sous forme de bâtonnets plus ouverts de celle de Djebel-el-Debar et dont les particules sont moins allongées.

La surface spécifique est identique à la précédente : 67 m^2/g et l'échantillon diffuse les rayons X sous faibles angles. La caractéristique de la diffusion donne par sa partie rectiligne un rayon de giration $R = 51$ Å.

Les méthodes physicochimiques employées dans notre travail montrent une analogie remarquable entre ces deux échantillons de même type mais d'origine différente.

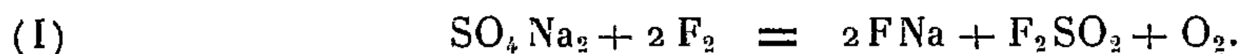
CHIMIE MINÉRALE. — *Action du fluor sur les sulfate, sulfite et thiosulfate de sodium.* Note de MM. **Marius Picon** et **Louis Domange**, présentée par M. Paul Lebeau.

SO_4Na_2 donne, très lentement à partir de 100°, FNa, F_2SO_2 et O_2. Le sulfite fournit d'abord SO_4Na_2 puis les corps précédents. $S_2O_3Na_2$ réagit sans incandescence à — 40°. On obtient S puis F_6S. Du sulfite formé transitoirement, on aboutit finalement à la production de F_6S — FNa — SO_4Na_2 — F_2SO_2 — O_2 et aussi à F_2SO.

L'étude de ces trois sels de sodium doit logiquement se faire simultanément car les deux derniers composés conduisent à une réaction intermédiaire fournissant du sulfate.

Nous avons utilisé des sels anhydres et du fluor ne contenant comme impureté que quelques millièmes d'oxyde de fluor.

L'action sur le sulfate s'effectue suivant l'équation



(I) $$SO_4Na_2 + 2F_2 = 2FNa + F_2SO_2 + O_2.$$

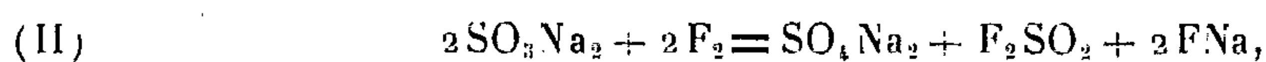
A la température de 100°, la transformation est très lente; elle n'atteint que 2 % du sel en 40 minutes. Elle est de 20 % à 200° et de près de 40 % à 300°. On caractérise l'oxygène dans les gaz non condensés par l'air liquide. Dans les produits condensables, on trouve le fluor en excès et, après élimination de ce dernier, le fluorure de sulfuryle. Nous avons identifié ce gaz par son point d'ébullition, son absorption par la potasse, ses teneurs en S et F_2.

L'analyse du fluorure est faite par la méthode à la silice de Travers. Pour le sulfate, dosé en sulfate de baryum, on effectue la précipitation en présence de ClH et d'acide borique. Le fluorure est transformé en complexe et ne donne pas de précipité. Les résultats obtenus sont les mêmes si l'on titre le mélange de sels, soit directement, soit après une hydrolyse en milieu chlorhydrique à l'ébullition dans un vase d'argent. On peut ainsi conclure à l'absence de fluosulfonate FSO_3Na dont le fluor n'est pas titré directement par la silice.

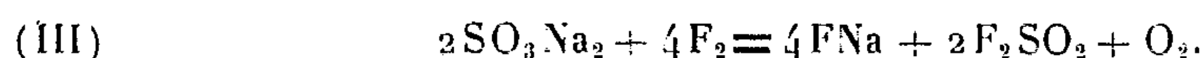
Avec le sulfite, on n'obtient que de très petites quantités de fluorure, soit à 0°, soit à 15°. A 100° la vitesse de réaction est appréciable, mais on observe que la transformation est difficilement complète, car le fluor ne déplace qu'avec difficulté le fluorure de sulfuryle formé, gaz très dense. Nous avons dû, pour réaliser un milieu gazeux assez homogène, employer une chambre de réaction plate en cuivre rouge de 5 mm de hauteur, 20 de largeur et 150 de longueur. Le sulfite est placé dans deux nacelles de platine très plates ayant chacune 70 mm de longueur. On fait agir un excès notable de fluor. La durée du passage est égale au double du temps qui correspond à l'apparition d'un excès de fluor à la sortie de l'appareil.

A 200°, la transformation est complète dans la première nacelle et à 96 % dans la seconde. On ne peut caractériser la présence de fluosulfonate.

Les réactions suivantes se produisent.



$$(II) \qquad 2SO_3Na_2 + 2F_2 = SO_4Na_2 + F_2SO_2 + 2FNa,$$



$$(III) \qquad 2SO_3Na_2 + 4F_2 = 4FNa + 2F_2SO_2 + O_2.$$

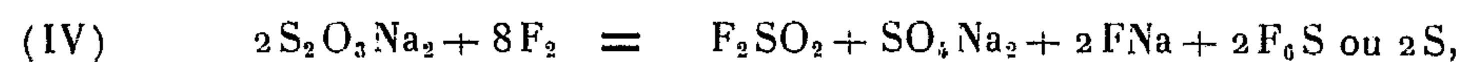
L'équation (I), observée pour le sulfate de sodium, montre que la réaction (II) est une étape intermédiaire pour la relation (III). Expérimentalement, on le constate aussi. Ainsi, la seconde nacelle, transformée à 96 %, correspond uniquement à l'obtention de sulfate suivant l'équation (II). Dans la première nacelle, l'excès de fluor a entraîné la destruction du sulfate pour les deux tiers d'après la réaction (III). Ces proportions ont été déterminées par les quantités retrouvées pour SO_4Na_2, FNa et SO_2F_2. L'oxygène a aussi été caractérisé. On ne peut déceler FSO_3Na, F_6S ou F_2SO.

A 100°, avec le même excès de fluor, le contenu de la première nacelle a réagi pour 92 %, soit 9/10 d'après l'équation (II) et 1/10 pour la relation (III).

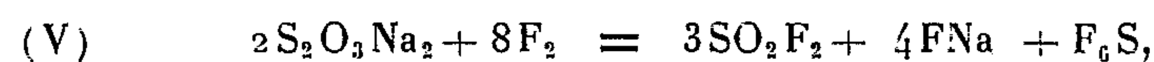
L'action sur le thiosulfate est plus complexe. Elle se produit à une température nettement plus basse. Elle commence à —80°, et à +15°, elle s'accompagne d'incandescence. Nous avons choisi pour nos essais —40° afin d'avoir une vitesse de réaction convenable. On constate, en effet, qu'aussitôt qu'un excès de fluor est décelé à la sortie de l'appareil, la totalité des produits contenus dans les deux nacelles est totalement transformée et de la même façon.

Si la quantité de fluor est insuffisante (soit $4F_2$ pour $S_2O_3Na_2$) on décèle très nettement la présence de soufre libre (3 % dans certains essais); mais celui-ci disparaît si l'on porte la proportion de fluor à $5F_2$. Cette observation montre que la première transformation du thiosulfate consiste à enlever à l'état libre, l'un des deux atomes de soufre qui fournit ultérieurement F_6S et aussi F_2SO car des réactions ultérieures produisent de l'oxygène libre. SO_3Na_2 formé transitoirement disparaît complètement suivant les relations (I) et (III). On ne peut déceler la formation de fluosulfonate.

Les relations suivantes se produisent :



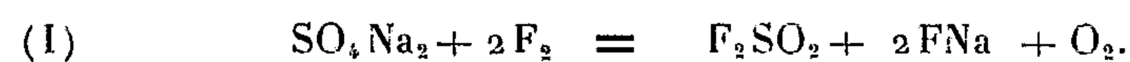
$$(IV) \qquad 2S_2O_3Na_2 + 8F_2 = F_2SO_2 + SO_4Na_2 + 2FNa + 2F_6S \text{ ou } 2S,$$



$$(V) \qquad 2S_2O_3Na_2 + 8F_2 = 3SO_2F_2 + 4FNa + F_6S,$$



$$(VI) \qquad 2S_2O_3Na_2 + 6F_2 = 2SO_2F_2 + 2F_2SO + 4FNa,$$



$$(I) \qquad SO_4Na_2 + 2F_2 = F_2SO_2 + 2FNa + O_2.$$

Lorsqu'on n'utilise pas un excès de fluor et qu'on emploie environ $5F_2$ pour une molécule de thiosulfate, l'équation (IV) se produit suivant une proportion voisine de 50 %, facile à calculer car c'est la seule réaction qui fournit du sulfate. D'autre part, l'existence de O_2 dans les gaz produits indique qu'une partie du sulfate préalablement formé a été détruit suivant la relation (I). Environ 7 % du thiosulfate a ainsi réagi. Les transformations (V) et (VI) se

réalisent aussi car la proportion de F_6S dans les gaz condensables est nettement inférieure à celle de F_2SO_2. (Il faut toutefois remarquer qu'une faible proportion de soufre reste non transformée en F_6S lorsqu'il n'y a pas d'excès de fluor.) Le volume gazeux total correspond à environ 38 l/mol de thiosulfate avec 30 % de F_6S, 62 % de F_2SO_2 et 8 % de F_2SO. Les processus (V) et (VI) se réalisent respectivement pour 13 et 30 % [1].

La complexité de l'action du fluor sur le thiosulfate est mise en évidence par l'obtention simultanée de composés aussi différents que $S — F_6S — F_2SO$ et O_2.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la tension de vapeur du fluorure de sulfuryle. Séparation d'avec l'hexafluorure de soufre et le fluorure de thionyle.* Note de M. **Jean Neudörffer**, présentée par M. Paul Lebeau.

Cette étude a eu pour but de réaliser la séparation des constituants d'un mélange gazeux obtenu lors de la fluoration du thiosulfate de sodium, contenant de l'hexafluorure de soufre, du fluorure de sulfuryle et du fluorure de thionyle.

La courbe de tension de vapeur de l'hexafluorure de soufre a déjà été établie pour les faibles pressions [1]. Celle du fluorure de thionyle a été fournie par Booth et Mericola [2]. Pour le fluorure de sulfuryle, Moissan et Lebeau [3], ont indiqué quelques constantes physiques, mais sans fournir la courbe de tension de vapeur.

Par action d'une lessive alcaline, l'hexafluorure de soufre reste inattaqué, mais le fluorure de sulfuryle et le fluorure de thionyle sont absorbés tous deux et ne peuvent être dosés par ce réactif.

Nous avons obtenu le fluorure de sulfuryle par fluoration du sulfite de sodium à 300° et nous avons éliminé les fractions de tête par plusieurs extractions successives à — 145°. Le composé ainsi préparé a été soumis à l'analyse par la méthode que nous avons précédemment décrite [4] : fluor %, 36,88 et 37,81 (théorie 37,25); soufre %, 31,69 et 30,90 (théorie 31,37). D'autre part, nous avons observé pour le point de fusion — 135°7 et pour el point d'ébullition — 55°2, valeurs très voisines des nombres indiqués par Yost et Russel [5] : respectivement — 136°7 et — 55°4.

---

(1) Pour l'isolement de F_2SO_2, F_6S et F_2SO, nous avons utilisé l'extraction des deux premiers gaz dans le vide à — 145°, suivant les constantes indiquées dans la publication de M. Neudörffer, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 706.

(1) J. Neudörffer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2102.
(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 640.
(3) *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 377.
(4) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 750.
(5) *Systematic Inorg. Chem.*, p. 307.

La détermination de la courbe de tension de vapeur a été faite à l'aide de notre cryostat automatique permettant de maintenir la température de l'échantillon constante à $\pm 0°,1$. Pour chaque température, nous avons effectué trois séries de mesures en laissant la pression s'équilibrer d'abord spontanément, puis en effectuant une légère compression et enfin une légère détente. Après avoir mesuré la tension de vapeur entre $-160°$ et $-80°$, sur la totalité de l'échantillon, nous en avons extrait un tiers à $-145°$. Les mesures, reprises sur le résidu, ont donné les mêmes nombres. Le tableau suivant mentionne quelques-unes des valeurs observées :

Température centigrade.....	−155°,4	−150°,4	−144°,2	−135°,4	−128°
Tension de vapeur (mm de mercure)................	0,10	0,20	0,60	1,50	3,20
Température centigrade.....	−120°	−105°,7	−95°,8	−95°,4	−82°,6
Tension de vapeur (mm de mercure)................	7,05	28,9	64,55	69,05	179

Ces résultats sont convenablement traduits, pour toute pression inférieure à une atmosphère, par la relation linéaire :

$$\log p(\text{mm}) = 7,593 - \frac{1023}{T},$$

T représente la température absolue.

Si l'on compare les courbes correspondant aux trois composés envisagés précédemment, on constate que celles de F_6S et de F_2SO_2 ne sont décalées que de 5° au maximum pour les faibles pressions, ce qui empêche tout fractionnement par la méthode de Lebeau et Damiens, même en utilisant un cryostat automatique. Par contre il est possible de séparer, par extraction dans le vide à $-145°$, l'un ou l'autre de ces deux composés, ou leur mélange, du fluorure de thionyle, dont la tension de vapeur est négligeable à cette température.

D'autre part, l'analyse du mélange extrait à $-145°$ ne contenant que de l'hexafluorure de soufre et du fluorure de sulfuryle peut-être effectuée par dosages du soufre et du fluor. Les résultats sont d'ailleurs confirmés par l'action d'une lessive alcaline sur le mélange : seul le fluorure de sulfuryle est absorbable; le volume restant correspond donc à l'hexafluorure de soufre. Nous avons trouvé, par exemple, pour un tel mélange : F_2SO_2, par analyse, 89,8 %, par absorption, 90 % ; F_6S, par analyse, 10,2 %, par absorption 10 %.

En résumé, la courbe de tension de vapeur du fluorure de sulfuryle a été déterminée et elle montre la possibilité d'effectuer la séparation, et par suite l'analyse quantitative, d'un mélange contenant de l'hexafluorure de soufre, du fluorure de sulfuryle et du fluorure de thionyle.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la stabilité de quelques complexes cobaltiques du type hexammine.* Note de Mlle **Jeanne Brigando**, présentée par M. Paul Pascal.

Il est difficile d'introduire des monoamines dans la sphère de coordination des complexes du type cobaltihexammine. Ces bases se comportent, alors, différemment de l'ammoniaque et des polyamines ([1]). D'autre part, il est connu que les sels de cobaltitriéthylènediamine sont plus stables que les sels lutéo. Cela m'a amenée à rechercher si la différence de réaction, signalée plus haut, n'est pas due à une différence de stabilité des complexes et à préciser le rôle joué par la coordinence des amines.

L'étude a porté sur : 1° Complexes avec des bases monocoordinées : *a.* le chlorure de cobaltitétrammoniodiméthylamine (I *a*); *b.* le chlorure lutéo (I *b*). 2° Complexe avec une base dicoordinée : le chlorure de cobaltitriéthylènediamine (II). 3° Complexe avec une base tricoordinée : le chlorure de cobaltididiéthylènetriamine (III).

$$\left[Co \begin{matrix}(NH_3)_4 \\ (CH_3-NH_2)_2\end{matrix}\right]Cl_3; \quad [Co(NH_3)_6]Cl_3; \quad [Co\ en_3]Cl_3; \quad [Co\ dien_2]Cl_3$$

(I *a*) (I *b*) (II) (III)

$$en = NH_2-(CH_3)_2-NH_2, \quad dien = NH_2-(CH_3)_2-NH-(CH_3)_2-NH_2$$

J'ai comparé la stabilité de ces sels en solution aqueuse par : 1° L'appréciation de leur vitesse d'hydrolyse. Les solutions (C_M 1/100) additionnées d'un égal volume de soude N sont chauffées au bain-marie bouillant. Je note au bout de combien de temps apparaît le précipité brun de sesquioxyde de cobalt. 2° La détermination des potentiels de demi-vague ($E_{1/2}$) par des mesures polarographiques (résultats dus à M. P. Souchay). $E_{1/2}$ correspond au point d'inflexion ($i = i_d/2$) des courbes tension-courant (i_d, intensité du courant limite). Le cation déchargé étant le même dans tous les cas, ces potentiels caractérisent la stabilité des sels. On sait en effet que $E_{1/2}$ se trouve augmenté en valeur négative d'une quantité d'autant plus grande que le complexe est plus stable; par suite une différence de stabilité doit se traduire par une différence de la valeur du potentiel de dépôt. Les solutions 10^{-3} M, sont polarographiées en présence de perchlorate de sodium ($C_M = 0,6$), à l'aide du dispositif classique, à cathode polarisable à gouttes de mercure. L'intensité du courant est déterminée en fonction de la tension aux bornes et les courbes tension-courant sont tracées. 3° L'examen des spectres d'absorption, déterminés par spectrophotométrie. Deux bandes d'absorption, situées l'une dans le visible, l'autre dans l'ultraviolet, caractérisent, en général, les complexes

([1]) J. Brigando, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1319.

cobaltiques. Luther et Nikolopulos ([2]) établissent un rapprochement entre la position de la première bande d'absorption et la force de la liaison qui unit l'atome central aux groupes coordonnés : plus courte est la longueur d'onde, plus grande est la stabilité. Tsuchida ([3]) considère la position de la deuxième bande. D'après lui, l'effet hypsochrome des groupes coordonnés sur la deuxième bande, donne l'ordre de grandeur de la force de la liaison de coordination entre l'atome central et ces groupes.

Résultats (*voir* tableau). — 1° Par l'hydroxyde de sodium à 100° (I*a*) se décompose plus vite que (I*b*). Les complexes renfermant des polyamines sont très stables, il n'est pas possible par cette technique de différencier (II) et (III). 2° $E_{1/2}$ augmente de (I*a*) à (III), par suite la stabilité des complexes croît dans le même sens. 3° La spectrophotométrie indique un déplacement du premier maximum vers les plus courtes longueurs d'onde de (I*a*) à (III), ce qui permet de classer les complexes par ordre de stabilité croissante : (I*a*), (I*b*), (II), (III) conforme à celui trouvé précédemment. Si l'on considère le deuxième maximum, (I*b*) et (II); ont une même valeur de λ. Il est reconnu que (I*b*) est plus stable que (II), dans ce cas la position du deuxième maximum de deux complexes de stabilité différente est la même; résultat en désaccord avec les conclusions de Tsuchida.

TABLEAU.

Complexes.	Hydrolyse. Temps.	Étude polarographique $E_{1/2}$ (par rapport à l'électrode au calomel saturée).	Spectres d'absorption. Bande visible. 1er maximum. λ (Å).	Bande ultraviolette. 2e maximum. λ (Å).
(I*a*).....	20 s	215	4 850	3 460
(I*b*).....	1 mn	297	4 800	3 400
(II)......	non décomposés après 5 h	392	4 700	3 400
(III)......	non décomposés après 5 h	415	4 670	3 410

En résumé : 1° La stabilité des complexes étudiés augmente avec la coordinence de l'amine; différence marquée entre les complexes à base monocoordinée et dicoordinée. 2° Les complexes les plus stables sont les plus faciles à préparer. 3° Pour la même coordinence, d'autres facteurs interviennent. La méthylamine, molécule dissymétrique, de volume moléculaire plus grand que NH_3, de basicité plus élevée que l'ammoniac en solution aqueuse, donne difficilement des complexes avec le cobalt; le chlorure de cobaltitétrammoniodiméthylamine (I*a*) est moins stable que le chlorure lutéo (I*b*).

([2]) *Z. phys. chem.*, **82**, 1913, p. 361.
([3]) *Bull. chim. soc. Jap.*, **13**, 1938, p. 446.

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouvel oxybromure d'uranium pentavalent.*
Note de M. **Jacques Prigent**, présentée par M. Louis Hackspill.

Description d'une méthode de bromuration de l'oxyde d'uranium (VI) qui conduit à un oxybromure d'uranium (V) : $UOBr_3$. Ce composé chauffé perd facilement du brome et se transforme en oxybromure d'uranium (IV) : $UOBr_2$, qui a déjà été préparé, mais par une méthode beaucoup plus compliquée.

Le tétrabromure de carbone (F 92,5° C), en excès, réagit dès 110° C sur l'oxyde orangé UO_3 anhydre (1).

La réaction se fait commodément dans un appareil étanche entièrement en verre, dont la partie essentielle est un tube à plaque de verre frittée (dit : « tube à filtration ») maintenu verticalement dans un bain de paraffine porté à la température désirée. Un courant ascendant d'azote, sec et pur, chasse l'air et l'humidité, maintient le tétrabromure de carbone liquide au-dessus de la plaque où il réagit avec l'oxyde d'uranium et entraîne les produits gazeux obtenus au cours de la réaction. On constate qu'il ne se forme pas de gaz carbonique, mais seulement du brome, de l'oxyde de carbone et un peu de bromure de carbonyle, décomposé par passage dans un tube chauffé à 650° C. Le brome est retenu par de la potasse solide, puis l'oxyde de carbone est dosé par la méthode à l'anhydride iodique : les vapeurs d'iode formées permettent de contrôler la marche de la réaction; à la fin de celle-ci, l'excès de tétrabromure de carbone liquide est aspiré à travers la plaque filtrante. Après refroidissement, on élimine le tétrabromure restant par du sulfure de carbone; l'excès de ce solvant est évaporé sous vide.

Le produit obtenu est un solide rouge brun, hygroscopique, entièrement soluble dans l'eau (« bruit de fer rouge »), sans dégagement gazeux. La solution est verte; on y dose pondéralement le brome à l'état de bromure d'argent et l'uranium à l'état d'oxyde U_3O_8. Le degré d'oxydation de l'uranium est déterminé volumétriquement par oxydation au moyen d'une solution de sel ferrique.

Les résultats analytiques sont les suivants : le dosage de l'oxyde de carbone dégagé au cours de la réaction conduit, pour un UO_3 de départ à deux CO (à 2 % par excès), ce qui laisse supposer qu'un O reste lié à un U.

Dans la solution, on trouve pour un U : $3 \pm 0{,}01$ Br; la somme des poids du brome et de l'uranium est toujours inférieure de quelques pour-cent au poids de la prise d'essai; cette différence est due à la présence de

(1) R. Rohmer et J. Prigent, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 665.

l'oxygène; mais, *a priori*, son dosage par cette méthode n'est pas possible à cause du faible poids de un O par rapport à la somme U + 3Br.

L'ensemble de ces résultats conduit donc à attribuer au composé la formule : $UOBr_3$. Pour le confirmer, on a déterminé volumétriquement le degré d'oxydation de l'uranium en solution : un poids déterminé de substance dont le titre pondéral en uranium est connu, est dissous dans l'eau et titré par une solution décinormale d'alun ferrique; 0,1755 g d'uranium sont oxydés par $n = 7{,}6\ \text{cm}^3$ N/10. Si le degré d'oxydation v était 6, on trouverait $n = 0\ \text{cm}^3$; pour $v = 5$, $n = 7{,}54\ \text{cm}^3$; pour $v = 4$, $n = 15{,}08\ \text{cm}^3$; pour $v = 3$, $n =$ de 22,62 à 15,08 cm³. Ce dosage confirme donc la formule $UOBr_3$ attribuée au composé; en tenant compte de la précision des dosages, sa pureté est de 99 %.

Ce corps chauffé progressivement dans un courant d'azote perd du brome en quantité appréciable à 200° C. Il est presque complètement décomposé à 300° C et conduit au départ de un Br pour un U (à 1 % près par défaut). Le produit obtenu a toutes les caractéristiques de $UOBr_2$, composé déjà décrit et préparé par d'autres méthodes beaucoup plus compliquées : c'est un corps stable à 600° dans un courant d'azote, réductible par l'hydrogène entre 300 et 400° en donnant de l'acide bromhydrique; sa solution aqueuse est verte et laisse déposer un précipité noir au bout de quelques heures. Le degré d'oxydation de l'uranium dans la solution a été trouvé égal à 4 et le rapport stœchiométrique brome/uranium égal à 2, aux erreurs d'expérience près.

Cette décomposition de $UOBr_3$ constitue donc un nouveau mode de préparation de $UOBr_2$ et confirme également la formule $UOBr_3$.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur quelques réactions de caractérisation des métaux en liaison avec des structures organiques typiques.* Note de M. **Pierre Bevillard**, présentée par M. Paul Pascal.

De très nombreux réactifs ont été proposés en vue de la caractérisation des divers métaux; leur sélectivité ou spécificité doit être attribuée à la présence de fonctions simples dont les auteurs n'ont pas cherché, le plus souvent, à dégager la nature de façon systématique. De telles analyses, permettant de préciser la structure des complexes formés, nous paraissent devoir guider la recherche de réactifs de sensibilité ou spécificité améliorées. Une étude assez complète de Feigl [1] résume l'état actuel de la question.

Dans la présente Note, nous avons tenté de préciser les interactions de certaines fonctions et de quelques métaux.

---

(1) *Chemistry of specific, selective and sensitive Reactions* (Acad. Press., New-York, 1949).

Le groupement orthodiphénol. — Cette fonction, susceptible de fournir des complexes avec de nombreux métaux, engendre, lorsqu'elle est fixée sur une molécule colorée, des complexes caractéristiques avec le germanium, l'étain tétravalent, l'antimoine, le molybdène, le zirconium ([2]).

En vue du dosage du zirconium, l'alizarine-sulfonate de sodium et l'acide *p*-diméthylaminoazophénylarsinique ont été proposés jusqu'ici ([3]),([4]). Les colorations obtenues s'affaiblissent en présence d'un fluorure qui libère la matière colorante du complexe dans lequel elle était engagée, en formant un zirconofluorure. De manière analogue, j'ai pu substituer aux réactifs précédents un grand nombre d'orthodiphénols colorés, en particulier :

	Complexe du zirconium.	Virage en présence d'un fluorure.
Le dihydroxy-3.4 azobenzène	Rouge	Jaune
Le sulfo-4′ dihydroxy-3.4 azobenzène	»	»
L'hématéine	Violet	»

La fonction amine substituée dans le groupe du triphénylméthane. — Cette fonction serait caractéristique de l'antimoine pentavalent, la rhodamine, le violet de méthyle ([5]) employés couramment, se rattacheraient à cette classe. Afin d'accuser le contraste entre la couleur du réactif et celle d'un essai contenant de l'antimoine, il nous a paru souhaitable de choisir des colorants de la série du triphénylméthane présentant eux-mêmes une différence de teintes très nette en milieu neutre et acide.

Le vert malachite et le vert brillant, virant en milieu acide au contact de l'antimoine, du jaune au vert, nous ont paru intéressants à retenir. Le précipité formé est soluble dans le benzène qu'il colore en vert foncé.

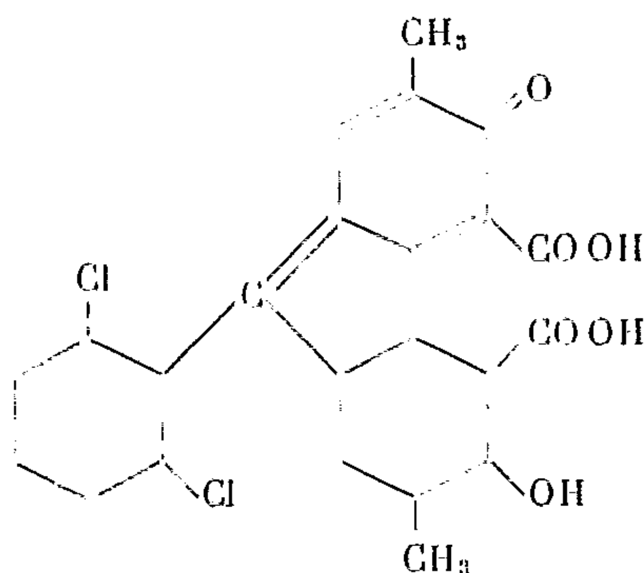
Il existe une foule de colorants homologues commerciaux; en les choisissant de poids moléculaire élevé, on améliore la sensibilité de la réaction.

La fonction orthophénolcarboxylique. — Cette fonction permet l'identification de l'aluminium. Le glucinium, le scandium donnent une réaction voisine. Le fer trivalent masque totalement la réaction de l'aluminium, mais, en opérant en présence d'un periodate, on écarte ce cation gênant. A cette série, se rattache l'aluminon ([6]). Nous proposons également le violet au chrome ECR (Schulze 849) donnant, dans les mêmes conditions, un virage du rose très pâle au rose rouge.

La réaction nous a paru beaucoup plus intéressante avec une molécule

([2]) BEVILLARD, *Mikrochemie*, 39, 1952, p. 209.
([3]) FEIGL, *Spot Tests*, p. 155.
([4]) DE BEER and J. BASART, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 152, 1926, p. 213.
([5]) ELGRIWE (1927), *H. Goto Science*, Repts Tokohu Imp. Univ., 29, 1940, p. 461.
([6]) L. T. HAMMETT, C. T. SOTTERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 4e, 1952, p. 142.

halogénée de structure voisine : le bleu ciel au chrome B (Conzetti, 1906) de formule



Il fournit en milieu acétique tamponné, en présence d'aluminium, un précipité violet-bleu caractéristique.

L'accumulation d'atomes halogénés sur de telles molécules conduit sans doute à des homologues présentant un grand intérêt analytique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acétals au moyen d'échangeurs de cations dans la série du furfural.* Note (*) de M. **Pierre Mastagli** et Mlle **Angèle Floc'h**, présentée par M. Marcel Delépine.

(Dans cette Note, les auteurs montrent que les échangeurs de cations sont d'excellents catalyseurs de formation d'acétals dans la série du furfural.)

Dans des Notes précédentes, nous avons montré que l'action des échangeurs d'anions catalysaient la formation d'aldols et d'aldéhydes crotoniques à partir des aldéhydes (1). Puis nous avons montré que parmi les échangeurs d'anions on pouvait en choisir qui, sélectivement, condensaient les aldéhydes linéaires avec le furfural pour aboutir quantitativement aux furfurylidènes-aldéhydes (2).

Dans ce travail, nous montrons que les échangeurs de cations peuvent catalyser la formation d'acétals à partir du furfural et d'alcool linéaire.

Dans un premier essai, nous avons fait réagir en chauffant, 60 g de furfural, 62 g d'alcool heptylique et 10 g d'échangeur de cations (Dowex 50 composé d'acide sulfonique) dans un appareil de Dean Stark.

On chauffe environ deux heures à ébullition, tant qu'il se forme de l'eau, que l'on recueille dans l'autre branche de l'appareil.

(*) Séance du 9 février 1953.

(1) Durr et Mastagli, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038.

(2) Mastagli et Floc'h, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1402.

Une fois ce chauffage terminé, on filtre les produits restant dans le ballon pour les séparer dc l'échangeur et on les distille. On obtient alors, après avoir chassé les têtes qui se composent de furfural et d'alcool heptylique, un palier très constant sous 10 mm. de pression à 195-199°.

Il s'agit du furfurylidène diheptyl acétal ($C_{19}H_{34}O_3$) dont l'indice est de $n_D^{18,5} = 1,4559$.

L'analyse élémentaire donne : calculé %, C 73,54; H 10,96; trouvé %, C 74,12; H 11,13.

Si l'on répète la même expérience dans les mêmes conditions avec l'alcool hexylique normal, on obtient un acétal qui bout sous 9 mm à 174-177° et dont l'indice de réfraction est de : n_D^{18} 1,4545.

Il s'agit du furfurylidène dihexylacétal [$C_{17}H_{30}O_3$].

Dans une troisième expérience avec le cyclohexanol, qui est un alcool secondaire sensible aux acides, on obtient le furfurylidène dicyclohexylacétal dont les constantes sont les suivantes : $É_0$ 173-179°; n_D^{18} 1,4962 [$C_{17}H_{26}O_3$].

Analyse élémentaire : calculé %, C 73,38; H 9,35; trouvé %, C 73,29; H 9,37.

En conclusion, il semble que les échangeurs de cations sont des catalyseurs très précieux pour la formation d'acétals dérivés du furfural.

On sait, en effet, combien le furfural est sensible à l'action des acides minéraux qu'on emploie généralement pour catalyser la formation d'acétals.

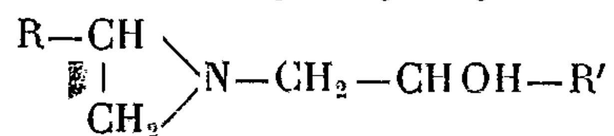
Les échangeurs de cations ne semblent pas avoir sur le furfural l'action polymérisante des acides, mais ils possèdent une puissance de catalyse suffisante pour condenser quantitativement les alcools avec le furfural pour aboutir sans réaction secondaire de déshydratation interne, aux acétals correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les* N-(*hydroxyalcoyl*) *imines : méthode de synthèse.* N-*alcoylation des alcanolamines.* Note de MM. **Roger Cantarel** et **Georges Charles**, présentée par M. Marcel Delépine.

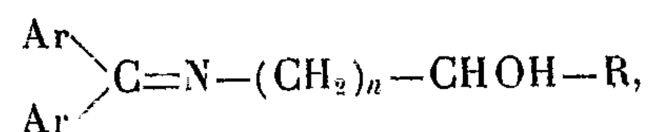
Les composés à fonction double imine et alcool n'étaient pas connus. Les auteurs indiquent une méthode de synthèse de ces nouvelles bases et montrent que cette voie permet certaines N-alcoylations inédites d'alcanolamines primaires.

A l'exception de la forme tautomère iminoalcool des amides, cas particulier où les deux groupements fonctionnels =NH et —OH sont fixés au même atome de carbone, il n'a pas été décrit, à notre connaissance, de composé possédant à la fois les caractères d'une *imine* et ceux d'un *alcool* ([1]).

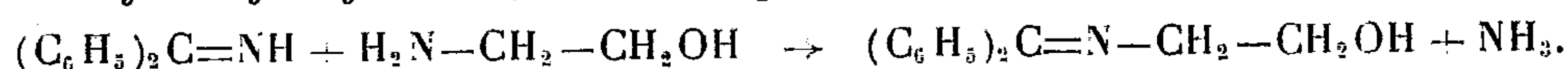
([1]) Les amines secondaires cycliques N-hydroxyalcoylées du type



Afin d'obtenir des N-(hydroxyalcoyl) imines du type



nous avons tenté la condensation d'une imine libre avec une hydroxyalcoyl-amine primaire. Dans le cas le plus défavorable où les deux fonctions alcool et amine sont en position 1-2 l'une par rapport à l'autre, la réaction s'effectue normalement comme s'il s'agissait d'une simple amine suivant le mécanisme connu ([2]). La diphénylcétimine se combine ainsi à peu près quantitativement à la 2-hydroxyéthylamine, dès la température ordinaire

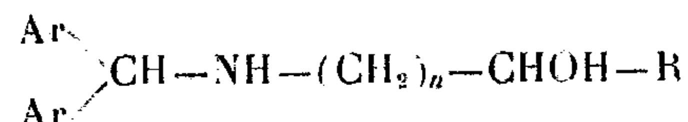


La réaction paraît du *premier ordre* (dégagement d'ammoniac), comme pour les autres animes primaires ([3]).

La nouvelle substance obtenue, blanche, cristallisée, stable, quantitativement hydrolysable en benzophénone et colamine, est la *N-(2-hydroxyéthyl) benzhydrylidenimine :* F 72°,5; E_{13} 178°,5; $n_D^{20°}$ (surfusion) 1,5987; N % (micro-Kjeldahl), trouvé, 6,29; calculé, 6,23. Monochlorhydrate cristallisé blanc, en milieu anhydre, insoluble dans l'éther : $F_{déc}$ 147-148° (Bloc Maquenne); Cl %, trouvé, 13,1; calculé, 13,5.

La réduction de cet *imino alcool* en *amino alcool* s'effectue très aisément en présence de nickel Raney en solution alcoolique. La base nouvelle obtenue, substance solide blanche, est la *N-(2-hydroxyéthyl) benzhydrylamine :* F 71°,5; E_{13} 122°; $n_D^{20°}$ (surfusion) 1,5900; N % (microKjeldahl), trouvé, 6,22; calculé, 6,17. Monochlorhydrate blanc, en milieu hydrochlorhydrique : $F_{déc}$ 131-132° (bloc Maquenne); Cl %, trouvé, 13,4; calculé, 13,5.

Cette méthode permet ainsi d'obtenir des alcanolamines N-alcoylées du type



à partir des alcanolamines primaires et des cétimines stables dérivées d'aryl-cétones.

La N-alcoylation des alcanolamines peut s'effectuer par réduction catalytique directe en présence d'aldéhydes ou de cétones *aliphatiques* ([4]), processus

---

obtenues récemment et improprement appelées « hydroxyalkyl alkylenimines » (ALEXANDER L. WILSON, U. S., 2 475 068, 1949), ne possèdent pas le groupement C=N des véritables imines.

([2]) G. MIGNONAC et H. DU COUÉDIC DE KÉRÉRAN, *Bull. Soc. Ch.*, (4), 35, 1924, p. 671.

([3]) R. CANTAREL, *Thèse*, Toulouse, 1942, p. 62.

([4]) COPE and HANCOCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1503; 66, 1944, p. 1453; 66, 1944, p. 1738; HANCOCK, HARDY, HEYL, WRIGHT and COPE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1747.

dans lequel intervient très probablement une *imine* instable intermédiaire. Dans le cas des cétones *aryliques*, ce procédé ne convient pas, vraisemblablement à cause de la quasi-impossibilité d'obtenir l'imine intermédiaire en l'absence de catalyseur déshydratant énergique (5). Grâce à la stabilité relative des cétimines α-arylées, la nouvelle méthode ci-dessus décrite, décomposant l'opération d'alcoylation en plusieurs étapes, conduit aux alcanolamines N-alcoyl α-arylées et complète le procédé direct.

Outre l'intérêt scientifique pur attaché à l'existence de véritables *imino alcools*, il est vraisemblable que la présence du groupement imine exalte les propriétés physiologiques bien connues des amino-alcools correspondants.

Les auteurs se proposent de poursuivre des recherches dans cette voie et de parfaire l'étude des iminoalcools ainsi obtenus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation qui se produit au cours de l'hydrogénation catalytique des huiles siccatives.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pendant l'hydrogénation catalytique partielle des huiles, la structure des constituants éthyléniques est modifiée, et il se forme des composés nouveaux connus sous le nom d'acides « isooléiques ».

D'après Moore (1), l'oléate d'éthyle partiellement hydrogéné, en présence de palladium ou de nickel, fournit un acide isooléique qui contient un mélange des isomères de position $\Delta_{9:10}$, $\Delta_{10:11}$ et $\Delta_{11:12}$, ainsi que des stéréoisomères « trans ». Son travail a été confirmé par d'autres chercheurs (2), (3), (4).

Selon Lemon (5) et Bailey et Fischer (6), l'hydrogénation partielle des acides polyéthénoïques conduit généralement à des isomères non conjugués et incapables de subir une isomérisation ultérieure. Rebello et Daubert (7), en étudiant l'hydrogénation partielle du linolénate de méthyle, et essayant de purifier la fraction des esters isolinoléiques qui se produit au cours de cette opération, ont obtenu par cristallisation, à basse température, au moins les trois isomères : $\Delta_{8:9,\,14:15}$, $\Delta_{9:10,\,15:16}$, $\Delta_{10:11,\,14:15}$ diéthénoïques.

Nos expériences étaient destinées à étudier la migration des liaisons

(5) R. Cantarel, *Thèse*, Toulouse, 1942, p. 22, 34.

(1) *J. Soc. Chem. Ind.*, 38, 1919, 320 T.

(2) T. P. Hilditch, N. L. Vidyarthi, *Proc. Roy. Soc.*, A 112, 1929, 552 et 563.

(3) T. P. Hilditch, *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 1932, 198 T.

(4) H. J. Waterman et coll., *Rec. Trav. Chim.*, 50, 1930, 279 et 679.

(5) *Can. J. Research*, 22 F, 1944, 191.

(6) *Oil and Soap*, 23, 1946, 14.

(7) *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, 28, 1951, 183.

éthyléniques, qui conduit à la formation des radicaux polyéthénoïques conjugués au cours de l'hydrogénation partielle de l'huile de lin raffinée. Les quantités de produits isomérisés ont été dosées par l'examen des spectres d'absorption en lumière ultraviolette.

Pour comparer les résultats obtenus, nous avons normalisé les conditions expérimentales, en opérant sous la pression atmosphérique et en maintenant constants les facteurs qui jouent un rôle décisif sur la marche de l'hydrogénation (8) : La température de l'opération (175-180°C) et le catalyseur (0,2 % de nickel par rapport au poids d'huile).

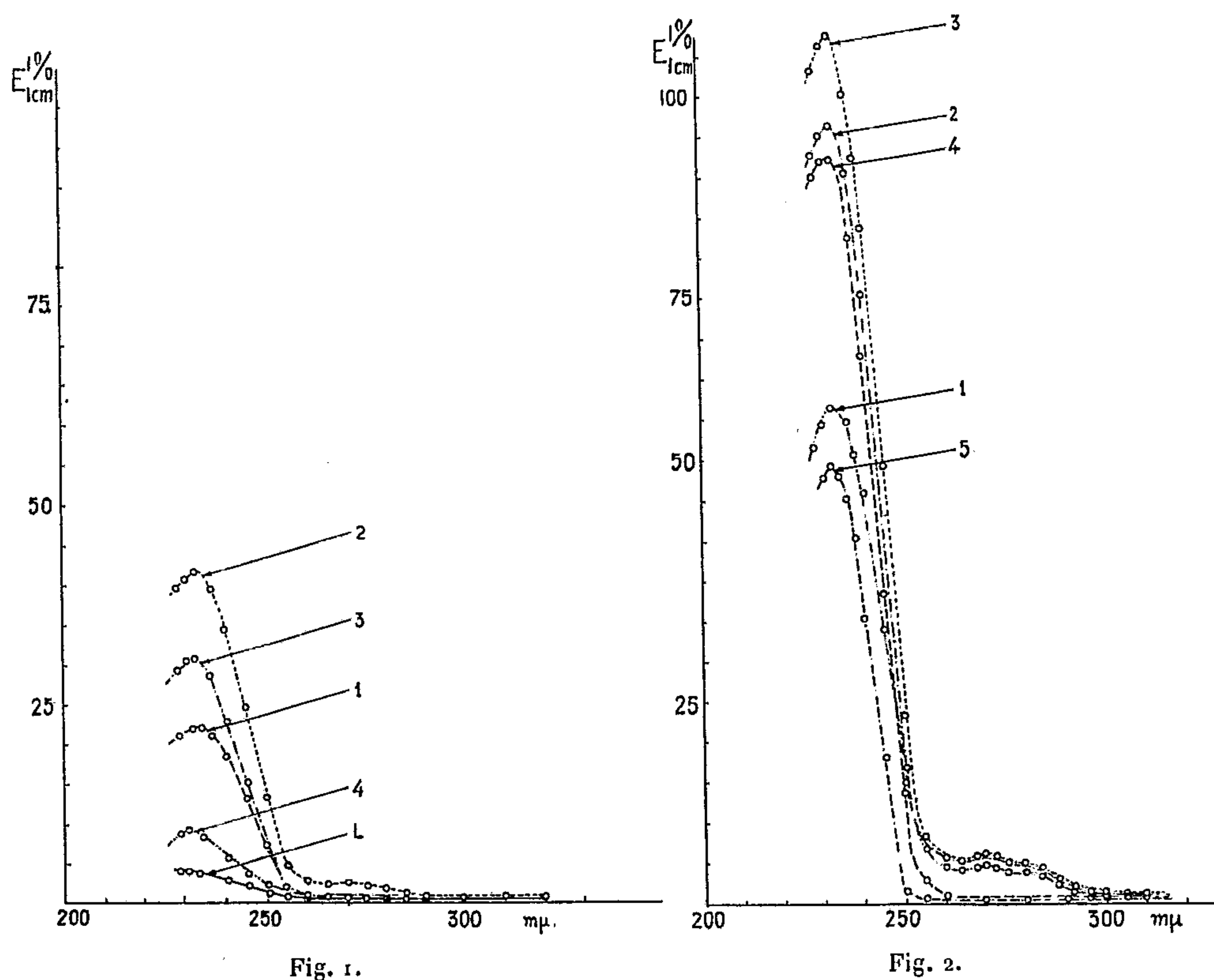


Fig. 1. Fig. 2.

Les essais ont utilisé, tour à tour, du nickel pur fixé sur une terre de Diatomées appartenant au genre « *Coscinodiscus* », et le même catalyseur additionné, avant sa réduction, de sulfate de nickel en quantité correspondant à 1 % de soufre.

Des prélèvements sont pratiqués après 10, 20, 30 et 60 mn dans le premier cas et 10, 20, 30, 40 et 50 mn dans le second et les spectres d'absorption ultraviolette ont été établis (*fig.* 1 et 2).

(8) G. N. Catravas, *Bull. I. T. E. R. G.*, 4, 1950, p. 551.

Les tableaux suivants (I et II) indiquent les caractéristiques obtenues d'après les figures respectives :

Tableau I.

N°	Durée.	Diène (%).	Triène (%).	Total (%).
1......	10	1,9	–	1,9
2......	20	3,7	0,1	3,8
3......	30	2,6	–	2,6
4......	60	0,8	–	0,8
L......	Huile de lin primitive			

Tableau II.

N°	Durée.	Diène (%).	Triène (%).	Total (%).
1......	10	5,3	0,2	5,5
2......	20	8,4	0,4	8,8
3......	30	9,4	0,4	9,8
4......	40	8,1	–	8,1
5......	50	4,7	–	4,7

Les tableaux ci-dessus montrent que :

1° L'isomérisation atteint un maximum de 3,8 % au bout de 20 mn environ, quand on utilise un catalyseur au nickel exempt de soufre ;

2° L'introduction de 1 % de soufre, dans le catalyseur d'imprégnation, augmente considérablement le taux de l'isomérisation, qui atteint un maximum de 9,8 % au bout de 30 mn d'expérience.

Conclusion. — Ces résultats nous montrent l'influence synergiste du soufre pour provoquer l'isomérisation en positions conjuguées des composés polyéthénoïques au cours de leur hydrogénation catalytique partielle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés de l'α-stéaryl-stéarate d'éthyle et de la stéarone.* Note (*) de M. **René Clément**, présentée par M. Charles Dufraisse.

La préparation des β-céto esters du type : $R—CH_2—CO—CHR—CO_2R'$ à partir de l'ester RCH_2CO_2R' s'effectue aisément pour les termes inférieurs de la série aliphatique sous l'action de l'éthylate de sodium, mais dans ces conditions, le stéarate d'éthyle se condense mal. L'alcool formé limite la réaction et nous avons observé la formation de composés accessoires. De bons rendements ont été obtenus avec le triphénylméthylsodium, mais il est difficile de séparer le triphénylméthane du produit brut de la réaction.

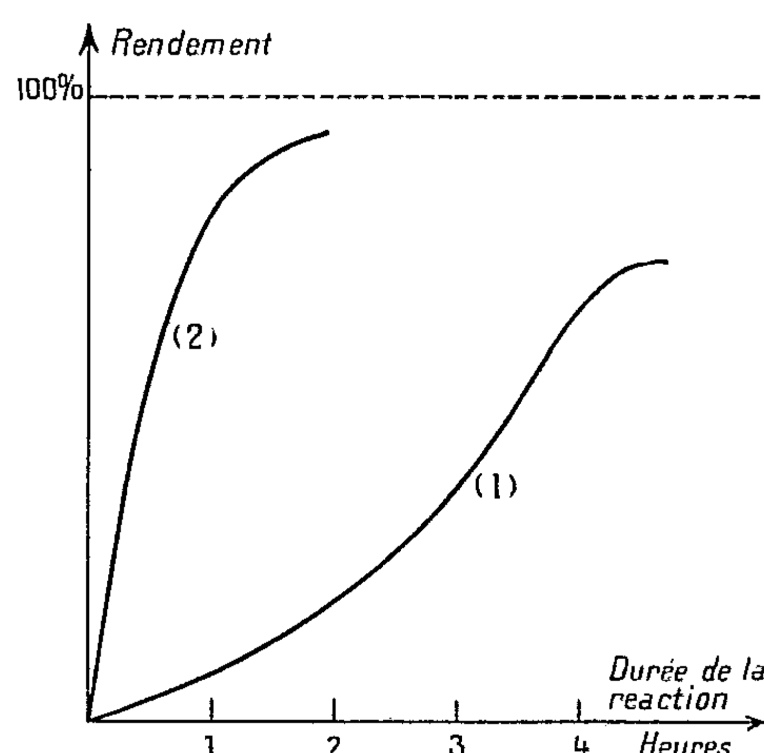
L'échec de ces procédés classiques nous a amené à étudier l'action des hydrures alcalins, et plus particulièrement celle de l'hydrure de sodium, déjà signalée ([1]).

Les essais ont été effectués à la température de 140° en utilisant une molécule d'hydrure sous forme divisée par molécule d'ester, en présence de xylène. Le dégagement d'hydrogène a permis de suivre la condensation. La purification des prises d'essai a été effectuée par chromatographie sur alumine.

(*) Séance du 2 février 1953.

([1]) Virgil Hansley, Brevets U. S. 1.958.012 (8 mai 1934) et 2.158.071 (16 mai 1939).

Le rendement en α-stéarylstéarate d'éthyle était de 70 % en 4 h. Nous avons constaté la formation de stéarone et observé une coloration du produit en fonction du temps.



1. Condensation en présence d'hydrure seul. — 2. Condensation en présence d'hydrure + alcool.

La courbe de rendement en fonction du temps présente après 3 h de contact un point d'inflexion correspondant à un accroissement de la vitesse de réaction. Cet accroissement coïncide avec la formation dans le mélange réactionnel d'une quantité importante d'éthylate de sodium, ce qui nous a conduit à introduire dès le début l'éthylate nécessaire à la réaction et d'adopter les proportions suivantes en utilisant le xylène comme solvant : ester : 1 mol; alcool absolu : 1 mol; hydrure de sodium : 1,5 mol.

L'hydrure en excès réagit sur l'alcool formé dans la condensation. Ce procédé a permis d'abaisser fortement le temps de réaction et d'obtenir à 140° un rendement de 92-95 % en 1 h 30 mn. Les réactions accessoires sont alors très peu importantes.

Cette étude montre que l'éthylate reste dans ces conditions un excellent catalyseur de condensation des esters supérieurs, mais que l'apport de l'hydrure de sodium favorise la réaction en permettant une élimination rapide et totale de l'alcool formé.

L'α-stéaryl-stéarate d'éthyle est un corps cireux, blanc, cassant, d'aspect assez semblable à celui de la tristéarine; il fond à 51° [données antérieures : 48-49° (2) et 28-29° (3)].

Il présente, moins nettement que l'acétylacétate d'éthyle, les caractères

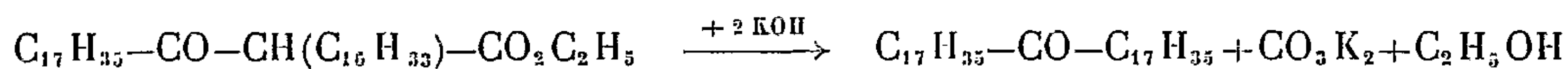
(2) SPIELMAN et SCHMIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2009.
(3) N. FROESCHI et J. HARLASS, *Monatshefte*, 59, 1932, p. 294-299.

correspondant à une énolisation partielle (faible coloration par le chlorure ferrique, absorption de 0,135 atome de brome par molécule de β-céto ester).

Analyse. — Calculé %, C 78,81; H 12,89; trouvé %, C 79,18; H 12,62.

Il est décomposé par la chaleur dès 140° en donnant, outre la stéarone, une substance brune, neutre, responsable de la coloration du produit brut, $É_{25}$ 240°; F 25° (peu net).

L'hydrolyse cétonique se produit par ébullition durant 4 h avec une solution alcoolique de potasse semi-normale,



$$C_{17}H_{35}-CO-CH(C_{16}H_{33})-CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+2\,KOH} C_{17}H_{35}-CO-C_{17}H_{35}+CO_3K_2+C_2H_5OH$$

et donne de la stéarone. F 88-89°.

Analyse. — Calculé %, C 82,93; H 13,91; trouvé %, C 82,87; H 13,85.

Le poids de potasse utilisée, obtenu par titrage, correspond à une hydrolyse cétonique totale. En le déterminant au cours du temps il est ainsi possible de suivre la marche de la réaction.

Ces résultats laissent espérer l'obtention des cétones symétriques élevées avec de bons rendements, qui atteignent 90 % dans le cas de la stéarone.

MINÉRALOGIE. — *Sur la transformation α ⇌ β du quartz.* Note de M. **Germain Sabatier**, transmise par M. Charles Mauguin.

J'ai étudié, à l'aide de l'analyse thermique différentielle, la transformation α ⇌ β d'une quarantaine d'échantillons d'origines géologiques diverses : quartz des granites, des gneiss, des pegmatites et des filons purement quartzeux ou métallifères.

Les enregistrements sont effectués sur un tambour tournant en fonction du temps et avec de faibles vitesses de chauffage ou de refroidissement (de 0,5 à 5° par minute) de façon à obtenir des courbes facilement lisibles au voisinage immédiat du point de transformation. Le quartz est dilué, dans la proportion de 15 %, dans une masse constante d'alumine calcinée afin d'opérer sur des échantillons de même conductibilité thermique.

La transformation se manifeste par trois types de courbes :

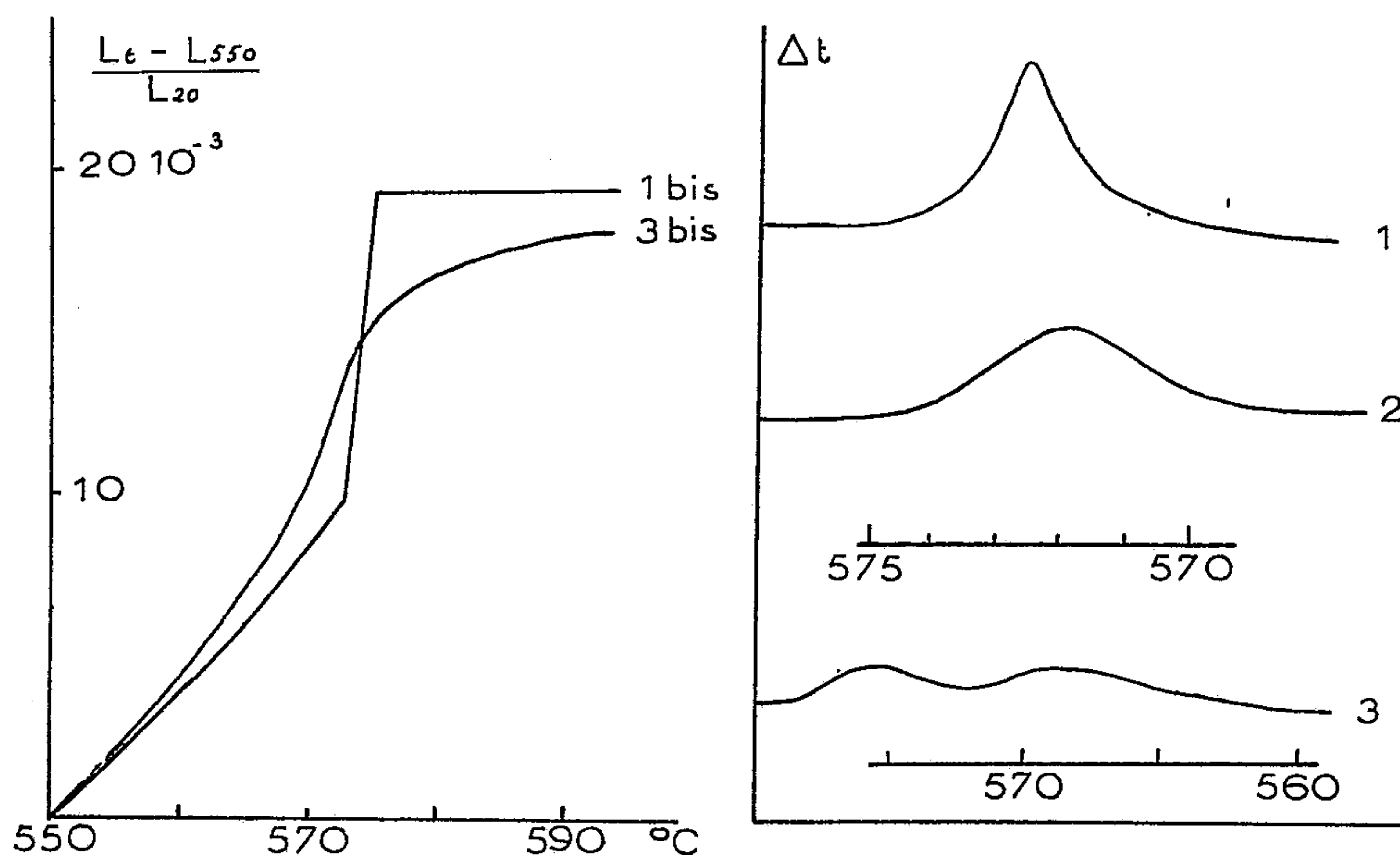
1° Un crochet franc et aigu pour toutes vitesses de chauffage ou de refroidissement. Pour une vitesse de refroidissement de 0,5° par minute, deux degrés environ séparent le commencement du crochet de son maximum; c'est une limite très supérieure à l'isothermie du phénomène puisqu'un gradient thermique du même ordre existe entre la périphérie et le centre de l'échantillon.

2° Un crochet franc, mais plus aplati que dans le cas précédent et qui s'étale d'autant plus que les vitesses de chauffage ou de refroidissement sont plus petites. Pour des vitesses de refroidissement de 0,5° par minute, le crochet devient indistinct pour beaucoup d'échantillons.

3° Un crochet plus ou moins dédoublé; la transformation se produit dans deux zones de température légèrement différentes. A la limite, il apparaît un double crochet.

Les courbes des types 2 et 3 sont les plus fréquentes et pour trois échantillons seulement il n'apparaît pas de défaut d'isothermie, soit que la transformation soit vraiment isotherme, soit que la méthode ne soit pas assez sensible.

La dilatométrie décèle également ces phénomènes comme on peut le voir en comparant les courbes 1 *bis* et 3 *bis* qui montrent la dilatation, parallèlement à l'axe ternaire, des deux échantillons ayant donné les courbes d'analyse thermique 1 et 3.



Il n'y a pas de relations nettes entre l'origine géologique des échantillons et l'isothermie de la transformation.

L'abondance des bulles, si fréquentes dans le quartz, la présence d'impuretés, comme dans les quartz enfumés et améthystes, n'ont également pas d'influence. De gros échantillons limpides, à faces bien développées, libres de macles, présentent une transformation non isotherme.

Enfin, on peut soumettre les échantillons à un recuit prolongé au voisinage de la température de transformation, ou à une succession de transitions (l'un d'eux a subi plus de 1000 transitions successives) sans modifier le caractère de la transformation qui demeure isotherme ou non isotherme.

Ces phénomènes sont sans doute liés à la présence d'impuretés en solution solide dans le quartz; j'ai pu, en effet, déceler de très faibles écarts de paramètres entre deux échantillons; mais ces écarts sont si petits, de

l'ordre de 1/20 000, qu'il est difficile d'en faire l'étude avec l'appareillage actuellement à ma disposition.

En résumé, la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du quartz présente une complexité comparable à la transformation correspondante de la cristobalite. Mais elle se manifeste dans un domaine de température beaucoup plus étroit, ce qui explique qu'elle ait pu passer longtemps inaperçue.

GÉOLOGIE. — *Remarques sur l'orogénèse hercynienne dans les Alpes.* Note (*) de MM. **Pierre Bordet** et **Claude Bordet**, présentée par M. Paul Fallot.

En deux Notes précédentes ([1]), nous avons montré que la plus grande partie des Massifs cristallins externes des Alpes françaises, à l'exception peut-être du Pelvoux oriental, et du Mercantour, était d'âge carbonifère anté-stéphanien.

Ces massifs représentent une zone particulièrement active de l'orogénèse hercynienne.

1° Au point de vue stratigraphique, on doit envisager au moins 5 000 m de schistes satinés; la base du Carbonifère doit représenter des épaisseurs de même ordre : soit un Carbonifère anté-stéphanien épais de près de 10 000 m.

Il y avait alors dans cette région une fosse dans laquelle la sédimentation s'est poursuivie à un rythme particulièrement rapide. D'autres cas analogues sont connus, et la série des schistes satinés que nous avons définie, semble, par exemple, s'apparenter, aussi bien par son âge que par son faciès, à la série de Gagnières du bassin du Gard (renseignement oral de M. P. Pruvost).

Mais la comparaison s'impose surtout avec les régions alpines du Briançonnais et de la Vanoise. Ces trois zones formaient-elles un unique bassin, ou, au contraire, se trouvaient-elles séparées les unes des autres par des bombements du socle antérieur ? Il n'est pas encore possible de répondre, mais on ne peut pas admettre entre elles une indépendance totale : l'histoire géologique des unes servira à éclairer celle des autres.

2° Les formations volcaniques, éruptives et métamorphiques des Massifs cristallins externes sont remarquablement variées.

Dans un ensemble contenant des restes de volcanisme ophiolitique, nous pouvons dès maintenant distinguer :

a. une migmatisation affectant la base de la série verte;

(*) Séance du 9 février 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 305 et 500.

b. une migmatisation probablement différente affectant la série satinée;

c. des granites syntectoniques injectés entre les deux séries (granulite des Grandes Rousses, de N.-D.-de-Briançon, de Saint-Alban-les-Villars, etc.);

d. enfin des granites post-tectoniques peu écrasés et non rétromorphosés (granite de Beaufort, de Bersend, etc.);

de plus, un métamorphisme régional a transformé la base de la série en gneiss et le sommet en micaschistes;

quant au volcanisme, il s'est poursuivi jusque dans le Stéphanien (Grandes Rousses).

Une telle activité, localisée dans le temps et dans l'espace, n'est connue dans aucune autre région des Alpes; c'est à elle qu'est due la dénomination de « massifs cristallins » donnée depuis longtemps à ces formations et l'âge antécambrien (archéen) qui leur avait été autrefois attribué (P. Termier).

3° Au point de vue tectonique, nous constatons une certaine indépendance entre les deux séries identifiées, due à la présence entre elles de l'horizon plastique des schistes noirs. S'il n'y a pas eu charriage de l'une sur l'autre, un glissement relatif semble pourtant certain. Ceci rappelle, jusqu'à un certain point, la tectonique propre aux grandes séries de couverture dans l'orogénèse alpine.

Quoiqu'il en soit, des formations dont l'épaisseur se chiffre par une dizaine de milliers de mètres ont été écrasées dans la masse (la structure cataclastique existe à peu près dans toutes les roches) et plissées en disposition presque isoclinale : la tectonique alpine n'est pour rien dans ce fait, comme le montre avec évidence l'étude de la pénéplaine anté-triasique dont les déformations sont d'un tout autre ordre.

Les grand accidents de style plus ou moins cassant, débitant ces massifs en blocs ou en écailles qui ont joué les uns par rapport aux autres et que l'on attribue généralement à l'orogénèse alpine, sont en réalité dus à des mouvements localisés dans les zones faibles de l'édifice hercynien : couches de roches plastiques ou déjà broyées (schistes noirs interstratifiés dans la série verte) ou bien au contact entre des roches de nature différentes (contact entre les schistes satinés et leurs migmatites). Dans certains cas (Grandes Rousses), on peut montrer que ces accidents avaient déjà joué lors de la réplique hercynienne du Stéphanien. Ainsi s'explique la complication, toute locale, de certaines bandes où sont écrasées les unes contre les autres des lames étroites et intriquées de Carbonifère anté-stéphanien, Stéphanien, Trias et Lias. Ces cas particuliers ne doivent pas faire perdre de vue la relative simplicité de l'ensemble dont la structure essentielle n'a pas été perturbée par l'orogénèse alpine.

En conclusion, les caractères les plus frappants de cette géologie sont, d'une part l'ampleur imprévue des phénomènes : volume considérable des

formations sédimentaires, intensité du métamorphisme et de l'orogénèse; d'autre part, la rapidité avec laquelle, à l'échelle géologique, ces phénomènes se sont déroulés : la formation complète de la chaîne de montagne, accumulation des matériaux comprise, et sa destruction partielle, sinon totale, se sont produites pendant la seule période carbonifère.

On sait depuis longtemps que l'édifice alpin est dû à l'action successive de deux « tempêtes orogéniques » (M. Lugeon); mais, bien que les structures qu'elles ont engendrées aient été fort différentes, il n'est pas du tout certain que la première (hercynienne) ait été moins violente que la seconde (alpine).

GÉOLOGIE. — *Sur une coupe fossilifère précisant les rapports du Crétacé supérieur et de l'Éocène de la zone briançonnaise au Nord-Ouest de Serre-Chevalier (Hautes-Alpes).* Note de MM. **Rustum Byramjee**, **Marcel Lemoine** et **Fernand Poimboeuf**, présentée par M. Paul Fallot.

Confirmation de l'âge éocène de la partie supérieure des marbres en plaquettes de la zone briançonnaise, dans laquelle a été découverte une intercalation gréseuse à Nummulites.

Dans la zone briançonnaise, la série dite des « marbres en plaquettes » est faite de calcaires fissiles et calcschistes rouges, verts et gris, à microfaune planctonique (*calcschistes planctoniques*, J. Tercier). L'hypothèse a été récemment émise [1] que cette formation ne comprenait pas seulement du Crétacé supérieur (microfaune à Rosalines : *Globotruncana*), mais encore de l'Éocène inférieur (microfaune sans Rosalines = *Globorotalia* et grosses Globigérines à test épais et grosses perforations). Nous avons pu relever, au Nord-Ouest de Serre-Chevalier, quelques coupes confirmant et précisant cette manière de voir. L'une de ces coupes, très fossilifère, s'observe sur une petite butte située au pied Sud-Est de la crête du Rocher Rouge, sur la rive gauche du Torrent du Grand-Bois, à l'altitude 2150-2200 m environ (coordonnées Lambert $x = 931,2$; $y = 300,05$; carte au 20 000e Briançon n° 1). Les couches y pendent au Sud-Est. Nous y avons relevé la succession suivante, de bas en haut :

1. Calcaires dolomitiques du *Trias*.
2. Calcaires rosés ou gris du *Jurassique supérieur* (o à 6 m).
3. Calcschistes rouges ou rosés (o à 3 m). Ces « marbres en plaquettes » reposent sur la surface corrodée, irrégulière, du Jurassique supérieur, et emballent parfois, à leur partie inférieure, des galets anguleux de Trias. Ils contiennent une abondante microfaune planctonique : petites Globigérines à test mince, Gümbelines, Rosalines; parmi ces dernières,

---

[1] F. Ellenberger, M. Lemoine et J. Sigal, *C. R. Somm. S. G. F.*, 9 juin 1952, p. 205.

M. J. Sigal a reconnu *Globotruncana linnei*, *G. lapparenti*, *G. arca* primitive (*Sénonien inférieur*).

4. Couche phosphatée (0,01 à 0,50 m) conglomératique, dont le ciment, calcaire et ferrugineux, contient du phosphate et de la glauconie, et emballe des galets triasiques perforés et encroûtés de phosphate et d'oxyde de fer, et des nodules à couches concentriques de phosphate et d'oxyde de fer. Outre quelques très rares Rosalines remaniées, ciment et nodules contiennent une abondante microfaune planctonique à *Globorotalia* et Globigérines à test épais et grosses perforations (*Éocène inférieur*).

5. Calcschistes (2 à 6 m), rouges dans leur partie inférieure (1,50 m), puis gris. Macroscopiquement, ils diffèrent peu de ceux du niveau 3. Mais leur microfaune, planctonique, très abondante, est foncièrement différente, sans Rosalines, avec, comme dans la couche phosphatée sous-jacente, des *Globorotalia* et grosses Globigérines de l'*Éocène inférieur*.

6. Calcaires gréseux et grès micacés schisteux, noirs ou gris (5 à 6 m), contenant d'abondantes *Nummulites* et *Orthophragmines*. M. J. Flandrin, qui a bien voulu examiner nos échantillons, y a reconnu *N.* cf. *Tchihatcheffi* : ce niveau serait déjà du *Lutétien*, probablement supérieur.

7. Calcaires et calcschistes planctoniques gris (6 à 8 m visibles, la suite de la coupe se perdant sous les éboulis). On y reconnait à nouveau une microfaune planctonique de type éocène, comme dans 4 et 5. Nous y avons remarqué des passées à galets calcaires et un niveau phosphaté à débris de dents de poissons.

La même succession peut s'observer, avec des épaisseurs comparables, en deux autres points du voisinage. L'un, 600 m environ à l'Ouest, se trouve sur la crête du Rocher Rouge, vers 2400 m ($x = 930{,}55$; $y = 300{,}05$). Là, directement sur le Trias, les calcschistes 3 (0,50 m) contiennent (J. Sigal) *Globotruncana linnei*, *G. lapparenti*, *G. arca*, *G. globigerinoides*, *G. angusticarinata* (*Sénonien inférieur*). La couche phosphatée 4 (0,10 m) et les calcschistes 5 (3 m) contiennent la microfaune planctonique éocène citée plus haut. Les grès micacés 6 (2 m) et les calcschistes 7 ne nous ont pas fourni ici de fossiles. Une troisième coupe analogue se trouve 500 m à l'Ouest-Nord-Ouest de la précédente, sur la même crête vers 2200 m. Là, les grès micacés 6 (5 à 6 m) contiennent des Nummulites.

Ainsi, la même succession (3-4-5-6-7) se retrouve en trois points différents, avec des épaisseurs comparables. D'autre part, les couches, concordantes, n'y portent pas de traces apparentes de laminages ou d'écrasements (bien au contraire, les foraminifères y sont particulièrement bien conservés, sans écrasement ni déformation même dans les calcschistes, ce qui est rare dans le Briançonnais). L'hypothèse d'un écaillage tectonique ou d'un synclinal fortement pincé et couché étant donc peu vraisemblable, nous sommes conduits à penser que *très probablement les grès à Nummulites forment ici une intercalation stratigraphique au sein de la série des calcschistes planctoniques dits « marbres en plaquettes »*.

De ces observations, nous pouvons tirer les conséquences suivantes :

a. Existence, au point considéré, d'une lacune du Sénonien supérieur,

soulignée par la couche phosphatée et glauconieuse 4. Cette lacune n'implique pas obligatoirement une émersion, elle peut être due simplement à des courants balayant un haut fond sous-marin ([2]). L'extrême réduction d'épaisseur de la série Jurassique-Crétacé est d'ailleurs due aussi bien aux lacunes qu'à la lenteur de la sédimentation.

b. Les premiers apports détritiques sableux, prélude au dépôt du Flysch, arrivent ici au Lutétien, comme plus au Sud dans les Montagnes d'Escreins (F. Blanchet). Mais la sédimentation des calcschistes planctoniques a pu localement reprendre pour un temps (si notre hypothèse d'une intercalation stratigraphique des grès 6 entre les calcschistes plantoniques 5 et 7 est exacte).

c. L'âge éocène d'une partie des marbres en plaquettes de la zone briançonnaise est à nouveau confirmé.

GÉOLOGIE. — *L'influence des plissements post-jurassiques en Aunis*. Note de MM. **Gérard Waterlot** et **Jean Polvêche**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Au Nord de l'Aunis, la bordure jurassique septentrionale et orientale du Marais poitevin et certaines îles du Marais poitevin lui-même présentent une série d'ondes orientées suivant la direction sud-armoricaine et décrites par l'un de nous ([1]). Ces plis, appartenant à l'orogénèse tertiaire, disparaissent sur le bord méridional du Marais, dès que l'on aborde l'Aunis. Seul, l'anticlinal de Pétré traverse le secteur oriental de ce Marais pour atteindre l'Aunis, à Prin-Deyrançon, où il vient s'amortir dans un dôme de calcaires marneux rauraciens dont nous avons reconnu l'existence.

Au Sud de l'Aunis, le sol de la Saintonge est ondulé régulièrement en une suite d'anticlinaux et de synclinaux dirigés également du Sud-Est vers le Nord-Ouest et appartenant à l'orogénèse tertiaire. Ph. Glangeaud ([2]) a décrit ces plis dans l'Angoumois et en Saintonge. Nous avons pu reconnaître que toutes ces ondes viennent également s'amortir en Aunis.

En effet, le *synclinal crétacé de Saintes* se poursuit par Saint-Nazaire-sur-Charente et l'Ile-Madame où le relèvement d'axe s'observe très nettement; il atteint le Fort-Boyard, mais ne peut guère s'étendre plus loin en mer, du fait que les calcaires marneux du Kimméridgien supérieur d'une bande allant du Sud-Ouest de l'Ile de Ré à la Pointe d'Yves, se

---

([2]) La question des lacunes sans émersion dans ces séries pélagiques briançonnaises sera prochainement discutée par l'un de nous (M. L.).

([1]) G. Waterlot, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1495; 206, 1938, p. 1130; *Ann. Soc. Géol. Nord*, 61, 1936, p. 2; 63, 1938, p. 16.

([2]) *Bull. Carte Géol. Fr.*, 11, n° 70, 1899-1900.

rapprochent très près du Portlandien de la pointe nord de l'Ile d'Oléron. Le pli s'amortit dans le Pertuis d'Antioche. La *faille de Cognac* qui résulte de la rupture du pli anticlinal de Périgueux se poursuit jusqu'aux Nouillers, en passant par Grand-Jean et Taillant; elle se transforme alors de nouveau en un pli anticlinal normal dont l'axe se situe sur une ligne Muron, Le Thou et Aigrefeuille, ainsi que nous avons pu l'observer. Toutefois, le pli s'adoucit progressivement vers le Nord-Ouest et disparaît dès la sortie d'Aigrefeuille. De même, le *synclinal de Mazeray*, très net en ce lieu, a pu être suivi jusqu'à Chambon, en passant par Genouillé et les Granges, mais ne dépasse guère Chambon. L'*anticlinal de Mareuil*, localement rompu par la faille de Matha, se continue en un pli anticlinal de plus en plus affaibli vers le Nord et que l'on peut suivre par Puyrolland, Boutterie et Cure où il se termine définitivement.

Ainsi, cet ensemble d'accidents provenant de la Saintonge et appartenant à la tectonique tertiaire, puisqu'il intéresse aussi bien le Jurassique que le Crétacé, vient s'amortir complètement en Aunis et n'atteint pas le parallèle de La Rochelle. Seul, l'*anticlinal de Gémozac* se maintient un peu plus longtemps et intéresse la région de Beaugeay, Saint-Froult, l'Estrée et le Nord de Saint-Denis-d'Oléron. Son flanc Sud, brisé, donne naissance à la faille de Dolus qui traverse toute l'Ile d'Oléron, vers le milieu et dans le sens longitudinal.

Il peut paraître curieux que la série régulière d'ondes tertiaires, de direction sud-armoricaine, venant de Saintonge, disparaisse complètement en Aunis pour réapparaître au delà dans le Marais poitevin. Nous en voyons la cause dans l'existence d'un pli anticlinal antérieurement existant et disposé en travers des ondes tertiaires. Ce pli est, en effet, dirigé d'Ouest en Est et il est attribuable à des plissements qui se sont produits à la fin de la période jurassique, probablement au Portlandien terminal et, en tous cas, avant la transgression marine d'âge cénomanien (phase cimmérienne tardive de H. Stille). L'un de nous a décelé l'existence de ces plissements [3] et en a montré la nature, sous la forme du pli anticlinal faillé de la Repentie [4]. Nous précisons ici l'ampleur du phénomène en Aunis et son action sur l'orogénèse tertiaire.

Entre la faille de Dolus (Ile d'Oléron), à l'Ouest, et la faille de Prahecq-Aiffres-Bênet, à l'Est, l'anticlinal de la Repentie a imposé la direction Ouest-Est que nous reconnaissons dans les étages jurassiques de la bordure Sud du Marais poitevin. Ce pli s'est produit dans des roches dures (Rauracien, Séquanien) qu'il a fréquemment rompues et se traduit parfois en une sorte de horst. Il a eu pour effet de dresser une barrière suffisamment

---

[3] G. WATERLOT, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 278.
[4] *Bull. Carte Géol. Fr.*, 48, n° 231, 1950, p. 91.

résistante pour s'opposer au passage des ondes tertiaires, différemment orientées. Toutefois, c'est là une onde locale dont l'amplitude ne dépasse pas 50 km. Le pli s'amortit à l'Est, puisqu'il n'atteint pas la région de Frontenay-Beauvoir; il en va de même à l'occident de la côte atlantique, puisqu'il n'intéresse pas l'Ile de Ré, sauf peut-être son extrémité orientale. Supposer qu'il réapparaisse au delà de l'Ile de Ré pour atteindre le plateau sous-marin de Rochebonne ([5]) devient du domaine des hypothèses non contrôlables. Sur le continent, c'est à un pli de ce type que l'on peut attribuer l'allongement Ouest-Est de l'Ile de Champagné dans le Marais poitevin. C'est pour une cause analogue que la pointe du Ché s'oriente d'Ouest en Est et se trouve fracturée par des failles dirigées dans le même sens.

GÉOLOGIE. — *Le style tectonique des Hedil et de la région de Beja (Tunisie septentrionale); ses rapports avec la « zone du flysch ».* Note de M. **Gilbert Castany**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des études récentes ont montré que la bordure Sud-Est de la Kroumirie-Nefza, considérée comme une zone de plis isoclinaux et d'écailles, présente une structure simple. Les complications superficielles du Bejaoua et le style jurassien des Hédil ne confirment pas l'hypothèse d'un charriage important et général de la « zone du flysch ».

La bordure Sud-Est de la Kroumirie-Nefza (zone du flysch) avait été décrite, de Ghardimaou à Bizerte, comme une « zone d'écailles », front de la nappe du flysch, avec plis isoclinaux et structure imbriquée ([1]). Des études récentes ont modifié les conceptions tectoniques antérieures.

Dans la bordure Sud-Ouest (Bejaoua), les écailles sont constituées uniquement par des calcaires éocènes (Yprésien-Lutétien inférieur). C'est le cas des Djebels Tebaga et Diss (quart Sud-Ouest de la feuille de Beja) et du Kef Rergha ([2]) (quart Sud-Est de la feuille de Souk el Khemis). Aussi peut-on penser que cette *structure superficielle* est due essentiellement à des réactions mécaniques liées à la lithologie locale et non à un écaillement du substratum primaire. Ce dernier est seulement affecté, comme dans toute la Tunisie, de fractures qui se traduisent dans la couverture par des plis faillés et des accidents obliques ou transversaux. La dalle calcaire d'âge éocène, puissante d'une centaine de mètres, est interstratifiée entre deux masses marneuses plastiques avec 800 m de Dano-Montien

---

([5]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1139.

([1]) M. Solignac, *Étude géologique de la Tunisie septentrionale, Thèse*, 1927, p. 530 et pl. 1.

([2]) Levers inédits de Ch. Gottis et P. Sainfeld.

(assises de passage du Crétacé au Tertiaire englobant le Mæstrichtien supérieur et le Paléocène) à la base et de 1000 m de Lutétien supérieur-Priabonien au sommet. Les poussées paroxysmales et notamment celles de la phase ultime plio-quaternaire agissant sur cette série non homogène ont provoqué des effets disharmoniques qui ont eu tendance à fragmenter les masses calcaires. Les variations latérales de puissance des calcaires éocènes ont favorisé les ruptures à la bordure des lentilles. Par la suite, les lames d'Eocène ainsi découpées ont *percé leur couverture par extrusion.* La structure qui résulte d'une telle évolution ne peut être assimilée aux écailles typiques du style alpin qui mettent en œuvre de fortes compressions tangentielles, agissant à la fois sur la croûte et la couverture. Elle intéresse seulement la couverture sédimentaire qui offre des faciès lenticulaires. Nous ne pouvons ainsi rapporter des effets locaux et superficiels à une tectonique profonde.

Le secteur Nord-Est de cette région, les Hedil, présente un style typique encore plus simple. Les plis serrés et faillés sont parallèles entre eux et alignés Sud-Ouest Nord-Est conformément à la direction des chaînes de l'Atlas Nord-occidental. Les anticlinaux, coffrés et étroits (Djebels Antra, El Hara, Tahent), alternent avec de larges synclinaux à fond plat et souvent ondulé (Gandouza, Bassaria). C'est un *style jurassien typique.* Cluses, combes et crêts sculptés par l'érosion et anticlinaux éventrés apparaissent sur la feuille des Hedil (quart Sud-Ouest) rappelant une morphologie classique au géographe jurassien. Le rôle morphologique principal est joué, à la base, par le calcaire aturien et, au sommet, par la barre éocène. Ces deux niveaux sont séparés par 500 à 800 m de marnes dano-montiennes. Les cuvettes sont comblées de marnes du Lutétien supérieur-Priabonien.

Ne correspondant pas aux caractères de la tectonique régionale, les termes de « nappe du flysch » et de « zone des écailles » admis jusqu'à maintenant pour le Nord de la Tunisie doivent être abandonnés, car ils prêtent à des interprétations erronées. A la bordure septentrionale de l'Atlas tunisien, le style de couverture que nous avons décrit, ne confirme pas l'hypothèse d'un charriage important et général de la zone Kroumirie-Nefza (zone du flysch), vers le Sud, sur un front de poussée revêtant une structure en « écailles imbriquées ». Les assises profondes de la couverture peuvent présenter des chevauchements non visibles actuellement en surface, mais dans ce cas, constitueraient seulement des décollements de couverture, locaux et limités, comme ceux du style ultra-comtois de L. Glangeaud dans le Jura septentrional ([3]), ceux du Languedoc ([4])

([3]) *Bull. Soc. géol. Fr.*, sér. 5, 10, 1949, p. 669 et *Excursion extraordinaire de la S. G. F.* (*Ibid.*, sér. 6, 1, 1951, p. 765).

([4]) M. Gottis, *Revue de l'Institut du Pétrole*, 1952.

ou de la Provence, tels qu'ils ont été décrits par J. Goguel ([5]) et L. Lutaud.

PALÉONTOLOGIE. — *Présence d'un Rongeur du Quaternaire ancien, le* Mimomys pliocænicus *Maj., en France méditerranéenne* (Sète, Hérault). Note de M[lle] **Madeleine Friant**, présentée par M. Émile Roubaud.

Un Rongeur éteint, le *Mimomys pliocænicus* Maj., est décrit, pour la première fois, du Midi de la France.

En 1952, M. P. Ellenberger a découvert des grottes anciennes sur le littoral de Sète (Hérault) ([1]) et m'a demandé d'étudier la Faune d'une brèche de remplissage de ces grottes, la brèche B, qui, reposant sur une couche à *Equidæ* (M. G. Astre), se trouve surmontée de terrains plus récents.

J'ai déterminé les Mammifères de ce niveau; ce sont :

1° Un Insectivore éteint, la *Pachyura etrusca* Kormos, uniquement connue, jusqu'ici, du Pléistocène ancien de Beremend, en Hongrie.

2° Des Rongeurs :

a. l'*Eliomys quercinus* L. (le Lérot), du pléistocène et actuel en Europe;

b. un *Apodemus* du groupe *sylvaticus*, le Mulot, actuel en Europe et en Asie, a été signalé, dans le Pléistocène de nos régions, dès le Cromérien;

c. le *Mimomys pliocænicus* Maj., forme éteinte du Pléistocène ancien d'Europe ([2]), qui, en raison de son abondance et, surtout, de son importance stratigraphique, fera, seule, l'objet de cette Note.

Le *Mimomys* est un Muridé du groupe des *Microtinæ*. Sa formule dentaire jugale est : 3/3 M ou, plus probablement : 1/1 M*t*, 2/2 M (M. A. C. Hinton). Nous adopterons, toutefois, la première formule, parce qu'elle est la plus simple. Le genre *Mimomys*, caractérisé par la présence de racines à ses dents jugales, semble faire partie du phylum qui aboutit à l'*Arvicola*, encore actuelle, dont les molaires, sans trace de racines, sont à croissance continue : il est, en effet, de règle très générale, que les Mammifères hypsélodontes, à régime végétarien résistant, proviennent de formes moins spécialisées, à molaires radiculées. Le *Mimomys* est un genre éteint, connu du Pléistocène ancien d'Europe et d'Amérique du Nord et du Pléistocène d'Asie. En 1926, ses nombreuses espèces européennes ont été parfaite-

([5]) *Traité de tectonique*, 1952, p. 161-168.

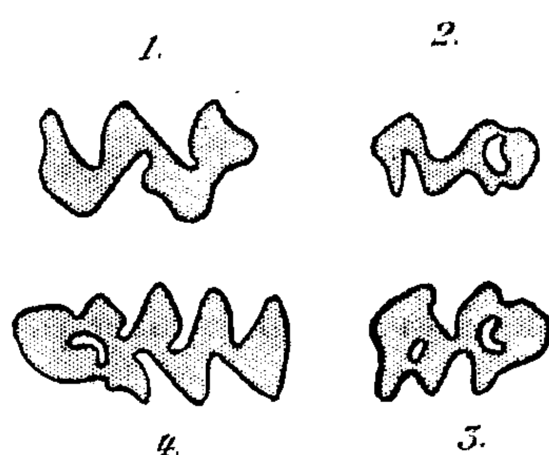
([1]) *C. R. somm. S. G. F.*, 15 décembre 1952, p. 337.

([2]) En 1885, lorsque C. J. Forsyth Major décrivait, pour la première fois, ce Rongeur, du Val d'Arno, le Villafranchien était considéré comme faisant partie du Tertiaire (Pliocène). On le place, actuellement, à la base du Quaternaire.

ment décrites par M. A. C. Hinton (³), ce qui nous permet d'affirmer que le *Mimomys* de Sète est le *Mimomys pliocænicus* Maj., le plus primitif et le plus ancien du genre. Cette forme, de grande taille, est caractérisée par :

1° Le *développement précoce des racines*, au nombre de trois à M^1 et à M^2, de deux, aux autres molaires : il s'agit là d'une morphologie archaïque.

2° La *réduction du troisième sinus externe de* M_1 (⁴) (*fig.* 4); celle *du deuxième sinus interne de* M^3 (*fig.* 2). Dans l'un et l'autre cas, la partie profonde du sinus devient « tube intermédiaire » (M. Friant, 1933). Cette disposition, au moins pour M_1, est également primitive.



Mimomys pliocænicus Maj. des grottes anciennes de Sète (Hérault). Brèche B, à ossements. — Dents jugales vues par leur face triturante (le cément se trouve dissous par l'acide employé à dissocier la roche). 1, M^2 gauche; 2 et 3, M^3 droite (2, stade jeune; 3, stade un peu plus avancé); 4, M_1 gauche. L'avant est à gauche; le côté externe, en bas, sauf en 1, où il est en haut. (7 fois et demie grandeur naturelle.)

Sur les exemplaires de Sète, l'émail des molaires jeunes est à peu près de même épaisseur partout, plus mince, cependant, au fond des sinus. Chez les adultes, comme l'a souligné M. A. C. Hinton, l'émail est plus épais du côté convexe des angles saillants, alors que, chez les Campagnols actuels, il est, en général, plus épais du côté concave. Le cément, dissous par l'acide employé à dissocier la roche, ne nous est pas connu.

Nos exemplaires montrent bien, au niveau de M^3, que le deuxième sinus interne se transforme en « tube intermédiaire ». Mais, de plus, le premier sinus externe subit, ensuite, la même évolution (*fig.* 2 et 3) : le « tube intermédiaire » ainsi constitué, très court, disparaît rapidement par l'usure, en sorte qu'il était, jusqu'ici, passé inaperçu.

Avant cette étude, le *Mimomys pliocænicus* avait été décrit :

du Sud-Est de l'Angleterre, du Günzien (= Villafranchien) (Norwich crag) au Weybournien (Shelly crag);

(³) M. A. C. Hinton, *Monograph of the Voles and Lemmings* (*Microtinæ*), *British Museum*, 1926, p. 350-385.

(⁴) En raison de l'inversion totale des dents jugales chez les Rongeurs, les sinus sont numérotés d'avant en arrière, aux molaires supérieures; d'arrière en avant, aux molaires inférieures.

de Hollande, au Saint-Prestien (Tegelen-sur-Meuse, etc.);
du Centre de la France, au Günzien (Perrier et Sénèze);
d'Italie, au Günzien (Val d'Arno supérieur, etc.);
de Hongrie, au Pléistocène ancien (Beremend, Csarnota, etc.).

En somme, le *Mimomys pliocænicus* Maj., le plus archaïque du genre, qui n'avait pas encore été rencontré dans le Midi de la France, permet de dater la brèche ossifère des grottes de Sète : ce dépôt s'est constitué au cours du Pléistocène ancien, c'est-à-dire antérieurement à la glaciation de Riss.

Les autres éléments de la Faune, que la *Pachyura* montre avoir été « chaude », viennent confirmer cette donnée. La présence du Lérōt prouve, en outre, que la région était, alors, boisée.

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur une flore wealdienne d'Espagne* (*Ortigosa de Cameros*). Note de M. **Georges Depape**, présentée par M. Roger Heim.

Des gisements avec faune et flore fossiles ont été découverts par M. Melchior Vicente, aux abords du village d'Ortigosa de Cameros, situé à 50 km au Sud de la capitale de la province de Logrono. Les plantes fossiles de ces gisements, qui font l'objet de la présente Note, nous ont été confiées par M. Bataller, professeur à l'Université de Barcelone et par l'Institut géologique de Madrid.

Les formations sédimentaires à faciès lacustre où ces plantes ont été trouvées reposent sur le jurassique moyen, probablement bajocien et comportent, selon Sanchez Lozana, de bas en haut :

Wealdien supérieur. — *a.* Grès et argiles gris ; *b.* Argiles ; calcaire noir ; *c.* Grès micacés.

Passage au cénomanien. — Poudingues quartzeux.

Dans les grès gris, on note à profusion, déterminés par M. l'abbé Bataller : *Unio prorecta* Sowerby, *Unio Menki* Dunker, *Unio Vicentei* Bataller; *Cyclas subtrigona* Dunker; *Pisidium Pfeifferi* Dunker; *Paludina carinifera* Mantell; nombreux *Cypris*; très abondantes écailles de *Lepidotus* ainsi que *Hybodus prolyprion* Agassiz.

La plupart des empreintes végétales trouvées dans le wealdien proviennent de *Fougères*, les unes *pécoptéroïdes*, les autres *sphénoptéroïdes*. D'autre part, les *Gymnospermes* sont représentées par le genre *Brachyphyllum*.

Nous rapportons au genre *Brachyphyllum* des fragments de branches relativement épaisses, portant des rameaux courts, trapus, obtus au sommet. Ils sont couverts de feuilles en écussons, triangulaires ou rhomboïdales, en séries spiralées.

Parmi les fossiles semblables aux nôtres, nous notons les spécimens qui ont été signalés dans la flore mésozoïque du Portugal sous le nom de *Brachyphyllum obesum* Heer. Des rameaux semblables ont été rencontrés dans le wealdien de France, en Asie, en Australie. En Amérique du Nord, *Br. crassicaule* Font. est le pendant de *Br. obesum* d'Europe.

Les *Fougères pécoptéroïdes* ont laissé à Ortigosa de nombreux fragments de frondes stériles. Ils sont du type dénommé *Pecopteris Browniana* Dunker ou *Cladophlebis Browniana* (Dunker) Seward. Ce type cosmopolite existe dans le wealdien d'Allemagne, d'Angleterre, de France, du Portugal. De même dans le mésozoïque de l'Amérique du Nord, de l'Amérique du Sud, d'Afrique (colonie du Cap), d'Asie (Ceylan, Mandchourie, Corée), d'Australie.

La nomenclature des *Fougères sphénoptéroïdes* dans les flores mésozoïques est singulièrement touffue. Des frondes à pinnules plus ou moins découpées en lobes arrondis, cunéiformes ou en éventail, rétrécis à la base, stériles ou fertiles, ont été rapportées aux genres les plus divers, parmi lesquels : *Sphenopteris*, *Coniopteris*, *Stachypteris*, *Thyrsopteris*, *Onochiopsis*, *Ruffordia*, *Klukia*, *Davallia*, etc. et, parfois, avec un nombre considérable, et exagéré, d'espèces pour un même genre.

Nous reconnaissons parmi les Fougères de ce groupe à Ortigosa, les formes suivantes signalées en d'autres gisements : *Davallia Delgadoi* (Sap.) Teixeira nov. comb. Dans sa révision de la flore mésozoïque du Portugal, Teixeira groupe sous ce nom 24 formes distinguées par de Saporta dans cette flore du Portugal : 12 *Sphenopteris* et spécialement *Sphenopteris Delgadoi* Sap., les 12 autres de sept genres différents :

Coniopteris cf. *nephrocarpa* Bunb. (Terre de Graham).

Sphenopteris Cordai Schenck. Du wealdien d'Allemagne, de France.

Sphenopteris Mantelli Brongn. = *Onychiopsis Mantelli* (Brongn.) Seward. D'Angleterre, France, Portugal.

Sphenopteris Fittoni Sew. D'Angleterre, France, Belgique, Allemagne.

Sphenopteris hymenophylloides Brongn. = *Coniopteris hymenophylloides* (Brongn.) Seward. Présente en Europe, cette Fougère a été rencontrée particulièrement aussi dans les flores mésozoïques du Caucase, Turkestan, Afghanistan, Mandchourie, Sibérie, Régions antarctiques, Australie.

Les empreintes végétales recueillies à Ortigosa de Cameros sont les premières signalées dans le wealdien de l'Espagne; les espèces représentées sont souvent cosmopolites. Ortigosa de Cameros constitue une station wealdienne importante entre les stations de la même époque, du Portugal (et celles de France, d'Allemagne et d'Angleterre), dont les flores ont été décrites, pour la première région, par Heer, de Saporta et M. Teixeira,

et pour les autres par Dunker, Schenck, Seward et le Chanoine Carpentier [1].

PALÉOBOTANIQUE. — *Sur la famille des Marioptéridées.* Note de Mme **Paule Danzé-Corsin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

C'est Paul Bertrand [1] qui créa, en 1926, la famille des Marioptéridées. Il n'y faisait entrer que le seul genre *Mariopteris* tel que Zeiller [2] l'avait défini en 1878. Il est possible de ranger maintenant dans cette famille, outre les *Mariopteris*, des plantes classées jusqu'ici soit dans les Diplotmémées telles que je les comprends actuellement, soit même dans les Pécoptéridées.

Ainsi que je les ai définis en 1950 [3], les *Mariopteris* sont constitués par une longue tige sinueuse portant des frondes quadripartites selon le cycle foliaire 2/5. L'examen des *Mariopteris* du terrain houiller du Nord de la France m'a amenée à modifier légèrement ce point de vue : ils possèdent bien des frondes quadripartites sur la plus grande partie de leur tige, mais à l'extrémité de celle-ci, ces frondes deviennent bipartites et même simples par réduction de leurs pennes extérieures. L'existence de frondes bipartites chez les *Mariopteris* et, par suite, chez les Marioptéridées, me permet de ne pas placer uniquement dans cette famille des plantes dont l'édification de la fronde est quadripartite. Elle comprendra donc, outre les *Mariopteris* :

1. Les *Dicksonites*. — Le genre *Dicksonites* représenté surtout par les *D. Plückeneti* et *Sterzeli* a été jusqu'ici rangé parmi les Pécoptédidées. Peu d'échantillons permettent de fonder un jugement sur l'édification de sa fronde. Néanmoins, une figure donnée par Sterzel [4] m'a montré que les *Dicksonites* sont constitués par une tige sinueuse portant des frondes bipartites. Ils possèdent à l'aisselle de la tige et du rachis primaire des bourgeons axillaires, plus ou moins développés en pennes, que je rapproche des aphlébies rencontrées chez les *Mariopteris*. D'autre part, les fructifications de *D. Plückeneti* (Grand'Eury et Zeiller) sont des ovules

---

(1) *Cf.* Carlos Teixeira, *Flora mesozoica portuguesa* (*Serv. geolog. de Portugal*, 118 p., 45 pl. Lisboa, 1948); Chan. Carpentier, *La flore wealdienne de Féron-Glageon* (Nord) *Mémoires et travaux publiés par des professeurs des facultés catholiques de Lille*, 33, 151 p., 25 pl., Lille 1927) et *Mémoires de la Soc. géol. du Nord*, 10, 1927.

(1) *Conférences de Paléobotanique*, 1926, p. 79-80.

(2) *Explicat. Carte géol. de la France*, 4, 1880, p. 68-72; *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 7, 1879, p. 92-99.

(3) *Ann. Soc. géol. du Nord*, 70, 1950, p. 130-153.

(4) *Bot. Centralblatt*, 13, n° 8, 1883, p. 282-287, pl. VI.

comme ceux de *Mariopteris* (Gothan). Les pinnules de *Dicksonites* ont un limbe marioptéridien et des rachis striés longitudinalement avec barres transversales comme ceux de certains *Mariopteris*. La différence essentielle entre ces deux formes consiste en l'existence de bourgeons axillaires plus ou moins développés à l'intérieur des deux pennes primaires chez le genre *Dicksonites*.

2. Les *Pseudomariopteris* nov. gen. — Certaines plantes du Stéphanien ont été appelées à tort *Diplotmema* par Zeiller ([5]) (*D. Paleaui*, *Busqueti*, *Ribeyroni*). Elles ont un limbe marioptéridien avec pinnules basilaires bifides. Jusqu'alors il n'a été que très rarement trouvé de frondes quadripartites chez ces espèces et, le plus souvent, elles possèdent des frondes bipartites comme celles des *Dicksonites*. J'ai récemment ([3]) restreint le nom de *Diplotmema* en le réservant uniquement aux plantes à pinnules sphénoptéroïdes et à frondes bipartites telles *D. Mladeki* Stur. On ne peut donc conserver l'appellation de *Diplotmema* pour les trois espèces précitées. D'autre part, il me semble difficile de les rattacher avec certitude au genre *Mariopteris*, étant donné l'insuffisance de nos connaissances à leur sujet. Enfin, l'absence de bourgeons axillaires m'a empêchée de les rapprocher du genre *Dicksonites* dont elles possèdent souvent la fronde. C'est pourquoi je propose le nom de *Pseudomariopteris* pour les désigner et les grouper désormais. Il est évident que les *Pseudomariopteris* font partie, du fait de leurs analogies avec les *Mariopertis*, de la famille des Marioptéridées.

3. Les *Tetratmema* Paule Corsin. — J'ai récemment défini le genre *Tetratmema* ([3]) pour désigner les empreintes dont la fronde est, comme chez les *Mariopteris*, composée de quatre sections de même valeur, mais qui se distinguent de ce genre par leur limbe très séduit autour des nervurer (Exemple : *T. Zeilleri* Stur). Leurs frondes deviennent également bipartites et même simples en extrémité de tige. Leurs fructifications sont des ovules comme ceux de *M. acuta* (*Calathiops Bernhardti* Gothan). Ce sont toutes ces ressemblances qui m'ont amenée à rapprocher les *Tetratmema*, jusqu'ici classés parmi les Diplotmémées, du genre *Mariopteris* avec lequel ils possèdent le plus d'affinités.

En conclusion, on peut définir ainsi la famille des Marioptéridées :

Ptéridospermées. Tiges et rachis plus ou moins étroits, ornés de stries longitudinales avec ou sans barres transversales. Frondes quadripartites ou bipartites pouvant porter un bourgeon axillaire développé ou non dans l'angle de bifurcation des rachis secondaires. Quelquefois, aphlébies à l'aisselle de la tige et du rachis primaire. Pinnules développées ou réduites, sphénoptéroïdes, aléthoptéroïdes ou pécoptéroïdes. Pinnules basilaires souvent bifides.

([5]) *Flore fossile de Commentry*, 1888, p. 83-94.

Cette famille comprend :

A. Les *Dicksonites*. — Tige et rachis finement striés longitudinalement avec barres transversales. Frondes bipartites avec bourgeons axillaires. Aphlébies à l'aisselle de la tige et du rachis primaire. Pinnules à limbe marioptéridien.

B. Les *Pseudomariopteris*. — Tiges et rachis finement striés longitudinalement. Frondes généralement bipartites. Pinnules à limbe large. Pinnules basilaires fortement développées. Nervation sphénoptéridienne.

C. Les *Tetratmema*.— Tiges et rachis striés longitudinalement. Frondes quadripartites ou bipartites. Aphlébies à l'aisselle de la tige et du rachis primaire. Pinnules à limbe réduit autour des nervures.

D. Les *Mariopteris*. — Tige et rachis striés longitudinalement avec ou sans barres transversales. Frondes quadripartites ou bipartites. Aphlébies à l'aisselle de la tige et du rachis primaire. Pinnules à limbe large. Nervures plus ou moins visibles, toujours dichotomes. Pinnules basilaires bifides.

GÉOPHYSIQUE. — *Causes des propriétés magnétiques de certains sols.* Note de MM. **Stéphane Hénin** et **Eugène Le Borgne**, présentée par M. Charles Maurain.

L'un de nous a établi précédemment ([1]) que certains sols pouvaient avoir une susceptibilité magnétique élevée, très supérieure à celle de la roche mère. Ce fait est d'autant plus surprenant que cette propriété semble indépendante de la teneur en fer totale et paraît spécifique de l'horizon humifère supérieur du sol.

Afin de déterminer le constituant responsable des propriétés magnétiques, des échantillons de sol ont été dispersés suivant les procédés classiques de l'analyse granulométrique ([2]). La susceptibilité de chaque fraction a été mesurée suivant la méthode de E. Thellier ([3]) en utilisant un champ d'une dizaine d'oersteds. Voici sur un exemple particulier, la terre de Kerabevin en Kerfourn (Morbihan), l'allure des résultats obtenus, χ étant la susceptibilité massique, en u. e. m.

	Sables	Limons	Argiles
Fractions	(2 à 0,02 mm).	(0,02 à 0,002 mm).	(< 0,002 mm).
Teneur %	44,3	30,7	14
χ	515.10^{-6}	631.10^{-6}	3518.10^{-6}

([1]) E. Le Borgne, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1042.

([2]) A. Demolon et D. Leroux, *Guide expérimental pour l'étude du sol*, Gauthier-Villars, Paris, 1952.

([3]) *Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1938.

Ces chiffres montrent que la susceptibilité magnétique est maxima pour la fraction argileuse et le même comportement a été constaté avec cinq sols différents.

Cependant, si l'on essaie de calculer la susceptibilité totale de l'échantillon en fonction de celle des constituants, on constate fréquemment des différences notables, la valeur calculée pouvant être inférieure de 25 % à celle de l'échantillon primitif. Une étude de la méthode de dispersion a permis d'établir que le traitement à l'acide chlorhydrique utilisé pour désaturer l'argile est responsable de la perte de susceptibilité. Ce fait montre la fragilité des constituants conférant au matériel ses propriétés magnétiques. Comme il était d'autre part évident que ces substances devaient être ferrifères, les argiles et les sols ont été soumis à des traitements déferrifiants. On a alors obtenu les résultats suivants :

	Susceptibilité de l'échantillon.	
	État initial.	Après déferrification.
Terre de Pluméliau (Morbihan)...............	1860.10^{-6} u. e. m.	35.10^{-6} u. e. m.
Terre de Kérabevin en Kerfourn (Morbihan)....	935 » »	52 » »
Argile d'une terre de Saône-et-Loire..........	91 » »	14 » »
Argile de la terre de Pluméliau..............	7250 » »	1608 » »

Ces expériences confirment la solubilité des substances magnétiques, car le traitement utilisé pour déferrifier les échantillons a été mis au point pour dissoudre les composés ferrugineux les plus labiles associés aux roches argileuses.

La nature de ce constituant était difficile à définir par la voie directe étant donné les quantités relativement faibles de fer dissous au cours de ces opérations (de l'ordre de quelques pour cent). Or, ni les produits colloïdaux tels que les complexes silicoferreux et ferriques que nous avons obtenus par voie de synthèse, ni les précipités d'oxyde ferreux ou ferrique, n'ont présenté de susceptibilité élevée. Seuls les oxydes de fer préparés aussi bien à chaud qu'à froid, par action de NH_4OH sur une solution mixte de $FeCl_3$ et de sel de Mohr, contenant 1,6 g de fer par litre (1/2 en Fe^{++}, 1/2 en Fe^{+++}) se sont montrés attirables à l'aimant. Nous avons alors précipité sur une terre dont la susceptibilité naturelle était de 8.10^{-6} u. e. m., 3 % d'un mélange en parties égales de Fe^{++} et Fe^{+++}. La susceptibilité est alors passée à $5\,500.10^{-6}$ u. e. m. contre 19.10^{-6} seulement avec le fer ferrique seul et 40.10^{-6} avec le fer ferreux. En d'autres termes, ce traitement permet de conférer à un sol des propriétés magnétiques analogues à celles des argiles les plus magnétiques rencontrées dans le milieu naturel. Cette similitude se trouve encore confirmée par l'examen du traînage magnétique qui, particulièrement marqué avec les produits naturels, l'est également avec la terre traitée.

L'existence de précipités ferrugineux à grande susceptibilité magnétique est connue depuis longtemps ([4]) mais a généralement été attribuée à la présence de magnétite ([5]). Le produit que nous avons préparé donne un diagramme de rayons X présentant les raies principales de la magnétite, malheureusement très voisines de celles de $\gamma\ Fe_2O_3$. Leur largeur montre que l'échantillon est constitué de cristaux très fins, ce qui ne permet pas de distinguer les deux oxydes en utilisant leurs diagrammes. Mais l'analyse chimique a montré que notre produit de synthèse ne contenait que 2,4% de FeO, c'est dire qu'il est constitué essentiellement par $\gamma\ Fe_2O_3$.

En définitive, l'horizon humifère de certains sols présente parfois une susceptibilité assez élevée pour que des fragments soient attirables à l'aimant. Ce comportement n'est pas dû à la présence de magnétite dans les sables mais à un composé ferrugineux lié à la fraction argileuse, il s'agit très probablement de $\gamma\ Fe_2O_3$. Toutefois ces propriétés magnétiques ne semblent pas se manifester dans les sols humifères humides; il y a donc là un fait qui doit permettre ultérieurement de définir les conditions de formation de certains types de sols.

OCÉANOGRAPHIE.— *Sables « néritiques » à* 2750 m *de profondeur au large de Bougie* (*Algérie*). Note de M. **Jacques Bourcart**, présentée par M. Donatien Cot.

Au cours de la campagne transméditerranéenne de septembre 1952 de l'Aviso de recherches sous-marines *Ingénieur Élie Monnier*, j'ai eu l'occasion d'effectuer à 34 milles de la côte algérienne, à l'Ouest de Bougie (long. 04°,54′ E, lat. 37°,26′1″N) un carottage à la profondeur de 2750 m. Sous 3 cm de vase jaune (vase bleue oxydée), 12 cm de sable fin gris verdâtre ont été recueillis. A cette profondeur règne généralement la vase bleue méditerranéenne; mais je rappelle que le bâtiment de recherches suédois *Skagerak*, sous la direction de Hans Pettersson, avait déjà carotté des sables, par 2500 et 2750 m, immédiatement au large d'Alger. Dans une Note préliminaire, celui-ci y voyait la preuve d'une subsidence du fond ([1]).

Les sables de la carotte sont essentiellement quartzeux (50 % environ) avec 20 à 25 % de calcaire. Foraminifères, débris organiques et très peu de poudre calcaire à Coccolites, le reste étant constitué par des grains ronds de glauconie oxydée ou moules de Foraminifères.

([4]) J. Lefort, *Comptes rendus*, 69, 1869, p. 179.

([5]) L. A. Welo and O. Baudish, *Phil. Mag.*, 3 1927, p. 396.

([1]) *Bull. Inst. Océanogr.*, Monaco, n° 919, 25 octobre 1947.

Les quartz, souvent patinés de rouge, examinés par M. A. Cailleux, sont tous anguleux et non usés (95 % au moins), ce qui indiquerait que le sable, non éolien, et très différent de celui d'une plage, a été transporté par des courants.

En dehors de ces éléments, j'ai reconnu des cristaux de quartz bipyramidés, d'orthose, un fragment de silex, de calcaire cristallin, de la biotite et beaucoup de muscovite, un fragment de Gastéropode, des cristaux de pyrite et des fragments végétaux en cutine ferruginisée.

Les minéraux lourds (déterminations de M[lle] Duplaix) sont très variés, mais en général caractéristiques des granites et gneiss : tourmaline (12 %), zircon (20 %), grenat (11 %), rutile (9 %), anatase (8 %), sphène, sillimanite (1 %), chloritoïde (1 %), épidote (20 %), amphibole (7 %), augite (1 %), corindon.

Le cortège évoque le Massif de Petite Kabylie.

M[me] Le Calvez a bien voulu déterminer les Foraminifères : *Globigerina bulloïdes*, *inflata*, *pachyderma*, *conglomerata*; *Globigerinoïdes sacculifera*, *conglobata*, *rubra*; *Cassidulina* cf. *lævigata*; *Globorotalia*; *Eponides exigua*; *Valvulineria*; *Bulimina aculeata*, *inflata*, *exilis*; *Bolivina canariensis*, *alata*. Cette faune pélagique est composée d'individus petits, sauf quelques Globigérines, vides, de taille normale. La plupart des individus sont remplis par une poudre noire ou brune : FeS passant à Fe_2O_3, mais non de glauconie, et semble avoir été enfouie dans la vase.

Pour F. B. Phleger (²), qui a étudié les matériaux des carottes tyrrhéniennes du *Skagerak* et J. D. H. Wiseman et C. D. Ovey (³), l'association *Globigerina bulloïdes* + *pachyderma* indique des eaux tempérées ou même froides, très différentes de la Méditerranée; *Gl. rubra*, des eaux plus chaudes. La première association caractérise la vase du remplissage tyrrhénien de 100 ou 200 cm à 500 ou 550 cm de la surface et celle de 650 à 1000 cm, soit deux époques d'eaux froides (fusion des glaces du Nord et des montagnes) dans l'histoire quaternaire de la Méditerranée.

Le fait que ces Foraminifères soient remplis d'une matière ferrugineuse et non de glauconie semble montrer qu'ils étaient enfouis dans la vase dont ils ont été séparés.

La seule interprétation possible de ce singulier sédiment serait qu'il provient d'un *courant de turbidité*, déclenché vraisemblablement par un séisme. La vase a pu être détachée du rebord continental, très raide en ce point. Son contenu sableux a été trié et s'est déposé, recouvert ensuite de 3 cm de vase normale. Les sables recueillis par Pettersson au large d'Alger peuvent peut-être s'interpréter de la même façon.

(²) *Meddelanden fran Oceanografiska Inst.*, Göteborg, 13, 1947.

(³) *Proceed. of the Geologists'Assoc.*, 61, (1), 1950.

Il est intéressant de rechercher ces dépôts atypiques : leur contribution au remplissage des fosses méditerranéennes peut modifier les idées que l'on se fait de la rapidité de leur comblement; classiquement, la vitesse de sédimentation n'étant que de 3 à 5 cm par siècle.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Papilionacées. Développement de l'embryon chez le* Trigonella cærulea *Ser.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

De même que l'embryon du *Trigonella Fœnum-græcum* L. étudié récemment par A. Rau, l'embryon du *T. cærulea* appartient à la troisième période de la classification embryogénique, mais sa tétrade troisième est en A_1 au lieu d'être en A_2 comme chez le Fenugrec. Cet exemple nouveau permet également de préciser l'origine, chez les *Trigonella*, des initiales de l'écorce et de l'épiderme de la tige et, en outre, de confirmer nettement l'existence d'une hypophyse vraie.

Les exemples de types embryonomiques se rapportant à la troisième période de la classification embryogénique sont encore si rares que la connaissance de tout cas nouveau revêt une grande importance. Tout récemment A. Rau ([1]) a clairement démontré que le *Trigonella Fœnum-græcum* L. appartenait à cette période. J'ai voulu vérifier si une espèce voisine, le *T. cærulea*, obéissait à des lois exactement comparables, comme on le constate d'une façon générale pour les divers représentants d'un même genre dans les deux autres périodes. On pourrait en effet penser que le processus compliqué, qui assure, à partir de la cellule-œuf, l'édification de trois tétrades successives, se rencontre seulement à l'état exceptionnel chez une ou deux espèces appartenant à un même genre, que les autres espèces se rattachent probablement au même mégarchétype, mais dans une période différente.

Dans le proembryon bicellulaire (*fig.* 2), la cellule apicale se cloisonne transversalement, la cellule basale verticalement, de telle sorte que la tétrade *première* appartient à la série C et plus spécialement à la variante globuleuse en C_2 (*fig.* 3). La tétrade *seconde* est encore en C_2 (*fig.* 7), mais la tétrade *troisième*, obtenue à la suite du cloisonnement vertical de chacun des deux éléments superposés *ce* et *cf* de la tétrade seconde appartient à la série A et à la variante globuleuse A_1 (*fig.* 10). Seul l'étage supérieur *ce* donne naissance à l'embryon *sensu stricto*. Les étages sous-jacents qui proviennent des divisions précédentes contribuent à l'édification d'un suspenseur volumineux (*fig.* 14).

Les deux cellules juxtaposées de l'étage *ce* dans la tétrade troisième donnent naissance d'abord aux quadrants, parfois à la suite d'un cloisonnement horizontal (*fig.* 12), plus souvent, par cloisonnement vertical (*fig.* 11). Ces variations n'influent pas sur la disposition des octants qui proviennent des quadrants par bipartition (*fig.* 13) et qui sont toujours groupés en deux étages de quatre cellules (*fig.* 14). En général, les octants supérieurs prennent tout d'abord des cloisons anticlines, venant tomber à peu près verticalement sur

---

(*) Séance du 9 février 1953.

([1]) *J. indian bot. Soc.*, 29, 1950, p. 210.

la paroi horizontale qui les sépare des octants inférieurs; ils donnent naissance au tissu épiphysaire de la même manière que chez le *Myosurus minimus* L. ([2]). Les octants inférieurs se cloisonnent d'abord verticalement, puis l'ensemble des cellules périphériques et circumaxiales se segmente horizontalement pour engendrer deux nouvelles assises *ph* et *h* (*fig.* 15 à 18). L'assise *ph* donne naissance à la partie hypocotylée; mais dans le massif cellulaire qu'elle produit, les éléments propres au dermatogène, au périblème et au

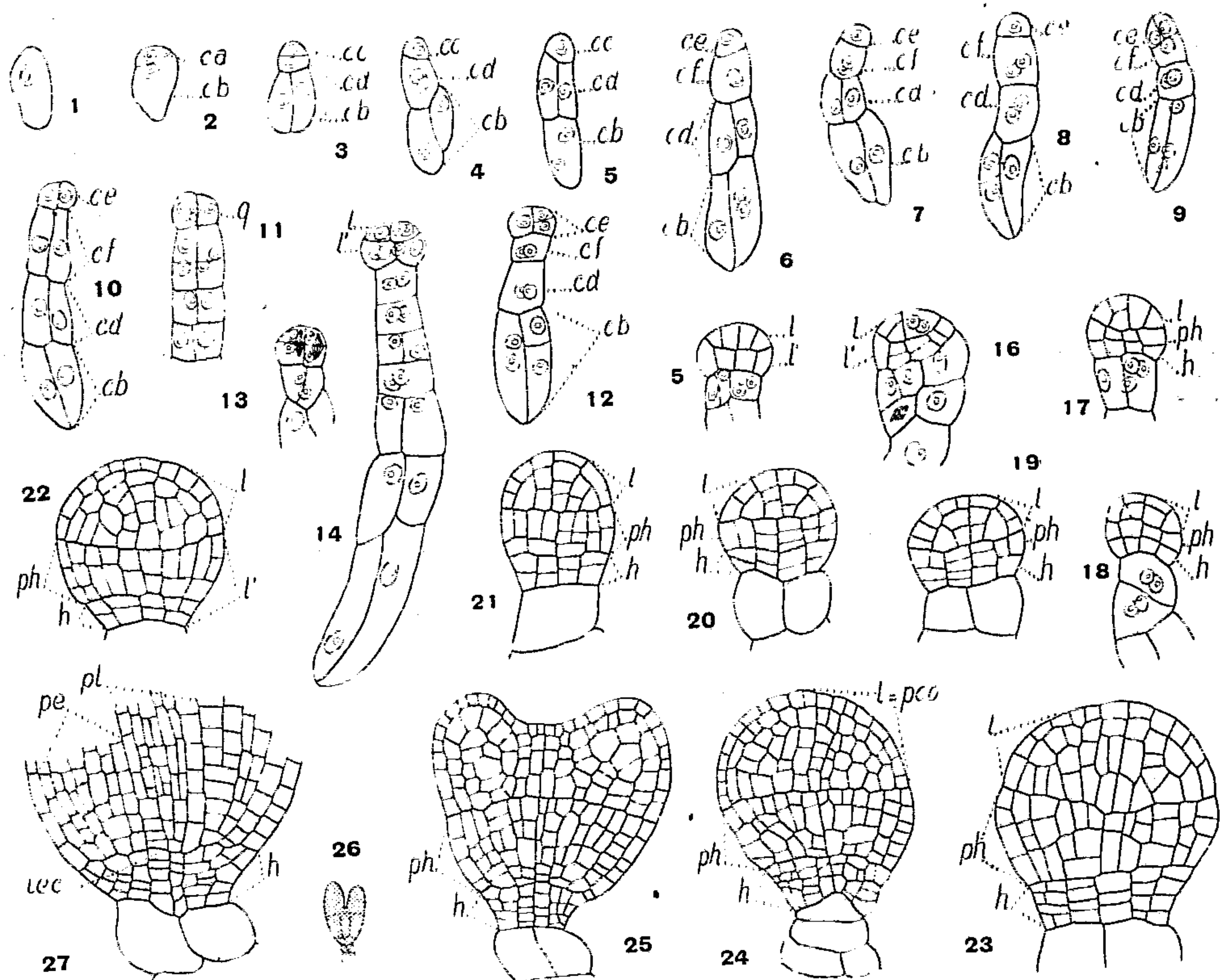


Fig. 1 à 27. — *Trigonella cærulea* Ser. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc*, cellule fille supérieure et *cd*, cellule fille inférieure de la cellule apicale; *ce*, cellule fille supérieure de *cc*, donnant l'embryon proprement dit; *cf*, cellule fille inférieure de *cc*; *q*, quadrants; *l*, octants supérieurs ou partie cotylée *sensu lato*; *l'*, octants inférieurs engendrant la partie hypocotylée, *ph*, et la région hypophysaire, *h*; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *pe*, périblème; *pl*, plérome. G. : 300; 230 en 24, 25 et 27; 25 en 26.

plérome ne sont identifiables que lorsque les cotylédons ont déjà pris un certain développement (*fig.* 27). Les quatre éléments se cloisonnent transversalement un certain nombre de fois. Le groupe cellulaire circumaxial, qui résulte de ces divisions, fournit vers le haut les initiales de l'écorce de la racine, vers le bas les premiers éléments de l'assise calyptrogène. Les cellules périphériques, en se cloisonnant horizontalement, puis verticalement, interviennent dans la construction des portions latérales de la coiffe. Ainsi, l'assise *h* donne naissance à une véritable hypophyse (*fig.* 19 à 27).

([2]) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 81, 1934, p. 755.

En résumé, il existe les analogies les plus étroites entre l'embryogénie du *T. cærulea* et celle du *T. Fœnum-græcum*. Les deux espèces se rattachent au mégarchétype VI dans le 17e groupe de la troisième période ([3]). L'étude d'autres représentants du genre confirmera probablement l'homogénéité du groupement à ce point de vue. L'existence de segmentations plus régulières chez le *T. cærulea* a permis de démontrer clairement la présence d'une hypophyse véritable et de préciser l'origine des initiales de l'écorce et de l'épiderme de la tige. Entre les deux espèces, la seule différence un peu importante réside dans la forme de la tétrade troisième qui appartient à la variante A_2 chez le Fenugrec, à la variante A_1 chez le *T. cærulea*; en conséquence, l'étage *cf*, qui du reste n'intervient pas dans la construction de l'embryon proprement dit, mais participe seulement à l'édification de la partie supérieure du suspenseur, est constitué initialement par deux cellules superposées dans la première espèce, par deux cellules juxtaposées dans la seconde espèce.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude des poils siliceux de* Quisqualis indica. Note de Mlle **Nicole Pireyre**, présentée par M. Roger Heim.

Kohl ([1]), dans ses études sur les cystolithes, parle de cystolithes uniquement siliceux. En les recherchant, nous n'avons trouvé que des poils anormaux et très résistants dans leur partie basale. Ces poils sont mentionnés sans explication par Solereder ([2]). Heiden ([3]) essaie de les étudier et prétend être en présence de poils bicellulaires, puis il déclare que « ces poils à deux chambres sont unicellulaires » et « que le cytoplasme s'est retiré à la base en sécrétant une petite peau ».

Nous avons étudié l'évolution de la structure chimique de ces poils sur une Combrétacée originaire du Bengale : le *Quisqualis indica* (L.).

Aux abords du méristème de la tige de *Quisqualis* se différencient des cellules qui dépassent légèrement les cellules épidermiques voisines (*fig.* 1). Elles donnent bientôt des poils allongés, à membrane fine et cytoplasme dense, atteignant jusqu'à quinze fois la longueur des cellules épidermiques normales (*fig.* 2, 3, 4). A ce stade, la membrane subit un épaississement interne important surtout dans sa moitié terminale où le cytoplasme refoulé vers l'axe du poil forme des traînées granuleuses. La masse principale cytoplasmique, assez conique, occupe la moitié basale du poil (*fig.* 5).

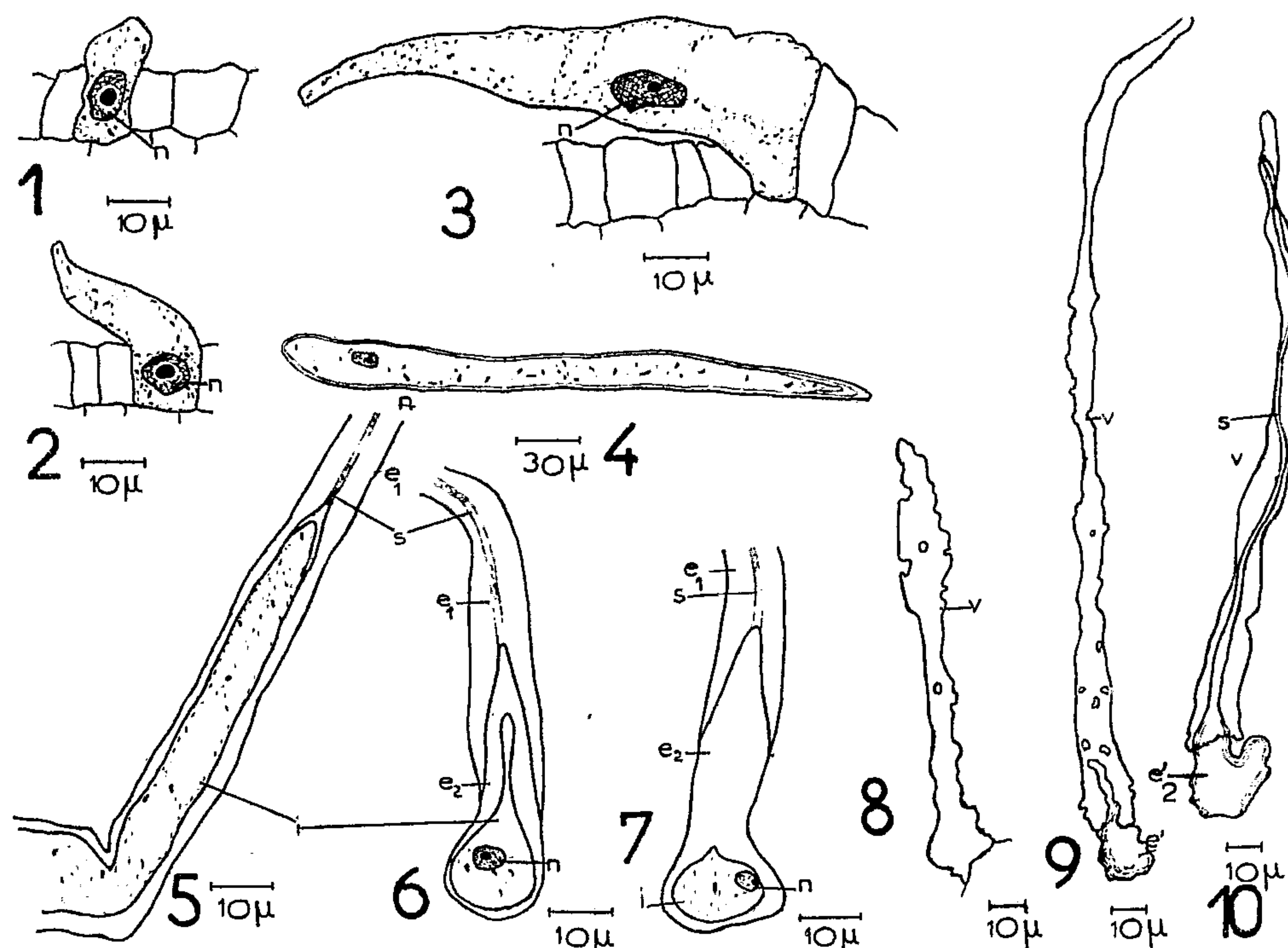
([3]) R. Souèges et P. Crété, *Année biologique*, 28, 1952, p. 30.

([1]) *Anatomisch-physiologische Untersuchung der Kalksalze und Kieselsaüre in der Pflanze*, Marburg, 1889.

([2]) *Systematische Anatomie der Dicotyledonen*, Stuttgart, 1899.

([3]) *Bot. Ctbl.*, 1893, nos 38 à 47, p. 55-56.

Ce stade est très bref, car nous le rencontrons très rarement dans les préparations. Bientôt un second épaississement plus réfringent que le premier coiffe le cône cytoplasmique. Il correspond à la « peau » de Heiden et repousse le cytoplasme à la base du poil. Les poils adultes à membrane



Poils de *Quisqualis indica*. — 1, 2, 3 et 4, poils jeunes; 5, début du deuxième épaississement constitué presque entièrement par de la silice; 6 et 7, poils adultes; 8, 9 et 10, figure de microincinération. *n*, noyau; e_1, premier épaississement; e_2, deuxième épaississement; *s*, loge supérieure; *i*, loge inférieure; *v*, voile silicaté; e_2, reste du deuxième épaississement après la microincinération.

externe épaisse (*fig.* 6 et 7) ont une loge supérieure filiforme renfermant des granulations détachées de la masse principale du cytoplasme et séparée par un épaississement membranaire considérable de la loge inférieure piriforme gardant tous les constituants normaux d'une cellule vivante. Dès le début de l'évolution, le noyau réticulé, semblable à celui des cellules voisines, émigre du centre vers la base de la cellule. Il est visible à tous les stades observés. En effet, par action d'une solution plasmolysante de NaCl, nous avons vu que la cellule reste vivante.

Nature des épaississements. — La différence de réfringence des deux épaississements membranaires laisse supposer entre eux une différence de constitution chimique.

Par l'acide phosphorique iodé et le rouge de ruthénium, nous voyons que la membrane externe est presque complètement pectique. La cellu-

lose, en petite quantité, y est difficilement décelable. L'épaississement entourant le cytoplasme présente aussi quelques composés pecto-cellulosiques, mais prend très peu les colorants. Il s'y trouve donc une matière étrangère. Pensant à un corps organique, nous avons employé l'acide sulfurique. La partie externe du poil est attaquée par l'acide et ne laisse subsister qu'un cylindre creux correspondant à la lumière filiforme axiale du poil. Le second épaississement réfringent ne subit que de légères déformations dues aux composés pecto-cellulosiques qu'il renferme. Les différents colorants employés, après l'action de SO_4H_2, ne réagissent pas. La potasse bouillante, solvant habituel de la cutine, donne également des résultats nuls. L'acide sulfurique permet donc de mettre en évidence une substance minérale. Nous avons recherché cette substance par la méthode de microincinération. Chez les poils jeunes, nous retrouvons, après passage au four Policard, un léger voile orné de perforations. Ce voile n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique. C'est une formation silicatée entourant les jeunes poils (*fig.* 8). Chez les poils adultes, nous trouvons à la base une masse plus ou moins globuleuse surmontée d'une partie filiforme de même substance. C'est de la silice correspondant au second épaississement du poil. Nous retrouvons aussi l'ancien voile silicaté (*fig.* 9 et 10).

En conclusion, les poils de *Quisqualis*, normaux au début de leur développement, présentent ensuite deux épaississements, le premier pectique, le second presque entièrement siliceux. Ce dernier provoque la séparation du poil en deux loges et forme une coque autour de la masse cytoplasmique principale de la cellule qui demeure malgré tout vivante.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Le conditionnement dans l'écorce cérébrale chez l'Homme étudié par la méthode électroencéphalographique.* III. *La différenciation des réflexes conditionnés électrocorticaux et le conditionnement des images consécutives.* Note (*) de M. **Nicolas A. Popov**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Certains auteurs mentionnent la possibilité d'obtenir une différenciation des réflexes conditionnés électrocorticaux chez l'Homme, sans prêter beaucoup d'attention à ce phénomène [Jasper et Shagass ([1]), 1941; Motokawa ([3]) et ([4]), 1949; Iwama ([5]), 1950, etc.]. Cependant la question n'est pas simple et demande pour sa solution beaucoup d'efforts. Dans nos expériences, nous avons enregistré la dérivation occipito-temporale de l'électroencéphalogramme chez quatre sujets ayant de bonnes ondes α dans l'obscurité totale avec les yeux ouverts. L'élaboration de la différenciation n'était pas facile; deux sons d'une flûte ont été utilisés : un son ordinaire,

---

(*) Séance du 9 février 1953.

qui était toujours (sauf pendant les épreuves) accompagné par l'éclairement de l'œil; et un son plus bas (une octave) qui n'était jamais accompagné par la lumière.

Nous avons comparé les réactions d'arrêt produites sur les ondes α par l'action du son ordinaire isolé et du son bas au cours du conditionnement (5).

Voici le pourcentage des résultats négatifs dans les épreuves au son :

Sujets........	M. R.		D. N.		M. V.		G. E.	
Son..........	Ordinaire.	Bas.	Ordinaire.	Bas.	Ordinaire.	Bas.	Ordinaire.	Bas.
%............	5,6	40	20	85	9	20	0	0

Chez tous les sujets sauf G. E., le pourcentage des résultats négatifs était donc beaucoup plus grand dans les épreuves avec le son bas que dans les épreuves avec le son ordinaire, ce qui montre la tendance nette à la différenciation. Chez M. R. le pourcentage des cas négatifs pour le son bas dans la première moitié des épreuves a été de 35 et dans le dernier quart 60, tandis que le son ordinaire provoquait presque toujours la réaction d'arrêt α. La figure 1 illustre un résultat caractéristique.

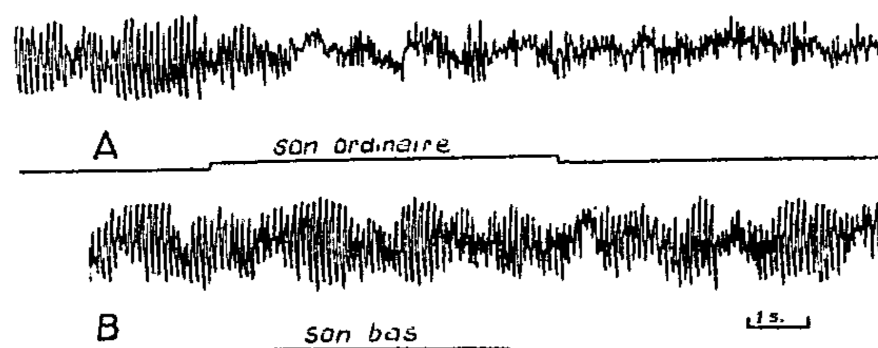


Fig. 1. — A, le son ordinaire isolé provoque la réaction d'arrêt; B, le son bas ne provoque aucun effet.

A ces résultats, il convient de joindre certaines observations qui peuvent présenter un intérêt spécial. On sait qu'un éclairement bref de l'œil provoque l'apparition d'images consécutives. La relation de ce phénomène avec l'E. E. G. a été bien étudiée par Jasper et Cruikshank (1937) (2). Nous étions en droit d'espérer qu'après l'établissement d'un conditionnement son-lumière, le son isolé amènerait également la perception d' « images consécutives ». Cette anticipation s'est trouvée vérifiée de la façon suivante :

Les sujets M. R., G. E., D. N. et M. V. étaient invités à indiquer le moment d'apparition de leurs images consécutives en agissant sur un ballon pneumatique. Au cours de chaque combinaison, au moment de l'allumage

(1) H. Jasper et Ch. Shagass, *J. Psychol.*, **28**, 1941, p. 373.
(2) H. Jasper et Cruikshank, *J. Gen. Psychol.*, **17**, 1937, p. 29-48.
(3) Iwama, *Tohoku J. Exper. Med.*, **52**, 1950, p. 53-67.
(4) Motokawa, *Ibid.*, **51**, 1949, p. 215-223.
(5) N. Popov, *Études de Psychophysiologie*, I, II, III, Paris, 1948-1950.

de la lampe, le sujet observait un carreau lumineux pendant environ 1/5 de seconde. Quelque temps après la disparition de la lumière, le sujet observait et indiquait les première, deuxième, ... « images consécutives ». Or, après quelques essais, le son isolé lui-même commença à provoquer l'apparition d' « images consécutives » qui se plaçaient dans le même ordre temporel que celui enregistré après les combinaisons son-lumière. Chez M. R. le son ordinaire dans tous les cas provoquait seul l'apparition des « images consécutives », tandis que le son bas ne provoquait aucun effet (*fig.* 2). Chez M. V., on n'a pas constaté le conditionnement des « images » [2] et [5].

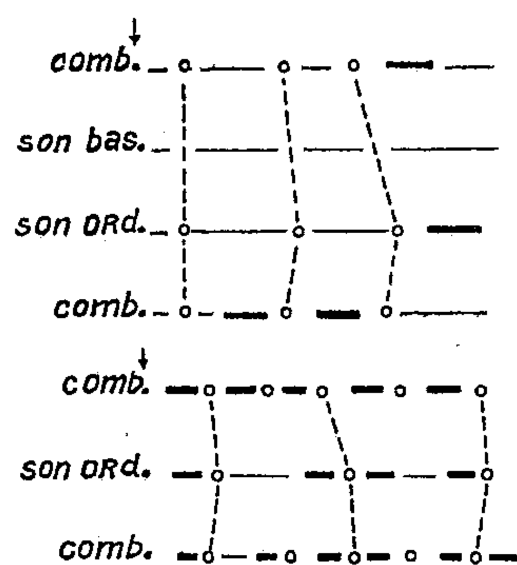


Fig. 2.

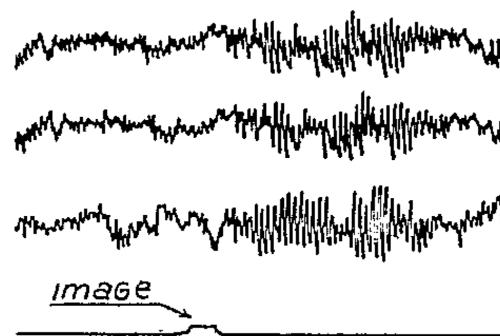


Fig. 3.

Fig. 2. — Schémas des protocoles de deux séries (N 114 et N 118). Le son ordinaire provoque l'apparition des « images consécutives » et de groupes d'ondes α dans le même ordre temporel que pendant les combinaisons son-lumière. *Cercle* ○, image consécutive; *trait* —, rythme α; *flèche* ↓, début du son.

Fig. 3. — Document relatif à l'apparition d'une « image consécutive » (indiquée sur la ligne inférieure), après l'action du son ordinaire. On voit que l'image est suivie d'un groupe d'ondes α.

En somme, lorsque le conditionnement est réalisé, le son ordinaire isolé peut provoquer non seulement l'arrêt α pendant l'action du son, mais encore la prolongation de cet arrêt après la cessation du son, ainsi que l'apparition d' « images consécutives »; on doit noter aussi la présence caractéristique de groupes d'ondes α dans l'E. E. G. (*fig.* 3) s'intercalant avec les « images consécutives » (dans 941 cas sur 987) après l'action du son isolé.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *L'effet inhibiteur spécifique de la méthionine dans la formation de la méthionine-synthase chez* Escherichia coli. Note de MM. **Melvin Cohn**, **Georges-N. Cohen** et **Jacques Monod**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La présence de méthionine à concentration relativement élevée pendant la croissance d'*Escherichia coli* inhibe la formation du système enzymatique responsable de la synthèse de la méthionine.

Dans deux Notes précédentes, Monod et Cohen-Bazire (1) ont décrit les effets inhibiteurs spécifiques des galactosides d'une part, des dérivés indoliques (dont le tryptophane) d'autre part dans la synthèse constitutive de la β-galactosidase, et de la tryptophane-desmase respectivement. Nous avons recherché un effet analogue dans la formation du système [décrit par Gibson et Woods (2) et que nous appellerons ici « méthionine-synthase »] qui chez *E. coli* effectue la synthèse de la méthionine à partir d'homocystéine et de sérine, en présence d'acide *p*-aminobenzoïque et de glucose.

Nous avons utilisé la souche ML *d'E. coli* et la souche L III d'*Aerobacter aerogenes*. Les bactéries étaient cultivées en milieu minéral 56 additionné de glucose (3 g/l) et de l'acide aminé à essayer. Les cultures étaient agitées à 37° en fioles coniques. Les prélèvements étaient effectués pendant la phase exponentielle de croissance, lorsque les bactéries avaient accompli 10 divisions environ dans les conditions ainsi définies. Les échantillons étaient immédiatement refroidis par addition de glace pilée, puis les bactéries étaient lavées par quatre centrifugations successives dans une solution-tampon de phosphate de potassium M/20 à pH 7. L'activité de l'enzyme était déterminée par dosage de la méthionine formée en 1 h à 37° dans un mélange agité contenant initialement par millilitre : DL-homocystéine, 500 μg; DL-sérine, 500 μg; PAB, 1 μg; glucose, 2 mg; phosphate de potassium, pH 7,0, q. s. p. M/20; suspension bactérienne, 300 μg N. A la fin de l'essai, le mélange était porté à 100° C pendant 5 mn, puis les bactéries étaient éliminées par centrifugation. Comme témoin de chaque essai, on disposait d'un double, porté à 100° à temps zéro. On dosait la méthionine microbiologiquement, dans l'essai et dans le témoin, à l'aide d'un mutant *d'E. coli* exigeant la méthionine et l'utilisant à l'exclusion de l'homocystéine. Des expériences de contrôle ont montré : 1° qu'il n'y avait pas de méthionine synthétisée en l'absence d'homocystéine; 2° que la quantité de méthionine trouvée après digestion était la même, que l'arrêt de la réaction eût été obtenu par ébullition, par addition de toluène, ou par centrifugation simple; 3° que la méthionine ajoutée avant la réaction était toujours récupérée quantitativement.

Le tableau suivant donne une série de résultats caractéristiques, obtenus avec le mutant à galactosidase constitutive d'*E. coli* ML (1). Dans cette expérience on a déterminé simultanément l'effet de divers aminoacides sur la formation de la β-galactosidase et de la méthionine-synthase. On voit que la plupart des aminoacides ont une action non négligeable sur la formation de chacun des deux enzymes, mais qu'il n'y a aucune corrélation apparente entre les effets sur la galactosidase et sur la méthionine-synthase. La plupart de ces effets ne dépassent d'ailleurs guère 35 % en plus ou en moins par rapport au témoin. On peut noter cependant une inhibition de près de 50 % de la formation de méthionine-synthase en présence de leucine. Nous ne chercherons pas ici à interpréter ces effets variés et complexes : le fait essentiel est l'absence, pratiquement totale, de la méthionine-synthase chez les bactéries cultivées en

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 417 et 530.

(2) Symp. sur le métabolisme microbien, 1952, p. 86. 2e Congrès International de Biochimie, Paris.

présence de méthionine, le niveau de la β-galactosidase étant au contraire pratiquement inchangé chez ces mêmes bactéries. Chez *Aerobacter aerogenes* L III, la présence de méthionine pendant la croissance supprime également la formation de méthionine-synthase, alors qu'elle accroît de 75 % la formation de tryptophane-desmase ([1]).

Activité spécifique de la méthionine-synthase et de la β-galactosidase chez E.Coli *après croissance en présence de divers acides aminés.*

Amino acide ajouté au milieu (M/150).	Méthionine-synthase (*).	Pourcentage d'effet par rapport au témoin.	β-galactosidase (**).	Pourcentage d'effet par rapport au témoin.
Sans addition.......	450	0 (témoin)	1540	0 (témoin)
DL-méthionine......	<4	> −99	1480	− 4
L-leucine...........	220	−50	1380	−10
DL-isoleucine.......	280	−36	1440	− 7
DL-valine..........	360	−18	1080	−24
DL-phénylalanine...	320	−27	1300	−15
DL-thréonine.......	360	−18	1450	− 6
L-histidine.........	540	+23	1100	−29
DL-sérine..........	600	+36	1070	−30
L-arginine..........	600	+36	1430	− 7
L-proline...........	600	+36	1140	−26
L-tryptophane......	620	+41	1380	−10

(*) Activité en mμM de méthionine synthétisée par heure par milligramme d'azote bactérien à 37°C.
(**) Activité en μM d'*o*-nitrophénol-β-D-galactoside hydrolysé par heure, par milligramme d'azote bactérien à 28°C.

Les expériences de contrôle mentionnées ci-dessus permettent d'écarter l'hypothèse que la méthionine agisse en induisant un enzyme qui la détruirait. D'autres essais ont montré que l'activité spécifique de la méthionine-synthase ne diminuait, en présence de méthionine, que pour autant qu'il y avait croissance.

Il est donc vraisemblable que l'effet de la méthionine est dû à l'inhibition de la *synthèse* d'un constituant protéinique du système méthionine-synthase. Cet effet constituerait ainsi un exemple de plus de l'inhibition spécifique de la synthèse constitutive d'un enzyme, par un dérivé de son substrat normal.

ANTHROPOLOGIE PHYSIOLOGIQUE. — *De l'évolution d'un caractère physiologique dans l'espèce humaine. Age des premières règles : moyenne, coefficient de variation.* Note (*) de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

L'âge d'apparition des premières règles est un caractère racial qui varie sous l'action de multiples facteurs géographiques et sociaux. Or, ce carac-

(*) Séance du 9 février 1953.

tère varie aussi avec le temps sans que puisse être effectivement démontré quelle est l'action du milieu qui le fait varier.

Bolk (1) et (2) signale en Hollande pour la première fois une précocité plus grande chez les filles que chez leurs mères dans l'âge d'apparition des premières règles.

En Amérique, Popenoe (3), Gould et Gould (4) et Mills (5) arrivent à des conclusions analogues et généralisent le fait que les règles apparaissent d'autant plus tôt qu'on examine des générations plus récentes.

Nous avons, en France, examiné 1932 femmes parisiennes de clientèle hospitalière. Ces femmes, de milieu social comparable, ouvrier ou petit bourgeois, étaient en majorité nées à Paris, une partie étant née dans le Nord-Ouest de la France. Le tableau I résume les résultats obtenus par l'étude de notre série comparativement aux séries établies au siècle dernier dans les hôpitaux parisiens par Brierre de Boismont (6) et Soyre (7). Nous avons ajouté à ces statistiques celle de Lagneau (8), bien que cet auteur ait mélangé des groupes de milieux sociaux différents. Le calcul des moyennes a été établi par nous de la même façon pour toutes les séries, à partir du tableau de répartition par classe d'âge et en prenant comme unité de classe d'âge : une année + 0,45.

TABLEAU I.

	n.	M.	σ.	C.V.
Brierre de Boismont....	171	15,319 ± 0,208	2,731	17,82 ± 0,994
Soyre.................	1 000	15,490 ± 0,077	2,444	14,84 ± 0,363
Lagneau..............	3 322	15,400 ± 0,048	2,795	18,15 ± 0,199
Leschi................	1 932	13,738 ± 0,044	1,677	12,20 ± 0,199

Le tableau I met en évidence :

1° Une précocité de l'âge d'apparition des premières règles dans notre série par rapport aux séries passées.

2° Une diminution significative du coefficient de variation dans notre série, parallèlement à la diminution de la moyenne.

Nous avons alors, à l'intérieur de notre série, distingué trois groupes : groupe A, femmes nées en 1910 ou avant; groupe B, femmes nées entre 1910 et 1925; groupe C, femmes nées en 1925 et après.

(1) *Koninklije Akad. van. Wetenschappen te Amsterdam*, 26, n°s 1-10, 1923, p. 650-663.
(2) *Z. f. Geburtshilfe*, 89, 1925, p. 364-380.
(3) *Eug. News.*, 13, 1928, p. 101.
(4) *J. Amer. Med. Ass.*, 98, 1932, p. 1349-1352.
(5) *Human Biology*, 9, n° 1, 1937, p. 43-56.
(6) *Mém. Acad. Méd.*, 9, 1841, p. 104.
(7) *Gaz. des Hôpitaux*, 111, 1863, p. 441-442.
(8) *Anthropologie de la France*, Paris, 1879.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

	n.	M.	σ.	C.V.
A	733	13,981 ± 0,085	1,805	12,91 ± 0,446
B	1 331	13,709 ± 0,045	1,675	12,22 ± 0,240
C	168	13,349 ± 0,110	1,429	10,70 ± 0,590

Nous observons là aussi deux sortes de faits :

1° Précocité dans l'âge d'apparition des premières règles chez les groupes les plus jeunes par rapport aux plus âgés.

$$B - C = 0,360 \pm 0,118,$$
$$A - B = 0,272 \pm 0,096,$$
$$A - C = 0,632 \pm 0,139.$$

2° Diminution régulière du coefficient de variation. Entre A et C, la différence est significative au seuil de 3 °/₀₀, si elle ne l'est pas entre B et C.

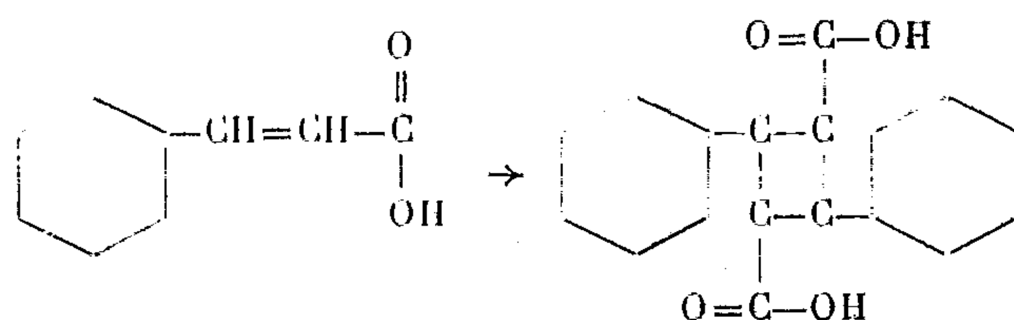
Ces observations appellent quelques remarques. La clientèle hospitalière examinée par nous à Paris présente, par rapport à celle du siècle dernier, une précocité de plus en plus grande en ce qui concerne l'âge d'apparition des premières règles. La cause de cette précocité évidente même à l'intérieur de notre série est difficilement appréciable. Le changement des conditions de vie depuis un siècle peut en être l'origine. De plus, la clientèle hospitalière devient de plus en plus bourgeoise et l'on sait que les classes sociales à niveau de vie élevé ont les règles les plus précoces. Cependant, à côté de la variation de moyenne observée depuis un siècle, nous avons noté une variation du coefficient de variation telle que ce coefficient devient de plus en plus faible. Les valeurs obtenues dans chaque série se resserrent de plus en plus autour de leur moyenne. Ce fait est net, des séries du siècle dernier à la nôtre, comme, dans notre série, du groupe d'âge le plus ancien au plus jeune. Cette observation laisse supposer que notre population n'est pas plus hétérogène que les populations examinées, dans des conditions analogues, au siècle dernier et que, si l'action du milieu intervient, ce n'est pas par un apport de types sociaux différents.

L'étude des coefficients de variation, de la variabilité d'un phénomène, est d'un grand intérêt au point de vue évolutif. Sans essayer d'appliquer aux faits observés par nous des interprétations plus ou moins hypothétiques, il nous a paru de première importance de les rapporter, car ils montrent l'évolution au cours du temps, dans l'intervalle d'un siècle, non seulement de la grandeur d'un phénomène, mais encore de sa variabilité, exprimée par le coefficient de variation de Pearson, (100× déviation standard)/moyenne, donc caractéristique indépendante de la moyenne.

HISTOLOGIE. — *Sur la mise en évidence histologique d'un émetteur α par des phénomènes de fluorescence*. I. Note de M. **Friedrich Ludwig**, présentée par M. Frédéric Joliot-Curie.

Les expériences décrites ci-dessous ont pour but d'utiliser le principe de la radiofluorescence pour la détection d'une substance marquée dans une coupe histologique. Il s'agit de traiter la coupe avec un corps hautement fluorescent (radiofluorochrome = RFC) impressionnant spécifiquement les éléments tissulaires au sein desquels l'expérimentateur peut s'attendre à la présence du corps radioactif. Ce principe est réalisé avec le mésothorium palmitique comme substance à mettre en évidence et un hydrocarbure polycyclique fluorescent (2) (11) comme corps susceptible de donner des scintillations (RFC). Des particules α peuvent à l'intérieur d'un RFC cristallin (3), (19), (20), (23) produire des scintillations accessibles à la microscopie ordinaire [sphintaroscopie, Crookes (3), (21)], bien que la durée d'une telle scintillation ne soit de l'ordre de 10^{-8} s (19). Pour des raisons analogues, les premières autoradiographies histologiques ont été réalisées avec le polonium (14), donc un émetteur α énergétique.

Le choix d'une substance marquée dont les propriétés physiques sont analogues à celles des graisses proprement dites s'impose du fait que seulement celles-ci permettent une imprégnation spécifique (15). La coloration ordinaire de graisses histologiques est basée sur la solubilité du colorant utilisé dans les graisses (16), (18). Il en est de même avec l'imprégnation des graisses histologiques avec un hydrocarbure polycyclique, cette catégorie d'hydrocarbures étant liposoluble (24). C'est ainsi que le principe développé ici, au moins dans sa forme actuelle, ne s'applique qu'aux corps gras et aux lipides du tissu à examiner.



Le RFC [acide pyrényle-3-β-acrylique [*figure* (1)], comme la plupart des hydrocarbures polycycliques, devient fluorescent non seulement en lumière ultraviolette (5), (2), (1), mais aussi sous un bombardement radioactif (4), (13), (17). Les colorants organiques par contre, utilisés comme fluorochromes pour des études en lumière de Wood (8), ne deviennent pas fluorescents sous l'influence de rayons radioactifs (4). Les fluorochromes tels que la chlorophylle (25), qui ont été proposés pour l'étude microsco-

tique de graisses sans fluorescence primaire ([10]), ([15]), ne conviennent donc pas à ce but. Les hydrocarbures polycycliques, par contre, dont la répartition tissulaire a été récemment étudiée par Graffi en lumière de Wood ([7]), ([8]), jouent aussi un rôle important dans la technique des mesures de la radioactivité ([11]), ([12]), ([13]), ([22]). Comme fluorochromes ordinaires ([15]) ou pour des compteurs à scintillation leurs solutions organiques ([11]), ([17]) ou leurs solutions solides ([22]) montrent un rendement satisfaisant. Mais l'observation de scintillations visibles, au moins dans des conditions histologiques, doit s'appuyer sur un RFC solide. Il est donc nécessaire de transformer celui-ci, au sein de la graisse étudiée, à l'état solide. Pour réaliser la cristallisation du RFC dans les graisses de la coupe, j'ai eu recours au principe de la photodimérisation ([2]), ([6]) de celui-ci par une irradiation intense en lumière ultraviolette (*fig.*). La dimérisation de l'acide pyrényle-3-β-acrylique aboutissant à la réalisation d'une molécule à peu près insoluble est la méthode de choix, le RFC dilué dans les graisses d'une

---

([1]) A. Bergman et M. Bograchov, *Amer. J. Org. Chem.*, 62, 1940, p. 3016.

([2]) E. Cattelain, *Anthracène*; Grignard, *Trait. Chim. Org.*, 17, Paris, 1949, Masson et Cie.

([3]) W. Crookes, *Proc. Roy. Soc.*, 71 A, 1903, p. 405.

([4]) M. Curie, *Fluorescence et phosphorescence*, Paris, 1946, Hermann et Cie, p. 162.

([5]) J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, 104, 1869, p. 276.

([6]) M. Deribère, *Les applications pratiques des rayons ultraviolets*, Dunod, Paris, 1947, p. 173 et suiv.

([7]) A. Graffi, *Arch. Geschwforsch.*, 1, 1944, p. 47.

([8]) A. Graffi, *Arb. Staatl. Inst. exper. Ther.*, 39, 1940, p. 21.

([9]) M. Haitinger, *Fluoreszenzmikroskopie*, Leipzig, 1936, *Akad. Verlagsgesellsch.*

([10]) M. Haitinger, H. Joerg et V. Reich, *Z. Angew. Chemie*, 41, 1928, p. 815.

([11]) H. Kallmann, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 621.

([12]) H. Kallmann, *Research.*, 2, 1949, p. 62.

([13]) H. Kallmann, *Nucleonics*, 6, 1950, p. 71.

([14]) A. Lacassagne et J. Lattes, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 488.

([15]) F. Ludwig, *Les hydrocarbures polycycliques en tant que fluorochromes des graisses tissulaires* (*Revue d'optique*) (sous presse).

([16]) L. Michaelis, *Arch. Mikr. Anat.*, 94, 1936, p. 580.

([17]) G. T. Reynolds, *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 188.

([18]) B. Romeis, *Virch. Arch.*, 264, 1934, p. 301.

([19]) E. Rutherford et H. Geiger, *Phil. Mag.*, 20, 1950, p. 691.

([20]) E. Rutherford, *Proc. Roy. Soc.*, London, 83 A, 1910, p. 561.

([21]) E. Rutherford et C. P. Chadwick, *Radiations from radioactive substances*, Cambridge, England, 1932.

([22]) M. Schorr, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1928.

([23]) M. Tubiana, *Les isotopes radioactifs en biologie et médecine*, Paris, 1950, Masson et Cie, p. 91.

([24]) F. Versman, *Chem. News*, 30, 1874, p. 204.

([25]) A. Wilschke, *Z. Wiss. Mikros.*, 31, 1939, p. 21.

coupe histologique n'étant pas accessible à une opération chimique ordinaire. La photodimérisation de l'anthracène est connue depuis longtemps ([2]). Elle s'opère dans les différents solvants selon leur absorption spécifique ([6]). Mais tandis que le di-anthracène, obtenu par irradiation, n'a plus de fluorescence (règle de Liebermann) par une modification de sa structure ortho-quinoïde ([5]), l'acide pyrényle-3-β-acrylique ([1]) est susceptible de se dimériser sans perdre sa fluorescence. Le produit de dimérisation apparaît, après l'irradiation de la coupe, à l'intérieur des graisses en forme de cristaux hautement fluorescents.

BIOLOGIE. — *A propos de la formation des cristaux sur la membrane de Poulet inoculée avec des bacilles de Stéfansky.* Note ([1]) de M. ROBERT NOËL et Sœur MARIE-SUZANNE, présentée par M. Léon Binet.

Sur la membrane allanto-choriale des embryons de poulets inoculés avec des bacilles de Stéfansky selon la méthode décrite par l'un de nous ([2]), on voit apparaître à partir du 7e ou 8e jour après l'inoculation, des amas arrondis, blanchâtres ou grisâtres de la grosseur d'une tête d'épingle en verre. Ces amas sont isolés ou groupés, formant parfois des chaînes. On les rencontre tantôt au voisinage du point d'inoculation, tantôt essaimés sur toute la surface de la membrane. Ces formations sont incrustées sur la face interne, en contact avec le liquide amniotique. Elles existent dans 32,4 % de nos inoculations.

L'examen sur frottis montre qu'il s'agit de cristaux polymorphes, rectangulaires ou allongés en aiguilles de dimensions très variables.

Le passage dans les fixateurs usuels, l'alcool, le toluène, la paraffine les laissent inaltérés.

On les voit sur les coupes tantôt isolés, tantôt mélangés à des bacilles ou agglomérés à un magma jaunâtre formant alors de petites boules bien délimitées.

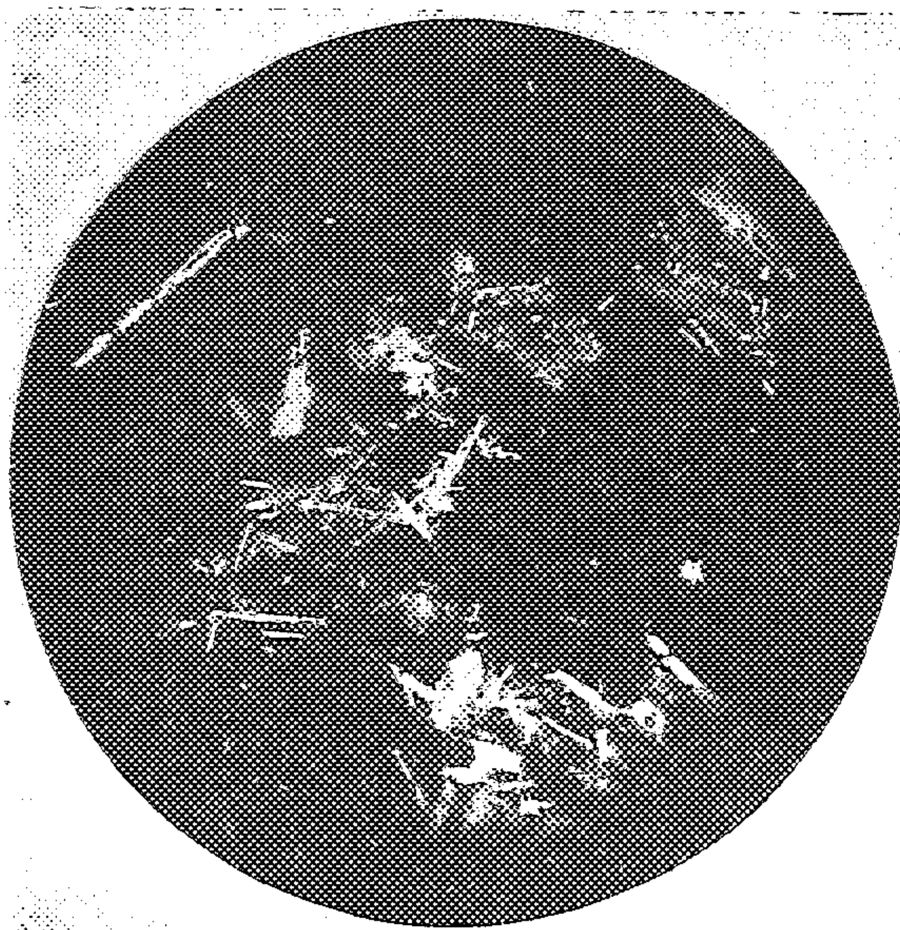
Ces cristaux sont insolubles dans l'éther et le chloroforme et résistent aux acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique.

La réaction des stérides et des saponosides reste négative. On n'y trouve ni complexes phosphatiques, ni groupements thiols, mais la réaction au Soudan est assez nettement positive. De l'avis du Professeur Paget, de Lille, à qui nous devons ces résultats, il existe probablement une double liaison et l'on se trouve, sans doute, en présence d'acides voisins des acides tuberculins stéariques.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 12566 déposé le 30 mai 1949, ouvert à la demande des auteurs le 9 février 1953.

([2]) *Culture du bacille de Stéfansky sur embryon de poulet* (*Société de Biologie*, 24 janvier 1948, p. 35).

Nous avons essayé d'obtenir ces cristaux en dehors de l'œuf; à cet effet, des membranes incubées pendant neuf jours ont été mises dans des boîtes de Carrel, ensemencées avec des bacilles de Stéfansky, et placées à l'étuve à 39°. Le résultat a été négatif et on n'a obtenu ni culture de bacilles, ni formation de cristaux.



Photographie des cristaux en lumière polarisée.

Au cours d'autres essais, des émulsions de bacilles de Stéfansky en sérum physiologique ont été laissées soit à la température ambiante du laboratoire, soit à l'étuve à 39°; là encore, même après six mois, les résultats ont été entièrement négatifs.

Des organes de rats riches en bacilles de Stéfansky placés dans les mêmes conditions expérimentales n'ont donné, après un laps de temps de plusieurs mois, aucun résultat positif.

Des recherches sont actuellement en cours pour l'étude du problème dont nous donnons ici, pour prendre date, les premiers résultats obtenus.

TECHNIQUE HISTOCHIMIQUE. — *Un nouveau procédé de fixation par congélation pour études histochimiques.* Note de M. **Alexandre Gourévitch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Il n'est pas toujours facile de localiser correctement les constituants chimiques de la cellule sur une préparation histologique, car il arrive souvent que la fixation habituelle par les fixateurs liquides ne permette

pas l'insolubilisation sur place des substances chimiques. Au cours de travaux sur le glycogène de la rétine ([1]), nous nous sommes heurté à cette difficulté : lors de la fixation il est difficile d'empêcher la « fuite » de glycogène, c'est-à-dire son déplacement spatial ([2]), ([3]), ([4]). Il existe néanmoins une méthode de fixation histochimique qui semble donner des résultats satisfaisants, notamment pour le glycogène : la méthode d'Altmann-Gersh ([5]) dénommée par les auteurs américains « freezing-drying » (congélation-dessiccation). Le principe en est le suivant : la pièce à fixer est rapidement congelée à une température de — 195° à — 117°. On élimine ensuite la glace formée dans les tissus par sublimation dans le vide, à une température de — 66° à — 20°. On obtient ainsi sans intervention d'aucun agent chimique une pièce sèche; la morphologie cellulaire est plus ou moins bien conservée et les constituants chimiques des tissus restent en place. On parachève parfois la fixation de la pièce sèche en coagulant les protéines *in situ* par l'alcool absolu, à la température du laboratoire ([6]), ([7]).

L'appareillage compliqué et coûteux qu'elle exige nous a interdit de recourir à cette méthode; mais nous avons mis au point un procédé simplifié, en dissolvant dans l'alcool froid la glace formée dans les tissus, au lieu de la sublimer.

L'appareillage nécessaire se trouve ainsi simplifié. Voici les considérations qui nous ont guidé :

1. Un tissu brusquement congelé à très basse température peut être considéré, à certains égards, comme déshydraté : les cristaux de glace, si petits qu'ils soient, sont séparés, dans l'espace, des constituants solides des tissus; ces derniers ne contiennent pas d'eau.

2. Un glaçon plongé dans l'alcool absolu froid, même à une température très inférieure à 0°, se dissout lentement. On peut régler à volonté la vitesse de dissolution du glaçon : cette vitesse est d'autant plus petite que la température est plus basse. On peut, en abaissant la température, dissoudre le glaçon avec une lenteur telle que le titre de l'alcool ne baisse pas sensiblement, même au voisinage immédiat du glaçon, si l'on prend la précaution d'employer un volume suffisant d'alcool et d'agiter le tout.

([1]) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1839.

([2]) L. Lison, *Histochimie animale*, p. 226, Gauthier-Villars, Paris, 1936.

([3]) B. Romeis, *Mikroskopische Technik*, § 1093, 255, Munich, 1948.

([4]) J. Wallraff et H. Beckert, *Zeitsch. f. mikrosk. anat. Forsch.*, 45, 1939, p. 510.

([5]) D. Glick, *Techniques of Histo a. Cytochem.* New-York, 1949.

([6]) R. Bensley et I. Gersh, *Anat. Record*, 57, 1933, p. 205.

([7]) W. Simpson, *Anat. Record*, 80, 1941, p. 173.

3. L'image histologique du tissu sec (et du tissu sec seulement) n'est pas modifiée par l'action de l'alcool absolu, même à la température ordinaire [6], [7], car les protéines du tissu sec se coagulent *in situ*. D'ailleurs, Simpson a observé que si, au lieu de dessécher le tissu congelé, on le plonge dans l'alcool à — 40°, on obtient des résultats comparables à ceux donnés par la méthode « freezing-drying ».

Voici comment nous avons fixé nos pièces histologiques :

Premier temps. — Tout comme dans la méthode « freezing-drying », les pièces ont été plongées dans l'azote liquide ou l'isopentane [7] refroidi à — 160° environ.

Deuxième temps. — Les pièces ont été placées dans un gros tube contenant de l'alcool absolu, refroidi à une température de — 50° à — 45°. Un dispositif spécial permettait d'agiter le tube, tout en freinant très énergiquement le réchauffement de l'alcool. Après 20 h, la température de l'alcool ne dépassait pas — 25° ou — 20°. Dès avant ce délai, la glace des pièces histologiques a été entièrement dissoute. Pendant ce temps, les constituants solides des tissus congelés que nous considérons comme « secs » ne sont soumis qu'à l'action de l'alcool absolu.

Troisième temps. — Les pièces déshydratées ont séjourné deux à quatre jours dans l'alcool absolu à une température de + 38° environ.

Nous avons expérimenté sur la grenouille et le triton. Les résultats obtenus paraissent assez semblables en ce qui concerne la conservation des détails de la morphologie cellulaire, à ceux que Gersh [8] a obtenus par la méthode « freezing-drying ». En général, la topographie est bien préservée et les organites cellulaires bien en place. La qualité de la fixation varie beaucoup selon les tissus : bonne pour le tissu épithélial (muqueuse intestinale, épithélium et glandes cutanées) par exemple, elle est par contre mauvaise pour le système nerveux central. Cependant, aucune des préparations obtenues jusqu'à présent ne convient aux études cytologiques fines : les structures délicates ont toujours été déchirées par les minuscules cristaux de glace. Nous croyons, par contre, que notre procédé de « congélation-dissolution » convient parfaitement aux études histochimiques. Il nous a permis d'obtenir des préparations de rétine avec bonne conservation du glycogène, sans aucune « fuite » apparente et aussi des préparations avec bonne localisation de la mucine.

---

[8] *Anat. Record*, 53, 1932, p. 309.

MICROBIOLOGIE. — *Action exercée par une endotoxine bactérienne sur l'ascorbie tissulaire chez des animaux normaux.* Note de Mme **Françoise Lacronique**, MM. **Albert Delaunay** et **Florian Delbarre**, transmise par M. Gaston Ramon.

A doses subléthales, des solutions aqueuses *d'endotoxine typhique* sont capables de produire, chez le Rat, d'importantes lésions du tissu lymphoïde (1) et du testicule (2). Selon toute vraisemblance, ces lésions, non spécifiques, ne font que traduire l'existence d'un stress (3). Le stress véritable (au sens de Selye) s'accompagnant dans la règle d'une chute de l'ascorbie surrénale, nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher à différents moments, chez les animaux intoxiqués par l'extrait bactérien, quelle était la teneur des glandes surrénales en acide ascorbique. De cette manière, en effet, nous pouvions obtenir une nouvelle preuve de l'action « stressante » qu'est à même d'exercer l'endotoxine. Toutefois, nous n'avons pas voulu borner là nos investigations; il nous a paru non moins important d'étudier, cette fois encore à diverses périodes de l'intoxication, la teneur en acide ascorbique du thymus (considéré comme échantillon de tissu lymphoïde) et du testicule.

Nos expériences ont porté sur des rats blancs pubères (race Whistar) de 200 à 300 g, de sexe mâle. Ces animaux ont été divisés en 7 lots : 1° 2 rats témoins, n'ayant subi aucun traitement, ont été sacrifiés au début de l'expérience; 2 et 3° 6 rats ont reçu, par voie intrapéritonéale et sous le volume de 1 ml, 0,4 mg d'endotoxine typhique (obtenue par la technique A. Boivin) en solution aqueuse. 3 de ces rats (2e lot) ont été sacrifiés 1 heure plus tard, les 3 autres (3e lot) au bout de 4 heures; 4 et 5° 4 rats, témoins des précédents, ont reçu par voie intrapéritonéale 1 ml d'eau physiologique. Sacrifice pour 2 animaux (4e lot) au bout de 1 heure, au bout de 4 heures pour les 2 autres (5e lot); 6° 3 rats ont été traités, chaque jour, pendant 3 jours, par une injection intrapéritonéale d'endotoxine typhique (1 ml = 0,2 mg de principe actif). Sacrifice le quatrième jour; 7° chez 2 rats, témoins des précédents, ont été faites de simples injections intrapéritonéales d'eau physiologique (1 ml). Sacrifice également le quatrième jour.

Les animaux étaient tués par inhalation d'une forte dose d'éther. A l'autopsie ont été prélevés les surrénales, les testicules et le thymus. Ces organes, sauf les surrénales qui n'ont pas été étudiées sur coupes, ont été divisés en 2 fractions. La première a été soumise aux techniques histologiques classiques. La seconde a servi aux dosages d'acide ascorbique, le dosage étant fait par la méthode classique (décoloration d'une solution tamponnée de dichlorophénol-indophénol) à l'électrophotomètre de Klett ou de Bonet-Maury. Les résultats ont été exprimés en milligramme d'acide ascorbique pour 100 g de tissu.

Résultats. — I. *Dosages d'acide ascorbique.* — Dans les *surrénales* (droite et gauche réunies) : 1° Animaux du premier lot, moyenne : 310; 2° A. du second lot, moyenne : 175;

---

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 133.
(2) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 158.
(3) *J. Physiologie*, 40, 1948, p. 89.

3° A. du troisième lot, moyenne : 221; 4° A. du quatrième lot, moyenne : 251; 5° A. du cinquième lot, moyenne : 250; 6° A. du sixième lot, moyenne : 372; 7° A. du septième lot, moyenne : 313.

Dans les *testicules* (droit et gauche, dosages faits séparément) : 1° moyenne : 28,6; 2° moyenne : 32,5; 3° moyenne : 32; 4° moyenne : 25; 5° moyenne : 26,5; 6° moyenne : 27; 7° moyenne : 28.

Dans le *thymus* : 1° moyenne : 33; 2° moyenne : 55; 3° moyenne : 43,6; 4° moyenne : 35; 5° moyenne : 45; 6° moyenne : 12; 7° moyenne : 34.

II. *Examens histologiques.* — Chez les animaux des 5 premiers lots, lésions très peu marquées (mais ceci ne doit pas étonner, étant donné le moment précoce où avaient eu lieu les prélèvements).

Conclusions. — 1° Chez les rats blancs pubères, une ou des injections d'endotoxine typhique provoquent des modifications de l'ascorbie tissulaire, mais celles-ci varient en fonction de l'organe étudié et du moment de l'examen. Il y a précocement une chute de l'ascorbie surrénale et une augmentation légère mais certaine de l'ascorbie tissulaire. Augmentation aussi de l'ascorbie thymique mais suivie d'une chute remarquable.

2° Les modifications de l'ascorbie tissulaire provoquées par l'endotoxine peuvent fort bien exister en l'absence de toute lésion histologiquement décelable.

3° La chute de l'ascorbie surrénale due à l'extrait bactérien, importante si on la compare à celle entraînée par une simple injection d'eau physiologique, témoigne, par elle-même, en faveur d'une action « stressante » de l'endotoxine.

IMMUNOLOGIE. — *Le virus aphteux de culture* in vivo *sur embryome spécifique et électif, et la vaccination antiaphteuse.* Note de MM. **J. André Thomas, Charles Boulignat, Jean Farges** et **Laurent Cauchy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les variantes O_2, A_5 et C du virus aphteux cultivent toujours sans exception sur embryome géant, spécifique et électif, provoqué chez la Vache. Le virus, produit en quantité immense, est hautement pathogène et bon antigène; il peut être stocké. Il fait son autosynthèse dans les cellules réceptives de l'embryome et non dans la sérosité réactionnelle. Il sert à fabriquer le vaccin antiaphteux selon Waldmann et un vaccin sec, soluble dans l'eau, résorbable.

La méthode de culture massive des virus sur *embryome géant, spécifique et électif*, provoqué chez l'animal naturellement réceptif par implantation de tissus embryonnaires convenablement choisis ([1]) et qui a été appliquée à la production en grande quantité du virus de la fièvre aphteuse ([2]),

([1]) J. André Thomas, *Comptes rendus*, 225, 1952, p. 518.
([2]) J. André Thomas, J. P. Thiery, L. et L. Salomon, *Ibid.*, p. 520.

a fait l'objet, depuis, d'une expérimentation étendue. Nous publierons ailleurs le détail de nos travaux.

1. Le nombre total de Bovins ayant reçu une implantation de tissus épithéliaux électifs de fœtus de Vache est actuellement de 64. Nous tenons compte, dans cette Note, de notre troisième campagne de recherches expérimentales sur la fièvre aphteuse, portant sur 156 Bovins, dont 37 ont servi à l'implantation. Ces 37 animaux ont fourni, selon différentes modalités, 588 kg environ de matière virulente aphteuse brute, appartenant aux variantes O2, A5 et C. Ces variantes, dont les souches nous ont été fournies par le Docteur Moosbrugger de l'Institut fédéral de Bâle, cultivent aussi bien l'une que l'autre. A titre expérimental, nous avons pu porter le rendement en virus brut par vache jusqu'à 31 kg. Les conditions techniques de l'implantation : nature et quantité des tissus épithéliaux associés, du liquide de suspension de la pulpe tissulaire, répartition anatomique, etc., ont toutes une influence sur la culture et les propriétés du virus; elles exigent une mise au point rigoureuse. Il est essentiel, dans le cas du virus aphteux, d'obtenir une bonne organisation de la suspension tissulaire, même lorsque celle-ci est injectée en grande quantité. L'embryome épithélial doit être cohérent, végétant, en pleine culture cellulaire aseptique; on y observe la dédifférenciation structurale épithéliale et des mitoses, bien que les pycnoses soient nombreuses au début. Il est bientôt infiltré et remanié en partie par le conjonctif de la Vache, parcouru par des néovaisseaux, baigné par plusieurs litres de sérosité réactionnelle coagulable. Cette organisation, même pour des masses aussi importantes, est obtenue avec une surprenante vitesse, en trois ou quatre jours. Les cellules sont devenues alors parfaitement réceptives et le virus y cultive avec intensité lors de la généralisation aphteuse, succédant à l'inoculation intralinguale.

2. Les passages de virus peuvent être faits à partir des aphtes des animaux implantés ou des produits d'implantation eux-mêmes. Mais, dans ces cas, les caractères de la généralisation aphteuse subissent quelques modifications. Pour conserver les qualités des souches, nous pratiquons l'aphtisation à partir des aphtes des animaux neufs servant au titrage de chaque récolte ou, mieux encore, à partir des souches d'origine, rajeunies de temps en temps sur vache neuve.

3. Les produits, récoltés trois ou quatre jours après l'inoculation aphteuse, sont bactériologiquement stériles et, sans exception, toujours virulents. Le taux de la virulence dépend de plusieurs facteurs et notamment de la masse de l'implant. Pour des récoltes doubles ou triples de celles qui nous ont permis d'atteindre les taux de virulence de 10^{-6} à 10^{-8}, nous obtenons, selon les conditions où nous nous plaçons, 10^{-4} à 10^{-6}; il faut remarquer que le virus est titré seulement à la fin des opérations assez longues de

broyage et d'extraction, portant sur quelques dizaines de kilogrammes. Le pouvoir pathogène du virus est toujours extrêmement élevé, provoquant, chez les animaux de titrage, des maladies graves, amenant, parfois rapidement, des myocardites mortelles. Chaque variante du virus aphteux de culture sur embryome conserve sa spécificité. La preuve en est fournie, non par la réaction de fixation du complément, car l'extrait virulent est trop riche en protéines pour cela, mais par les épreuves spécifiques d'immunité après vaccination. Notre virus se conserve très bien et peut être stocké plusieurs mois à — 25° C.

4. La sérosité réactionnelle située au contact ou à proximité de l'embryome, dans les parties déclives, a un taux de virulence égal à celui-ci, parfois même légèrement supérieur. Mais la sérosité qui se forme loin de l'embryome sous-cutané, plus haut que lui, vers les épaules par exemple, n'est pas virulente lors du prélèvement. Nous avons implanté une vache, non avec des tissus épithéliaux embryonnaires, mais avec 5 kg de myocarde de Bœuf. Ce tissu adulte, sans potentiel histogénétique, a dégénéré aseptiquement en totalité; un œdème gorgé d'une abondante sérosité s'est constitué; la vache, après inoculation du virus, a fait une fièvre aphteuse avec généralisation podale, *mais la sérosité réactionnelle n'était pas virulente.* Ainsi, même dans ces conditions massives et parfaitement spécifiques, le virus ne se multiplie pas dans la sérosité, du moins sous sa forme virulente, mais seulement dans les cellules réceptives. Le virus qui s'accumule et se conserve dans la sérosité provient de celui qui a fait son autosynthèse dans les cellules. Or, sérosité et protoplasme sont deux milieux très dissemblables, ce que confirment les dosages respectifs de protides et de lipides. Dans ces deux milieux, le virus est vraisemblablement à des états différents; il y présente, en tout cas, des propriétés non identiques.

5. Notre virus aphteux, obtenu dans des conditions strictement déterminées, se montre bon antigène et permet la fabrication d'un vaccin, selon Waldmann, mono et bivalent, et d'un vaccin sec, soluble dans l'eau, entièrement résorbable, d'après la formule étudiée par l'un de nous. Chacun des stades de la fabrication a nécessité une analyse spéciale. L'immunité s'établit, comme d'habitude, en une quinzaine de jours. Des Bovins vaccinés peuvent résister sans aphtes primaires, ni poussée thermique, à l'inoculation d'épreuve intralinguale, en deux points, de 5 000, 10 000, voire 20 000 doses infectieuses du virus ayant servi à la vaccination.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 30 m.

R. C.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 FÉVRIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès de M. **JULES HAAG**, Membre non résidant, survenu à Besançon, le 16 février 1953, et donne la parole à M. **MAURICE DE BROGLIE**, vice-président, qui s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences, a eu la douleur de perdre, la semaine dernière, dans la soirée du lundi 16 février, un de ses Membres non résidants, M. **JULES HAAG**, professeur à l'Université de Besançon, décédé dans cette ville à l'âge de 70 ans.

Jules Haag était né le 19 août 1882. A sa sortie de l'École Normale supérieure, il devint agrégé de Mathématiques, puis docteur ès Sciences mathématiques en 1910. Il commença par professer les Mathématiques spéciales au Lycée de Douai, puis fut chargé du Cours de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, dont il devint, un peu plus tard, professeur titulaire.

En 1927, il devint professeur de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Besançon, puis directeur de l'Institut de chronométrie de cette même ville, qu'il ne devait plus quitter jusqu'à sa mort.

Notre Confrère, M. Villat, a caractérisé le talent de ce savant, en soulignant qu'il avait su allier, à un exceptionnel degré, la pratique des mathématiques les plus fines à la réalisation effective des applications mécaniques les plus variées. C'est, en effet, ce qui ressort de sa longue et remarquable carrière.

Ses premiers travaux ont trait à de nombreuses questions de géométrie supérieure, d'analyse et de mécanique. Comme on le voit, Jules Haag fut d'abord un mathématicien pur, soucieux d'approfondir, avec une grande finesse et une grande conscience, de nombreux problèmes théoriques, mais il médita de bonne heure, sur les bases physiques de la mécanique et les problèmes souvent délicats que posent les notions de frottement

et de point d'application des forces, et il s'orienta de plus en plus vers la mécanique physique et la physique mathématique.

Pendant la guerre de 1914, où il fut mobilisé, les grands progrès des armes et des méthodes de tir, posèrent rapidement des problèmes nouveaux qu'il fallait résoudre d'une façon pratique et urgente; c'est alors qu'il fit partie de la remarquable équipe de savants et d'ingénieurs auxquels l'artillerie fit appel. Jules Haag se consacra alors à la préparation et au réglage des tirs, au calcul des trajectoires des projectiles et aux méthodes de calcul des altérations des trajectoires sous l'influence de diverses perturbations. L'une de ses méthodes fut immédiatement mise en service pour le tir contre avions; il dut s'attaquer aussi à la théorie des erreurs et au calcul des probabilités qui lui doivent de nombreux perfectionnements. Il aborda même, à cette époque, des questions de médecine en publiant, avec le Docteur Lévy Bing, deux Mémoires, sur la séro-réaction de Bordet-Wassermann. Rendu à la vie civile et orienté par le calcul des probabilités vers certaines questions de physique mathématique, il se tourne vers l'étude des fluides gazeux; mais c'est lors de son arrivée à Besançon qu'il rencontra la dernière et très importante forme de son activité, en s'attaquant, à propos de questions d'horlogerie, à l'étude approfondie du frottement des engrenages et de l'élasticité.

Son attention fut d'abord attirée par la différence considérable qui existe entre le fonctionnement des entraînements par engrenages dans les mécanismes usuels à grande échelle et dans les entraînements de très petite mécanique comme ceux qui se rencontrent en chronométrie. Il arrive parfois que des esprits, formés par les abstractions et la rigueur des mathématiques pures, soient portés à négliger le côté trop matériel des réalisations industrielles et se trouvent en infériorité dans ce domaine, par rapport aux praticiens exercés. Jules Haag, tout au contraire, sut appliquer ses connaissances théoriques en les adaptant aux besoins qu'il avait à satisfaire; ses réflexions antérieures, sur le frottement, l'état des surfaces et les phénomènes d'arc-boutement, l'amenaient à considérer de très près l'influence des petites imperfections dans la taille des engrenages, qui transforme souvent l'essai d'un perfectionnement en un échec complet, par rapport aux mécanismes plus frustes. Il introduisit sous le nom de « vitesses naissantes » et de « rendement virtuel » des notions nouvelles qui renouvelèrent complètement la façon de considérer les choses. Non content de travailler lui-même, il eut à cœur de former des ingénieurs docteurs spécialisés dans ce domaine, tout en continuant à se livrer à des travaux sur les oscillations des spiraux et des pendules, sur les oscillations de relaxation, ainsi que sur les déformations d'un corps élastique, soumis à des forces très petites et très diverses, qui le conduisirent à des résultats très précieux, et parfois très curieux. L'Industrie automobile elle-même lui

doit des perfectionnements importants au point de vue des engrenages, et des conditions élastiques des ressorts de soupape.

Toute cette vie de travail est un exemple de ce que peut apporter la valeur d'un théoricien pour l'avancement de questions pratiques qui pouvaient sembler ne dépendre que d'une expérience artisanale; c'est là le caractère essentiel de son œuvre; il justifie ce mot, attribué, je crois à Pasteur : « Il n'y a pas de sciences appliquées, il n'y a que des applications de la la science ». Le nom de Jules Haag restera attaché à l'École de chronométrie de Besançon qui perd avec lui un de ses plus grands animateurs. L'Académie des Sciences tiendra à s'associer à l'hommage qui lui est dû, comme à la douleur de sa famille et de ses amis.

COSMOLOGIE. — *Expansion de l'Univers et champ cosmologique.* Note (*) de M. **Louis Roy.**

Vu l'imprécision de nos connaissances actuelles des mouvements galactiques, bornons-nous à admettre en première approximation qu'ils vérifient ces deux hypothèses : à chaque instant t, on a

$$\frac{dr}{dt} = kr, \tag{1}$$

r étant la distance du centre de notre galaxie à celui d'une autre et k la constante positive dite de *récession* (Loi de Hubble).

Les segments de droite r conservent des orientations fixes dans l'espace.

Il en résulte que tout triangle, ayant pour sommets le centre de notre galaxie et ceux de deux quelconques des autres, se déforme en restant semblable à lui-même; de sorte que tout segment joignant deux centres galactiques quelconques conserve une orientation fixe, sa longueur vérifiant aussi l'équation (1) et k devenant alors la vitesse de dilatation de l'Univers en expansion uniforme.

Cela posé et en supposant l'Univers limité à n galaxies de centres de gravité $M_1, M_2, \ldots, M_n$ et de masses $m_1, m_2, \ldots, m_n$, la Mécanique classique conduit très simplement aux équations différentielles de leur mouvement.

Rapportons en effet ce mouvement à un trièdre trirectangle $Gxyz$ d'orientation fixe, issu du centre de gravité de l'Univers; pour le vecteur M_1M_2 par exemple, on a

$$x_2 = x_1 + \alpha r, \qquad \ldots,$$

r étant sa longueur et α, ..., ses cosinus directeurs. Ceux-ci étant constants, il vient en dérivant par rapport à t et d'après (1)

$$\left\{\begin{array}{l} x'_2 = x'_1 + \alpha r' = x'_1 + \alpha k r, \\ x''_2 = x''_1 + \alpha k r' = x''_1 + \alpha k^2 r; \end{array}\right.$$

(*) Séance du 16 février 1953.

soit, pour les $n-1$ vecteurs issus de M_1,

$$x_2'' = x_1'' + k^2(x_2 - x_1), \quad \ldots, \quad x_n'' = x_1'' + k^2(x_n - x_1),$$

avec

$$m_1 x_1'' + m_2 x_2'' + \ldots + m_n x_n'' = 0.$$

On en déduit immédiatement

$$\text{(2)} \qquad M\frac{d^2x_1}{dt^2} = k^2[m_2(x_1 - x_2) + m_3(x_1 - x_3) + \ldots + m_n(x_1 - x_n)],$$

avec deux autres équations analogues en y et z et M étant la masse totale de l'Univers. Il en résulte que le centre M_1 d'une galaxie se meut comme si toute sa masse y était concentrée et s'y trouvait soumise au champ résultant des $n-1$ champs radiaux et répulsifs

$$\text{(3)} \qquad \frac{k^2}{M}(m_2.M_1M_2,\ m_3.M_1M_3,\ \ldots,\ m_n.M_1M_n)$$

dus aux autres galaxies, dont les mouvements seraient régis par des équations analogues.

Le champ *cosmologique*, créé par une galaxie de masse m au centre d'une autre galaxie, serait donc d'après (3)

$$\text{(4)} \qquad H = k^2\frac{m}{M}r,$$

r étant la distance des centres, le champ newtonien correspondant étant

$$h = f\frac{m}{r^2},$$

$f = 6{,}67.10^{-8}$ C. G. S. étant la constante de la gravitation, d'où

$$\text{(5)} \qquad \frac{H}{h} = \frac{k^2}{f}\frac{r^3}{M}.$$

Les masses galactiques étant estimées du même ordre de grandeur, sauf que la nôtre (M_1, m_1) paraît être parmi les plus grandes, prenons

$$M = n\frac{m_1}{2}, \qquad \text{avec} \quad m_1 = 2.10^{11}\mu = 4.10^{44}\ \text{gr},$$

μ étant la masse du Soleil; de sorte qu'en limitant l'Univers aux quelque 10^9 galaxies accessibles au télescope du Mont Palomar, c'est-à-dire dont les distances à la nôtre n'excèdent pas 10^9 années lumière, il vient

$$\text{(6)} \qquad M = 2.10^{53}\ \text{gr}, \qquad \text{avec} \quad k = \frac{170\ \text{km : s}}{10^6\ \text{années lumière}} = 1{,}8.10^{-17} : \text{s},$$

d'où, d'après (5),

$$\frac{H}{h} = 0{,}24.10^{-79}r^3,$$

r étant exprimé en centimètres. On trouve ainsi pour

$$r = (1, 10, 100, 368, 500, 1000, 2000)\,10^6 \text{ années lumière},$$
$$\frac{H}{h} = 2.10^{-8};\ 2.10^{-5};\ 2.10^{-2};\ 1;\ 2{,}5;\ 20;\ 160,$$

les derniers nombres de ces deux lignes correspondant à deux galaxies situées aux extrémités d'un même diamètre de la sphère d'Univers, dont nous occuperions le centre. A une telle distance, H atteindrait son maximum qui, d'après (4) et pour $m = m_1$, ne serait que $1{,}2.10^{-15}$ cm : s^2.

Mais tandis que la première de nos hypothèses a pour base certains résultats d'observation, il n'en est pas de même de la seconde, qui revient à admettre que les vitesses transversales des centres galactiques M_2, M_3, ..., M_n sont nulles, ou tout au moins négligeables par rapport à leurs vitesses radiales, ce que nous ne pouvons vérifier. Supposons en effet qu'à la composante radiale dr/dt s'ajoute une composante transversale $r\,d\varphi/dt$ égale à la précédente; on aurait d'après (1)

$$\frac{d\varphi}{dt} = k = 1{,}8.10^{-17} \text{ rad : s} = 1{,}17.10^{-4''} \text{ : an},$$

ce qui représenterait un mouvement propre galactique inférieur au millième des plus petits mouvements propres stellaires mesurables; de sorte que les composantes transversales pourraient être 10^3 fois plus grandes sans que nous ayons la possibilité de nous en apercevoir.

Si donc il en est ainsi, c'est-à-dire si la seconde hypothèse est contraire à la réalité, il en est de même de tout ce qui suit. En particulier, k ne conserve sa valeur (6) que pour les $n-1$ segments r issus de M_1 et qui, pour $n = 10^9$, ne représentent que les deux milliardièmes de la totalité $n(n-1)/2$ de ces segments; dès lors la constante k perd sa signification universelle et l'expansion de l'Univers cesse pour le moins d'être uniforme.

MORPHOLOGIE COMPARÉE. — *Observations sur le parallélisme phylogénétique entre la fronde des Fougères et la feuille des Phanérogames.* Note (*) de M. **Louis Emberger**.

Nous avons montré, dans une précédente Note [1], quelle était la vraie fronde des Fougères anciennes et les étapes phylogénétiques de celle-ci. Ces vues sont confirmées par les végétaux supérieurs, chez lesquels on peut observer un parallélisme remarquable des faits décrits chez les Fougères.

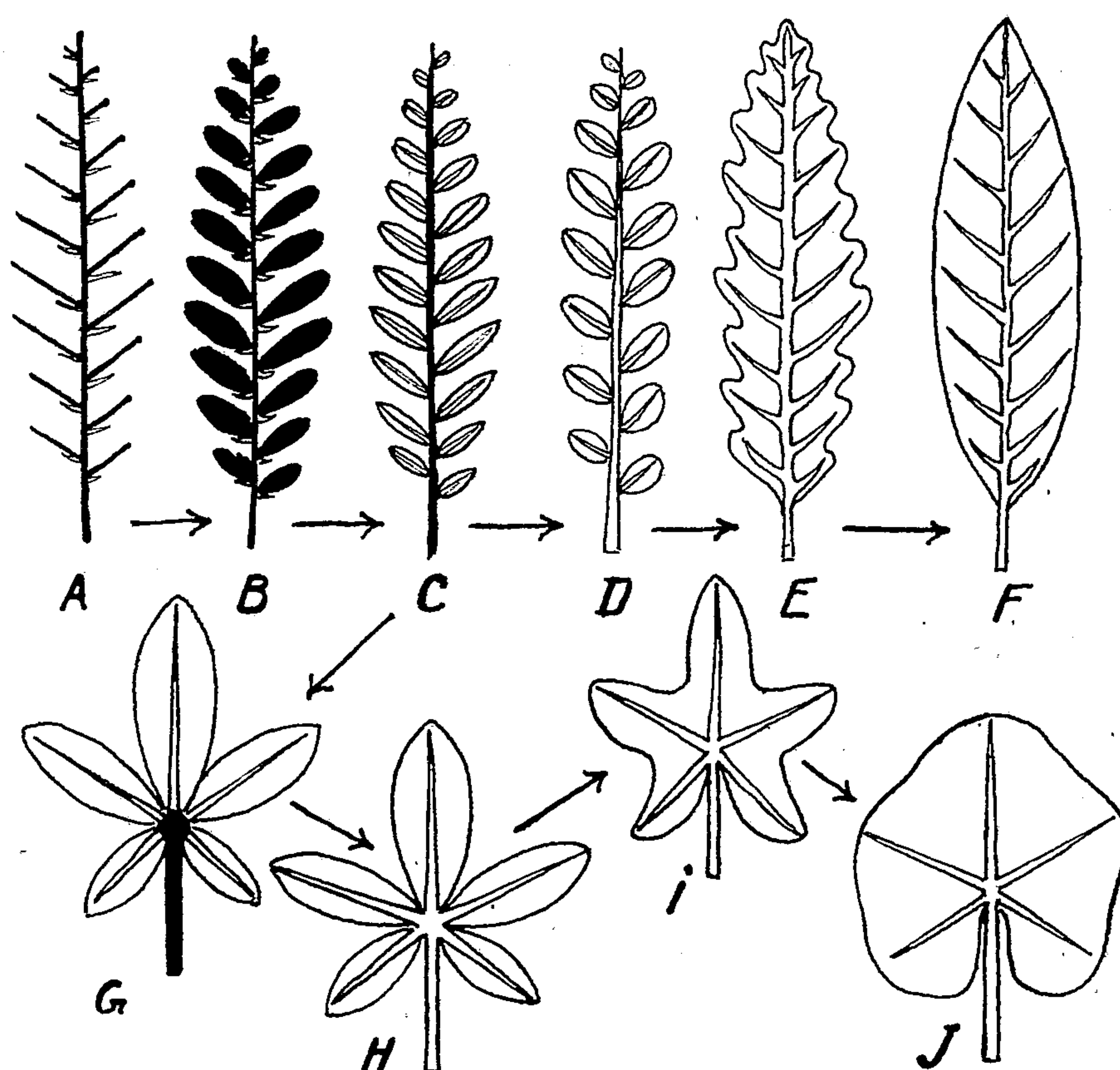
Le point de départ de nos observations a été la très curieuse convergence

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 443.

que l'on peut constater entre rameaux feuillés et feuilles composées de certaines espèces de la Côte-d'Ivoire et sur laquelle G. Mangenot avait attiré mon attention, lors de mon séjour à Adiopodoumé (1950).

Considérons, au départ, un système penné d'axes ordinaire (A). Lorsque les rameaux latéraux sont à l'état de cladodes (type *Phyllanthus*), une première étape est réalisée (B). Chez certaines Anonacées (*Xylopia*, *Cleisto-*



phelis), auxquelles on peut ajouter d'autres exemples, tels que *Salacia* (Hippocrateacées), *Panda* (Pandacées), etc., il y a des rameaux feuillés qui imitent, parfois à s'y méprendre, les feuilles composées, mais le « rachis principal » en est un axe, et seules les parties latérales sont foliaires (C). Un tel « rachis principal » est un véritable *phyllophore* au sens de Paul Bertrand, et beaucoup d'Angiospermes à rhizomes *et* axes aériens dressés feuillés évoquent l'organisation des Fougères paléozoïques à phyllophores dont elles sont la réplique fidèle.

Une nouvelle étape nous conduit à la feuille vraie dite composée (D), différant du type précédent (*Xylopia*, etc.) par la foliarisation, qui implique le « rachis principal ». Certaines de ces feuilles évoquent encore beaucoup

leur origine caulinaire, tant par l'insertion de leurs folioles le long de spires [*Aporrhiza* (Sapindacées)] que par la forme et la structure du rachis (Meliacées sp. plur.), alors que chez la plupart des plantes à feuilles composées, les folioles sont distiques. Il est facile de passer de la feuille composée à la feuille simple à bord sinueux (Chêne) (E) ou entier (F), par développement du limbe. Lorsque des feuilles, composées ou simples, sont insérées directement sur un rhizome (*Asarum*, Aracées sp., etc.), nous y avons la réplique des Fougères du type d'organisation de *Polypodium*, c'est-à-dire d'une fronde moderne.

Les feuilles composées à stipelles (*Thalictrum*) sont, à notre avis, dans certains cas au moins, des témoins de l'ancien état, où le rachis principal était encore axe portant des feuilles stipulées, maintenant folioles. Les minuscules stipules de certaines *Salacia* à rameaux feuillés simulant des feuilles composées sont, à cet égard, très suggestives.

On peut encore observer une autre voie, très intéressante, aboutissant à la feuille entière à nervation digitée. La contraction du rameau feuillé du type *Xylopia* (C) aboutit à un rameau portant, à son sommet, un bouquet de feuilles, qui se placent dans un même plan et simulent une feuille digitée. Mais le « pétiole » en est un axe [*Alstonia* (Apocynacées), G]. Une feuille de Marronnier d'Inde (*Æsculus*) ne diffère du rameau feuillé d'*Alstonia* que par son « pétiole » commun, qui est réellement foliaire (H). L'union des folioles conduit à la « feuille lobée » (*Cola caricifolia*) (I), puis entière (*C. cordifolia*) (J).

Le rôle du limbe pour faire de la feuille des plantes supérieures, comme chez les Fougères, une lame plate, ressort clairement d'un exemple intéressant, donné par la Renoncule d'eau (*Ranunculus aquatilis*) (2). Les ramifications sans limbe des feuilles submergées s'orientent dans toutes les directions de l'espace, comme la fronde de certains *Trichomanes* sans limbe, tandis que les feuilles flottantes sont entières, planes, les ramifications étant « prises » dans un limbe.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie : 1° de son Ouvrage intitulé : *Éléments de théorie des quanta et de Mécanique ondulatoire*, qui vient de paraître; 2° du texte d'une Conférence intitulée : *La Physique quantique restera-t-elle indéterministe ?* qu'il a prononcée au Centre international de Synthèse le 31 octobre 1952, au cours de la XVIIIe Semaine de Synthèse.

M. **Maurice Fréchet** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Pages choisies d'Analyse générale*, qui constitue le Tome III de la *Collection de logique mathématique*, Série A.

(2) D'après des observations inédites communiquées par M. R. Nozeran.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau de l'Académie le fascicule 4 du tome XIV des *Notulæ systematicæ* dédié à la mémoire du botaniste François Gagnepain, décédé accidentellement à Cannes, en janvier 1952. François Gagnepain fut le collaborateur principal de la *Flore générale de l'Indochine*, œuvre de longue haleine entreprise en 1906 sous la direction du Professeur Henri Lecomte, terminée peu après la dernière guerre et poursuivie sous la forme de suppléments publiés sous la direction de son successeur, le Professeur Henri Humbert. François Gagnepain fut l'auteur d'environ 400 Mémoires ou Notes divers (systématique, organographie, biologie végétale).

M. **Ernst Gäumann** adresse à l'Académie plusieurs fascicules relatifs à ses travaux de phytopathologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Joseph Pérès** : *Thermodynamique*, par Yves Rocard.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Louis Néel** est élu Correspondant pour la Section de physique générale, en remplacement de M. *Hendrik Anthony Kramers*, décédé.

CORRESPONDANCE.

M. **Yves-A. Rocard** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

M. **Henri Simonnet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque*.

L'Académie est informée :

du **XIVe Congrès international de Zoologie**, qui se tiendra à Copenhague, du 5 au 12 août 1953;

du **XXVIe Congrès international de Chimie industrielle**, qui aura lieu à Paris, du 21 au 27 juin 1953 et du **IIe Salon de la Chimie**, qui se tiendra à Paris, du 18 au 29 juin 1953.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale une Note dactylographiée de Mlle Suzanne Delorme, intitulée : *La vie scientifique à l'époque de Fontenelle, d'après les éloges des savants* et, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Dansk Matematisk Forening. *Harald Bohr. Collected mathematical Works*, in three Volumes. I. *Dirichlet Series. The Riemann Zeta-function.* II. *Almost periodic functions.*

2° Office national interprofessionnel des Céréales. Commission des Blés durs. *Les Blés durs et leurs pâtes*, par M. Pignarre.

3° *Lucien Cuénot, biologiste et philosophe*, par Louis Bounoure. Extrait de la *Revue scientifique.*

4° *Cours de Chimie industrielle*, par Georges Dupont. Tome IV. *Industries organiques.* 2e édition.

5° Collection de logique mathématique. Série A. IV. *Les systèmes axiomatiques de la théorie des ensembles*, par MM. Hao Wang et Robert Mac Naughton.

6° Collection des actualités biologiques. *Histochimie et cytochimie animales. Principes et méthodes*, par L. Lison.

7° Gustav Wängsjö. *Morphologic and systematic studies of the Spitsbergen cephalaspids.* A. Text; B. Plates (Uppsala, Thèse).

8° Suzanne Delorme. *Pierre Perrault, auteur d'un traité* De l'Origine des Fontaines *et d'une théorie de l'expérimentation. — Une famille de grands Commis de l'État, amis des Sciences, au* XVIIIe *siècle; Les Trudaine. — L'Académie Royale des Sciences : ses Correspondants en Suisse. — Henri Berr.*

ALGÈBRE. — *L'isotopie des logarithmétiques des quasi-groupes finis.* Note de Mlle **Hélène Popova**, présentée par M. Paul Montel.

La présente Note donne les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'isotopie de deux quasi-groupes unis implique l'isotopie de leurs logarithmétiques par rapport à l'addition. Nous donnons en outre des conditions suffisantes pour que les logarithmétiques de deux quasi-groupes soient isomorphes par rapport à la multiplication.

Par *quasi-groupe uni*, nous entendons un quasi-groupe ne possédant pas en propre d'homomorphe et de sous-quasi-groupe. La logarithmétique L_Q d'un quasi-groupe fini $Q=(1, 2, \ldots n)$ est l'ensemble de vecteurs $\{1^x, 2^x, \ldots, n^x\}$, où x prend la valeur de toutes les puissances non associatives et où l'addition est définie par

$$(1)\quad \alpha+\beta=\{a_1 b_1, \ldots, a_n b_n\}, \qquad \text{avec} \quad \alpha=\{a_1, \ldots, a_n\}, \qquad \beta=\{b_1, \ldots, b_n\}.$$

La multiplication dans L_Q est équivalente à la multiplication des matrices, où une matrice $[r]$ d'un vecteur r est obtenue en substituant à chaque élément i le vecteur $(0, \ldots, 0, 1, 0, \ldots, 0)$ où le $i^{\text{ième}}$ élément est 1 et tous les autres sont nuls.

Les éléments de L_Q sont appelés quasi-nombres. Nous désignerons par $L_Q(+)$ ou $L_Q(.)$ les logarithmétiques de Q envisagées seulement par rapport à l'addition ou à la multiplication.

La logarithmétique $L_Q(+)$ est *irréductible* si elle n'a pas de sous-vecteur $\{i, j, \ldots, k\}$ engendrant un quasi-groupe additif d'ordre plus petit que $n_i, n_j, \ldots, n_k$, où n_i désigne l'ordre du quasi-groupe engendré par un élément i.

Soient S, S^0 deux groupoïdes des mêmes éléments a, b, ... par rapport à deux opérations différentes $(\,.\,)$, $(\circ)$. Nous dirons alors que S^0 est isotope à S et nous écrirons $S^0 \approx S$, lorsqu'il existe trois transformations biunivoques u, v, w (pas nécessairement distinctes) de S en lui-même telles que

$$a \circ b = (a^u b^v)^w. \tag{2}$$

THÉORÈME 1. — *Soit* Q *un quasi-groupe simple d'ordre n qui n'a pas de sous-quasi-groupe d'ordre l*, $1 < l < n$. *Si l'ordre de* L_Q *est* n^p, *la logarithmétique* L_Q *peut être représentée par un ensemble de vecteurs* $\{P_i(I, II, \ldots, P)\}$ *où* P_i *désigne toutes les permutations possibles, avec répétitions, des éléments* $1, 2, \ldots, n$, *pris p à p.*

THÉORÈME 2. — *Si les logarithmétiques de deux quasi-groupes isotopes* Q_1 *et* Q_2, *simples et n'ayant pas de sous-quasi-groupes d'ordre l*, $1 < l < n$ *sont de même ordre, on a* $L_{Q_1} \approx L_{Q_2}$.

Soit n^k l'ordre de L_{Q_1} et L_{Q_2}. D'après le théorème précédent, les deux logarithmétiques ont leur représentation irréductible par les mêmes vecteurs (les opérations étant différentes dans L_{Q_1} et L_{Q_2}) :

1	1		1	1	2	2		2	2	n	n		n	n
1	1		1	n	1	1		1	n	1	1		1	n
.	.	...	.	.	.	.	...	.	.	.	.	...	.	.
1	2		n	n	1	2		n	n	1	2		n	n

Si Q_1 est isotope à Q_2 par

$$a \circ b = (a^u b^v)^w, \tag{3}$$

L_{Q_1} est isotope à L_{Q_2} par

$$q_i^0 \oplus q_j^0 = (q_i^U + q_j^V)^W.$$

Dans cette formule $\oplus$, et $+$, sont des opérations d'addition dans L_{Q_1} et L_{Q_2}, q_i^0 et q_i sont les quasi-nombres de L_{Q_1} et de L_{Q_2} respectivement; U est une application biunivoque

$$\{a_1, a_2, \ldots, a_n\}^U = \{a_1^u, a_2^u, \ldots, a_n^u\} \tag{4}$$

et il en est de même pour V et W.

THÉORÈME 3. — *Les logarithmétiques de deux quasi-groupes d'ordre n sont isomorphes par rapport à la multiplication s'ils peuvent être représentés par le même ensemble de vecteurs à n composantes.*

Les vecteurs représentant les quasi-nombres de ces logarithmétiques peuvent

alors être représentés par le même ensemble de matrices carrées d'ordre n et, puisque la multiplication de ces matrices est équivalente à la multiplication dans les logarithmétiques, les logarithmétiques sont isomorphes par rapport à la multiplication.

COROLLAIRE. — *Si* Q_1 *et* Q_2 *sont deux quasi-groupes unis isotopes possédant tous deux des logarithmétiques irréductibles, leurs logarithmétiques sont isotopes par rapport à l'addition et isomorphes par rapport à la multiplication.*

Considérons enfin les applications biunivoques du quasi-groupe Q dans un quasi-groupe formé des mêmes éléments, qui entraînent des applications biunivoques de leurs logarithmétiques dans un ensemble formé des mêmes vecteurs.

THÉORÈME 4. — *Les seules applications biunivoques de* Q *qui entraînent une transformation biunivoque de* L_Q *dans un ensemble des mêmes vecteurs sont de la forme*

$$(1, 2, \ldots, i, \ldots, n) \to (1^s, 2^s, \ldots, i^s, \ldots, n^s), \qquad i^s \neq j^s \qquad (i \neq j),$$

où s est une puissance constante non-associative.

THÉORÈME 5. — *Soient* U, V, W *des applications biunivoques de* Q *entraînant des applications biunivoques de* L_Q *en un même ensemble de vecteurs.*

L'isotopie

$$a \circ b = (a^{\text{U}} b^{\text{V}})^{\text{W}}$$

de Q *et* Q_1 *entraîne l'isotopie*

$$q_i \oplus q_j = (q_i^{\text{U}} + q_j^{\text{V}})^{\text{W}}$$

de L_Q *et* L_{Q_1}.

TOPOLOGIE. — *Quelques notions relatives aux structures locales.* Note de M. **PAUL DEDECKER**, présentée par M. Paul Montel.

Notion de paragroupe de transformations. Structures locales homologues et isomères. Structures compatibles et sous-espaces.

1. Un ensemble E muni d'une structure locale (¹) s d'espèce ($\mathfrak{S}$) sera noté E_s; l'ensemble des ouverts de la topologie associée sera noté $\omega(s)$; on désignera par γ_s le pseudogroupe des automorphismes locaux et par s_A la structure induite par s dans $A \in \omega(s)$; enfin E_s sera appelé un $\mathfrak{S}$-*espace*.

(¹) CH. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 587; *Espaces fibrés et structures infinitésimales*, Notes polycopiées d'un cours fait à l'Université de Rio de Janeiro, 1952 (A paraître);

Structures locales, texte polycopié d'une conférence faite à Rome au printemps 1952. Pour la notion de « structure mathématique », *voir* N. BOURBAKI, *Théorie des ensembles* (*Résultats*), Paris, Hermann, 1940.

2. Un *paragroupe de transformations* de E est un ensemble Γ d'applications biunivoques f d'une partie A_f de E (source de f) sur une partie B_f de E (but de f) satisfaisant aux conditions suivantes : 1° Si f et $f' \in \Gamma$ et coïncident dans $A_f \cap A_{f'}$, leur restriction commune à cette intersection appartient à Γ; 2° Si $\overset{-1}{f} : A_f \to B_f$ appartient à Γ, alors $f^{-1} : B_f \to A_f$ appartient à Γ; si de plus, $f' : A_{f'} \to B_{f'}$ appartient à Γ et si $B_f \subset A_{f'}$, alors $f'.f$ appartient à Γ; 3° $E = \bigcup_{f \in \Gamma} A_f$.

Soient $\sigma(\Gamma)$ l'ensemble des sources A_f des applications f de Γ, $\omega(\Gamma)$ l'ensemble des réunions de parties de $\sigma(\Gamma)$.

THÉORÈME I. — *La topologie de* E *engendrée par* $\sigma(\Gamma)$ *est identique à* $\omega(\Gamma)$; *tout élément* $f \in \Gamma$ *est, pour cette topologie, un homéomorphisme de* A_f *sur* B_f; *l'ensemble* Γ_A *des* $f \in \Gamma$ *dont la source et le but sont contenus dans* A *est un paragroupe de transformations de* A (paragroupe induit).

Exemple. — Tont pseudogroupe de transformations [2] est un paragroupe.

Pour deux applications biunivoques F et f telles que $A_f \cup B_f \subset A_F$, désignons par f^F l'application $F.f.\overset{-1}{F} : F(A_f) \to F(B_f)$. Soient γ et Γ deux paragroupes de transformations de E; on dit que γ est *invariant par* Γ lorsque : 1° les topologies $\omega(\gamma)$ et $\omega(\Gamma)$ sont identiques; 2° pour toute $F \in \Gamma$, l'application $f \to f_F$ est une application biunivoque de γ_{A_F} sur γ_{B_F}. A tout paragroupe γ correspond un plus grand paragroupe $\Gamma \supset \gamma$ dans lequel γ est invariant : le *normalisateur* de γ. En particulier, un pseudogroupe possède un normalisateur, mais celui-ci n'est pas nécessairement un pseudogroupe.

3. Deux structures locales s et s' de même espèce ($\mathfrak{S}$) sur E sont dites *homologues* si elles correspondent à la même topologie et si tout $x \in E$ possède un voisinage ouvert dans lequel les structures induites ont même pseudogroupe d'automorphismes locaux. Soit Γ_s le normalisateur de γ_s; toute $f : A \to B$ appartenant à Γ_s transporte une structure homologue à s_A sur une structure homologue à s_B. Soit Γ_{xs} le sous-paragroupe de Γ_s formé des éléments qui opèrent sur un voisinage de x et conservent x; deux éléments de Γ_{xs} sont *équivalents* s'ils coïncident dans un voisinage de x et une classe d'éléments équivalents s'appelle une *isomérie locale* de s en x. La loi de composition de Γ_{xs} définit sur l'ensemble G_{xs} de ces isoméries une structure de groupe; il s'agit d'une extension du groupe g_{xs} d'isotropie locale par un groupe r_{xs} appelé *groupe résiduel* de s en x : $g_{xs} = G_{xs}/r_{xs}$. Une structure s'' sur E de même espèce ($\mathfrak{S}$) est dite *isomère* à s si pour tout $x \in E$, il existe $f \in \Gamma_{xs}$ qui transporte la structure induite par s dans A_f sur la structure induite par s'' dans B_f; isomère est un cas particulier de homologue.

4. Soit M_t un ($\mathfrak{T}$)-espace pour lequel M est une partie du ($\mathfrak{S}$)-espace E_s. Suppo-

---

(2) Ch. EHRESMANN, *Sur la théorie des espaces fibrés*, Colloque de Topologie Algébrique, Paris 1947 (C. N. R. S. 1949).

sons que l'on ait défini à quelle condition la structure t sur M doit être regardée comme *compatible avec s* et que cette compatibilité entraîne : 1° dans tout voisinage $U \in \omega(t)$, la topologie induite par t est plus fine que la topologie de U en tant que sous-espace de $E_{\omega(s)}$; 2° par tout isomorphisme $f: E_s \to E'_{s'}$, la structure t sur M se transporte sur une structure t' sur $f(M)$ compatible avec $s' = f(s)$. Supposons en outre : 3° pour que la structure t soit compatible avec s, il faut que pour tout $U \in \omega(t)$ et tout $A \in \omega(s)$ et contenant U, t_U soit compatible avec s_A et il suffit qu'il existe un recouvrement de M par des $U \in \omega(t)$ à chacun desquels corresponde un $A \in \omega(s)$ contenant U et tel que t_U soit compatible avec s_A.

Ceci étant, une application $\psi : E_t \to E_s$ d'un $(\mathfrak{T})$-espace dans un $(\mathfrak{S})$-espace sera appelée $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-*application* si tout $x \in F_t$ possède un voisinage $V \in \omega(t)$ tel que ψ_V soit biunivoque et transporte t_V sur une structure t_U compatible avec s sur $U = \psi(V)$. Toute application d'un $(\mathfrak{S})$-espace dans un $(\mathfrak{S})$-espace qui est localement un isomorphisme sera dite $(\mathfrak{S})$-*application*. On vérifie qu'en composant une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application avec une $(\mathfrak{S})$-application ou une $(\mathfrak{T})$-application avec une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application, on obtient toujours une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application.

5. Soit E_s un $(\mathfrak{S})$-espace et désignons par E_x l'ensemble des $(\mathfrak{T})$-espaces M pour lesquels M est une partie de E contenant x et t une structure compatible avec s; soit $E \bigcup_{x \in E} E_x$. Deux éléments M_t, $M'_{t'}$ de E_x sont dits équivalents s'ils possèdent en commun un voisinage U de $x (U \in \omega(t) \cap \omega(t'))$ dans lequel t et t_t induisent la même structure; une classe d'éléments équivalents de $\mathbf{E}_x$ est appelée *germe de* $(\mathfrak{T})$-*espace dans* E_s *en* x [3]. Soient $\mathcal{E}_x$ l'ensemble des germes en x et $\mathcal{E}$ la somme $\bigcup_{x \in E} \mathcal{E}_x$; on notera π_x l'application canonique de E_x sur $\mathcal{E}_x$ et p l'application (*projection*) de $\mathcal{E}$ dans E telle que $p(\mathcal{E}_x) = x$.

THÉORÈME II. — *Il existe sur* $\mathcal{E}$ *une structure locale* τ *d'espèce* $(\mathfrak{T})$ *telle que* $p : \mathcal{E}_\tau \to E_s$ *soit une* $(\mathfrak{T}\text{-}\mathfrak{S})$ *application et qu'à toute* $(\mathfrak{T}\text{-}\mathfrak{S})$-*application* $\psi : F_t \to E_s$ *corresponde une* $(\mathfrak{T})$-*application* $\varphi : F_t \to E_\tau$ *qui relève* ψ, *c'est-à-dire* $\psi = p . \varphi$.

Esquisse de démonstration. — Pour $M_t \in E$, soient π l'application $x \in M \to \pi_x M_t$, $\mathcal{M} = \pi(M)$, $\mathfrak{t} = \pi(t)$. La structure τ est engendrée par les $\mathcal{M}$ munis de la structure $\mathfrak{t}$ correspondante; l'existence de τ sur $\mathcal{E}$ qui induit $\mathfrak{t}$ sur tout $\mathcal{M}$ résulte de l'axiome du recollement; φ se définit localement par $\varphi = \pi \circ \psi$.

$\mathcal{E}_\tau$ est appelé *espace des germes de* $(\mathfrak{T})$-*sous-espaces* de E_s. Un $(\mathfrak{T})$-*sous-espace* de E_s est un ouvert de $\mathcal{E}_\tau$ muni de la structure induite par τ et auquel on peut

---

(3) Cette notion généralise à la fois les germes de structures considérés par M. Ehresmann (cours de Rio) et les germes de sous-variété analytique d'une variété analytique de M. H. Cartan (*Séminaire de l'École Norm. Sup.*, Paris, 1951-1952, Notes polycopiées).

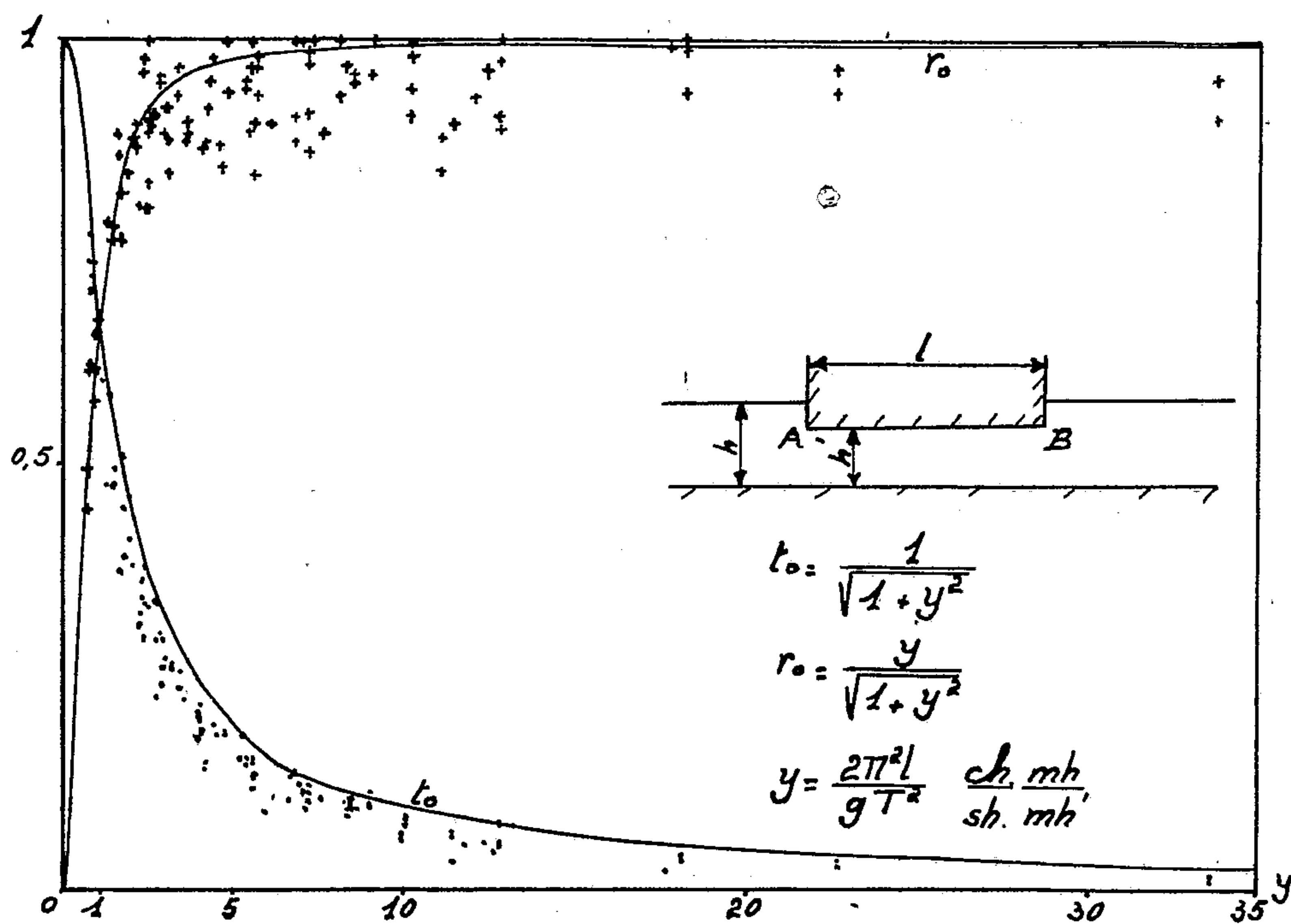
éventuellement imposer la condition d'être séparé. Le groupe d'isotropie g_x^s opère canoniquement sur $\mathcal{E}_x$; de même, le groupoïde des jets d'automorphismes locaux (¹) de E_s opère sur $\mathcal{E}_\alpha$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale des effets du passage d'une houle sous un obstacle.* Note (*) de M. **Enzo Oscar Macagno**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente (¹) nous avons présenté des formules théoriques approximatives pour la réflexion et la transmission de la houle dans un canal présentant un passage en charge.

Voici un résumé des expériences réalisées au Laboratoire Dauphinois d'Hydraulique, sur un canal à houle.

A une extrémité du canal, un batteur produit la houle. Dans la partie centrale, entre des parois vitrées, on place l'obstacle prismatique, dont la cote



et la longueur sont réglables (*fig.* 1). A l'autre extrémité du canal, une plage absorbe la houle transmise.

(*) Séance du 16 février 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 660.

Nous reprenons les notations de cette Note qui sera notée M dans la suite.

Les paramètres, dont on a étudié l'influence, sont la longueur et la cote de l'obstacle, d'une part, la période et l'amplitude de la houle, d'autre part.

Pour la mesure des amplitudes du mouvement oscillatoire de la surface libre, on a employé des pointes de mesure au 1/10 mm avec indicateur à œil cathodique. Nous avons fait aussi des enregistrements avec l'enregistreur d'ondes Neyrpic. Cet appareil enregistre les niveaux au moyen des sondes à capacité.

Nos recherches ont débuté par une étude qualitative du phénomène. En mettant en suspension des gouttelettes d'un mélange de benzine et de trichloroéthylène, de même densité que l'eau, nous avons pu distinguer les cinq zones dans la masse de l'écoulement, décrites dans la Note M. Les zones de raccordement ont une épaisseur faible de l'ordre de quelques centimètres. Il s'y produit des décollements au coin de l'obstacle dont l'effet est difficile à étudier théoriquement. La zone affectée par ces décollements est plus étendue en régime permanent qu'en régime étudié, même si les vitesses moyennes de celui-ci sont supérieures à la vitesse du mouvement permanent.

Pour justifier l'hypothèse de la résistance proportionnelle à la vitesse (*cf.* la Note M), nous avons disposé sous l'obstacle une résistance additionnelle réglable, constituée par une cage, en métal déployé, garnie de paille d'aluminium. On retrouve ainsi les diagrammes théoriques (r, t), (p, t), où l'on a posé : $p = 1 - (t^2 + r^2)$.

La figure ci-contre donne les courbes $r_0(y)$ et $t_0(y)$, $y = 2\pi^2 l/g\mathrm{T}^2$, où r_0 et t_0 sont les valeurs de r et t pour une résistance nulle.

On a figuré aussi sur le graphique les points expérimentaux.

L'accord de la théorie avec l'expérience est très satisfaisant pour les valeurs un peu grandes de T, l, h' ; on voit aussi que les prévisions du calcul sont mieux vérifiées pour la courbe t que pour la courbe r.

A noter que nos essais couvrent la gamme des variations des paramètres ci-après : $0{,}8^s \leqq \mathrm{T} \leqq 1{,}8^s$; $58{,}3\ \mathrm{cm} \leqq l \leqq 175\ \mathrm{cm}$; $20\ \mathrm{cm} \leqq h \leqq 30\ \mathrm{cm}$; $8{,}5\ \mathrm{cm} \leqq h' \leqq 30\ \mathrm{cm}$; $0{,}8\ \mathrm{cm} \leqq 2a_1 \leqq 7{,}7\ \mathrm{cm}$.

Le dispositif et la technique, parfois délicate, d'observation et de mesure, seront décrites en détail dans une autre publication.

HYDRAULIQUE. — *Influence de la perte de charge sur les surpressions prenant naissance dans un canal de fuite en charge.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude analytique des grands coups de bélier produits par l'arrêt du débit dans un canal de fuite fonctionnant en charge, sans adjonction de cheminée d'équilibre, en tenant compte des pertes de charge.

(*) Séance du 2 février 1953.

Dans deux Notes précédentes [1], nous avons étudié les surpressions prenant naissance dans un canal de fuite comportant ou non un dispositif d'entrée d'air, sans tenir compte de la perte de charge dans le canal d'amenée, en supposant l'arrêt des turbines d'abord instantané, puis effectué linéairement en une durée τ. Dans la présente Note, nous exposons les résultats obtenus en tenant compte de la perte de charge dans le canal de fuite : $P = b^2 W^2$. Nous conservons les mêmes notations que dans les Notes précédentes.

1° *Aucun dispositif d'aération; fermeture instantanée.* — Une cavité prend naissance et augmente jusqu'à l'instant t_1 où son volume devient Ω_1; en posant $y_0 + y_a = c^2$, on a

$$t_1 = \frac{L}{gcb} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{b}{c} W_0\right), \tag{1}$$

$$\Omega_1 = \frac{fL}{2gb^2} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{b^2}{c^2} W_0^2\right). \tag{2}$$

La cavité diminue ensuite et sa fermeture s'achève à un instant $t_1 + t_2$ tel que

$$t_1 + t_2 = 2t_1 + \frac{L}{2gcb} \operatorname{Log} \frac{c - bW_2}{c + bW_2}, \tag{3}$$

W_2 désignant la vitesse avec laquelle se referme la cavité à l'instant $t_1 + t_2$, vitesse donnée par l'expression

$$W_2 = \frac{W_0}{\sqrt{1 + \dfrac{P_0}{y_0 + y_a}}}. \tag{4}$$

La suppression qui s'établit alors est maximum et a pour valeur

$$\xi_M = \frac{aW_2}{g}. \tag{5}$$

La perte de charge réduit la surpression, très légèrement d'ailleurs.

2° *Aucun dispositif d'aération* (*arrêt linéaire de durée* τ). — En faisant les mêmes hypothèses que dans les Notes précédentes, on trouve pour t_1 la même valeur que ci-dessus, Ω_1 devenant :

$$\Omega_1 = \frac{fL}{2gb^2} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{b^2}{c^2} W_0^2\right) - \frac{Q_0 \tau}{2}, \tag{6}$$

ξ_M est toujours donné par l'expression (5), avec :

$$W_2 = W_0 \sqrt{\frac{y_0 + y_a}{P_0} \frac{(y_0 + y_a)\left(1 - e^{\frac{gP_0\tau}{LW_0}}\right) + P_0}{y_0 + y_a + P_0}}. \tag{7}$$

---

[1] *Comptes rendus*, 234 1952, p. 1949.

3° *Clapet* (*arrêt instantané*). — Avec le dispositif de clapet imaginé par M. A. Caquot, l'air extérieur pénètre dans le canal et la poche d'air atteint, à l'instant t_1, son volume maximum Ω_1; t_1 et Ω_1 sont donnés respectivement par les expressions (1) et (2), à condition de prendre pour c^2 la nouvelle valeur $c^2 = y_0$.

La cavité se referme, l'air se comprime et la poche atteint à l'instant $t_1 + t_2$ un volume minimum Ω_2 dont le calcul analytique ne peut être effectué de façon rigoureuse mais qu'une méthode graphique permet de déterminer avec précision. On en déduit la surpression maximum, en appliquant la loi de Mariotte. Ici encore, les applications numériques montrent que la surpression est réduite, dans une proportion d'ailleurs très faible, par la perte de charge.

4° *Clapet* (*arrêt linéaire de durée* τ). — Le calcul est identique à celui qui correspond au cas de la fermeture instantanée, sous réserve de tenir compte du fait que le volume maximum de la poche d'air est diminué, vis-à-vis du cas précédent, de la quantité ($Q_0\,\tau/2$).

5° *Puits d'aération* (*arrêt instantané*). — t_1 et Ω_1 se déterminent comme dans le cas du clapet.

La cavité se referme à l'instant $t_1 + t_2$, le courant de retour ayant alors la vitesse W_2; t_2 et W_2 sont encore donnés respectivement par les relations (3) et (4), en prenant pour c^2 la valeur $c^2 = y_0$.

Un déversement se produit, avec un débit initial fW_2, engendrant une surpression maximum

(8) $$\xi_M = h + \frac{f^2 W_2^2}{2gm^2s^2}.$$

Le déversement s'arrête à l'instant $t_1 + t_2 + t_3$, défini par

(9) $$t_3 = \frac{LK}{gh} \operatorname{arc\,tg} \frac{W_2}{K},$$

avec

(10) $$K = \sqrt{\frac{h}{b^2 + \dfrac{f^2}{2gm^2s^2}}}$$

Le volume total déversé Ω' a pour valeur

(11) $$\Omega' = \frac{fL}{2g\left(b^2 + \dfrac{f^2}{2gm^2s^2}\right)} \operatorname{Log}\left[1 + \left(b^2 + \frac{f^2}{2gm^2s^2}\right)\frac{W_2^2}{h}\right].$$

Les applications numériques montrent que la perte de charge réduit légèrement la surpression et le volume déversé.

6° *Puits d'aération* (*arrêt linéaire de durée* τ). — t_1 se calcule comme dans le cas précédent; pour Ω_1, il convient de retrancher $Q_0\,\tau/2$ de la valeur précédente.

L'expression de la vitesse W_2 devient la suivante

$$W_2 = W_0 \sqrt{\frac{y_0}{P_0} \frac{1 + \frac{P_0}{y_0} - e^{\frac{gP_0\tau}{LW_0}}}{1 + \frac{P_0}{y_0}}} \tag{12}$$

la surpression ξ_M est toujours donnée par l'expression 5, et le volume déversé Ω' par la relation

$$\Omega' = \frac{fL}{2g\left(b^2 + \frac{f^2}{2gm^2s^2}\right)} \operatorname{Log}\left[1 + \left(b^2 + \frac{f^2}{2gm^2s^2}\right)\frac{W_2^2}{h}\right]. \tag{13}$$

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les termes séculaires du développement des grands axes par rapport aux masses.* Note de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. Jean Chazy.

Dans le développement des grands axes des planètes suivant les puissances des masses, et sauf cas de commensurabilité, les termes de degré 1 sont périodiques, aucun n'est séculaire : c'est le théorème de Laplace et Lagrange; les termes de degré 2 sont périodiques ou séculaires mixtes, aucun n'est séculaire pur : c'est le théorème de Poisson. On indique ici (par une expression nette) que certains termes de degré 3 sont séculaires purs.

1. Nous considérons le Soleil et deux planètes. Nous rapportons la planète troublée P au Soleil et la planète troublante P′ au centre de gravité du Soleil et de P. Nous désignons par m la masse, par L, G, Θ, l, g, θ, a, n les éléments de P, et par les mêmes lettres accentuées la masse et les éléments de P′. R désignant la fonction perturbatrice, nous posons

$$R = m' \sum_{p=1}^{\infty} R_p m^p, \qquad \text{avec} \quad R_1 = \sum_{\alpha,\beta} [M_{\alpha,\beta} \sin(\alpha l + \beta l') + N_{\alpha,\beta} \cos(\alpha l + \beta l')],$$

m et m' ne figurant pas dans les coefficients R_p. Posons enfin $A = \alpha n + \beta n'$.

2. De la relation $L = \sqrt{\mu a} = \sqrt{f(1+m)a}$, la masse du Soleil étant 1, on tire

$$\delta^3 a = \frac{da}{dL}\delta^3 L + \frac{d^2 a}{dL^2}\delta L\, \delta^2 L.$$

Les termes séculaires purs de $\delta^3 a$ proviennent donc de $\delta^3 L$ ou du produit $\delta L\, \delta^2 L$.

1° Les intégrales provenant de $\delta^3 L$ ont toutes l'une des sept formes

$$\int g\,dt \int f\,dt; \qquad \int g\,dt \int dt \int f\,dt; \qquad \int h\,dt \int g\,dt \int f\,dt;$$

$$\int h\,dt \int g\,dt \int dt \int f\,dt; \qquad \int h\,dt \left(\int f\,dt \times \int g\,dt\right);$$

$$\int h\,dt \left(\int f\,dt \times \int dt \int g\,dt\right); \qquad \int h\,dt \left(\int dt \int f\,dt \times \int dt \int g\,dt\right).$$

Les deux premières intégrales donnent naissance à des termes en $mm'^2 t$ et $m^2 m' t$, mais qui se détruisent les uns et les autres.

Les cinq intégrales suivantes se divisent en un certain nombre de familles et donnent naissance à des termes en $m'^3 t$, $mm'^2 t$, $m^2 m' t$, et $m'^3 t^2$, $mm'^2 t^2$, $m^2 m' t^2$.

Les termes en t^2 figurent dans des séries doubles étendues aux entiers α', β', et se détruisent deux à deux à l'intérieur de chaque famille.

Les termes en t figurent dans des séries doubles étendues aux entiers α', β' et dans des séries quadruples étendues aux entiers α, β, α', β'. Les termes en t qui figurent dans des séries quadruples se détruisent à l'intérieur de chaque famille, à l'exception de ceux qui proviennent des intégrales

$$\int \frac{\partial^2 R'}{\partial l^2}\,dt \int (\delta L)^2\,dt \quad \text{et} \quad \int \frac{\partial^2 R'}{\partial l\,\partial l'}\,dt \int (\delta L')^2\,dt,$$

$\int (\delta L)^2\,dt$ et $\int (\delta L')^2\,dt$ étant les contributions respectives de δL et $\delta L'$ dans les développements de $\delta^2 l$ et $\delta^2 l'$. Quant aux termes en t qui figurent dans des séries doubles, les uns se détruisent, d'autres subsistent.

Les termes séculaires purs de $\delta^3 L$ ont pour expression analytique, avec

$$N = N_{0,0}; \qquad M' = M_{\alpha',\beta'}; \qquad N' = N_{\alpha',\beta'}; \qquad M'' = M_{\alpha+\alpha',\beta+\beta'}; \qquad A' = \alpha' n + \beta' n';$$

$$S = \frac{M^2 + N^2}{2}; \qquad |S', N| = \frac{D(S', N)}{D(G, g)} + \frac{D(S', N)}{D(\Theta, \theta)}; \qquad |S', N|' = \frac{D(S', N)}{D(G', g')} + \frac{D(S', N)}{D(\Theta', \theta')};$$

$$\begin{aligned}
(1) \qquad & m'^3 \frac{t}{2}\Bigg[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{A'^2}\left(\big|\,|M', N'|, N\big| + \alpha'\left|\frac{\partial S'}{\partial L}, N\right| - 2\frac{dn}{dL}\frac{\alpha'^2}{A'}|S', N|\right) \\
& \qquad + \frac{1}{4}\frac{d^2 n}{dL^2}\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \frac{\alpha\alpha'(\alpha+\alpha')^2}{AA'(A+A')} MM'M''\Bigg] \\
& + mm'^2 \frac{t}{2}\Bigg[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{A'^2}\Big\{\left(\big|\,|M', N'|, N\big|' + \big|\,|M', N'|', N\big|\right) + \alpha'\left|\frac{\partial S'}{\partial L}, N\right|' \\
& \qquad + \beta'\left|\frac{\partial S'}{\partial L'}, N\right| - 2\frac{dn}{dL}\frac{\alpha'^2}{A'}|S', N|' - 2\frac{dn'}{dL'}\frac{\beta'^2}{A'}|S', N|\Big\}\Bigg] \\
& + m^2 m' \frac{t}{2}\Bigg[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{A'^2}\left(\big|\,|M', N'|', N\big|' + \beta'\left|\frac{\partial S'}{\partial L'}, N\right|' - 2\frac{dn'}{dL'}\frac{\beta'^2}{A'}|S', N|'\right) \\
& \qquad + \frac{1}{4}\frac{d^2 n'}{dL'^2}\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \frac{\beta\beta'(\alpha+\alpha')(\beta+\beta')}{AA'(A+A')} MM'M''\Bigg].
\end{aligned}$$

2° Les intégrales provenant du produit $\delta L\,\delta^2 L$ ont toutes l'une des deux formes

$$\int h\,dt \times \left(\int g\,dt \int f\,dt\right), \qquad \int h\,dt \times \left(\int g\,dt \int dt \int f\,dt\right).$$

Elles donnent naissance à des termes en $m'^3 t$ et $mm'^2 t$ qui subsistent, chacun de ces termes résultant de la multiplication d'un terme de δL par un terme séculaire mixte de $\delta^2 L$ de même partie périodique.

Les termes séculaires purs du produit $\partial L \partial^2 L$ ont pour expression analytique

$$m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha', \beta'} \frac{\alpha'^2}{A'^2} | S', N | + m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha', \beta'} \frac{\alpha'^2}{A'^2} | S', N |'. \tag{2}$$

C'est, sous une autre forme, l'expression de Haretu, et aussi celle d'Eginitis (¹). Ces deux auteurs ont ainsi formé la partie séculaire pure du produit $\partial L \partial^2 L$, mais ont laissé échapper les termes séculaires purs de $\partial^3 L$.

3° Dans le cas particulier du mouvement rectiligne, dont nous avons fait une étude directe, les seuls termes séculaires purs qui apparaissent sont des termes en t^2. Comme dans le mouvement dans l'espace, ils sont introduits par les intégrales de $\partial^3 L$ et se détruisent deux à deux à l'intérieur de chaque famille. Quant aux intégrales du produit $\partial L \partial^2 L$, elles n'introduisent aucun terme séculaire pur : $\partial^3 a$ n'a donc pas de termes séculaires purs. On le voit d'ailleurs immédiatement sur les formules (1) et (2), dans lesquelles les M sont nuls et les N fonctions de L et L′ seulement.

OPTIQUE ASTRONOMIQUE. — *Les conditions micrométéorologiques de l'observation télescopique; tentative pour les améliorer.* Note de M. **André Couder**, présentée par M. André Danjon.

On sait que le défaut d'homogénéité optique de l'atmosphère trouble les images télescopiques à un degré plus grave, en général, que les imperfections des instruments. Les procédés d'examen dont on dispose pour analyser l'image agitée permettent de localiser l'origine des perturbations. Des aspects très différents caractérisent l'effet des couches troublantes situées à une altitude élevée, qui produisent la turbulence atmosphérique proprement dite et, d'autre part, les défauts d'homogénéité de l'air au voisinage de la coupole, à l'intérieur de celle-ci et dans l'instrument lui-même. Dans l'observation nocturne, c'est lorsque le vent au sol est nul, circonstance souvent favorable à une agitation lointaine faible, qu'on discerne le plus aisément l'aspect des troubles locaux et qu'on peut le mieux apprécier leur gravité. L'ouverture de la coupole est le siège d'une circulation complexe, due à l'excès de la température intérieure, où les vitesses sont de l'ordre du mètre par seconde. Les pièces de grande masse du télescope présentent une température superficielle souvent supérieure de plusieurs degrés à celle de l'air. On voit s'élever au-dessus d'elles des courants d'air chaud turbulents qui passent, avec des vitesses de l'ordre du décimètre par seconde, à travers le faisceau optique, où ils introduisent des différences locales de marche dépassant communément une demi-onde.

(¹) Haretu, *Ann. Observ. Paris*, 18, 1885; Eginitis, *ibid.*, 19, 1889.

Depuis longtemps, les observateurs usent de moyens qui permettent de diminuer l'échauffement diurne et de hâter le refroidissement au début de la nuit. D'autre part, dans un télescope construit en 1931, j'ai cherché à isoler des courants chauds le volume occupé par le faisceau en l'enfermant dans un tube léger fait de matériaux isolants et de faible capacité calorifique, placé à l'intérieur de la charpente métallique. Ces divers moyens sont utiles, mais laissent désirer des résultats plus complets. Je décris ici les dispositions nouvelles qui sont introduites dans la construction et l'installation du télescope de 193 cm destiné à l'Observatoire de Haute-Provence.

1. On se propose de détruire complètement la convection naturelle en lui substituant une circulation forcée. Le faisceau optique est dirigé suivant l'axe d'un jet d'air prélevé à l'extérieur de la coupole et conduit jusqu'au miroir du télescope lui-même. Les différents organes qui canalisent ce jet constituent une tuyère à peu près de révolution autour de l'axe optique; la vitesse axiale est maxima à l'entrée de la coupole; elle décroît progressivement le long du tube du télescope et ne s'annule qu'à une très faible distance du miroir. Voici comment il a paru possible de concilier ce programme avec les exigences qui résultent d'autres considérations, tout en laissant possible de revenir, quand il conviendra, aux conditions habituelles de l'observation.

2. L'ouverture de la coupole n'est plus, comme d'ordinaire, une fente étendue du zénith à l'horizon : des volets la limitent de telle sorte que sa hauteur soit égale à sa largeur. Des ventilateurs sont installés dans d'autres ouvertures de la paroi de la coupole; ils créent dans son intérieur une dépression en refoulant l'air au dehors (dans l'azimut opposé à celui où l'on observe). A l'égard de l'atmosphère extérieure, l'ouverture d'observation constitue un « puits » où règne un écoulement dont le régime est bien déterminée. Les bords du trou portent des garnitures arrondies, constituant une courte buse, destinées à réduire un peu la contraction et à conserver la régularité de l'écoulement en présence d'un faible vent transversal. Une vitesse sur l'axe pouvant atteindre 2,5 m/s paraît nécessaire pour détruire la convection naturelle. Comme il faut surmonter l'effet de « tirage » dû à l'excès de la température intérieure, la dépression que les ventilateurs doivent créer est voisine de 0,6 mm d'eau.

3. Le tube du télescope s'ouvre à peu de distance du plan de l'ouverture; son diamètre est inférieur à la section contractée de la veine gazeuse, dont son bord tranchant prélève la partie centrale, tandis que le reste se disperse dans le volume de la coupole. La paroi du tube est double : l'extérieure, étanche, est faite de matériaux rigides; l'intérieure, poreuse, d'une simple toile. Ces parois et les cloisons terminales délimitent un volume dans lequel de petits ventilateurs, refoulant vers l'extérieur, créent une

dépression. L'air qui a pénétré dans le tube intérieur filtre donc à travers toute sa surface et fuit latéralement le volume occupé par le faisceau lumineux; corrélativement, la vitesse axiale diminue progressivement du haut en bas. Dans ce courant régulier, la présence du support du miroir secondaire introduit inévitablement un sillage turbulent. On peut espérer que ce remous sera peu nuisible parce que le trajet des rayons dans son intérieur est court et parce que, vu la vitesse de l'air, les variations de pression sont très faibles : les écarts de température y sont seulement de l'ordre du millième de degré.

4. La température d'un grand miroir de télescope étant d'ordinaire supérieure de 2 ou 3° à celle de l'air, on observe à sa surface une couche de convection très active qui prend parfois l'organisation régulière d'un système de tourbillons cellulaires de Bénard. On cherche ici à réduire l'épaisseur de cette couche en produisant un écoulement radial de l'air. Pour cela, un collecteur sous dépression est disposé autour du miroir; il présente une fente circulaire qui s'ouvre au voisinage immédiat du contour de la surface optique. Un second dispositif équivalent entoure l'ouverture centrale du miroir. Les précautions nécessaires sont prises pour que celle-ci ne donne pas lieu à une rentrée d'air.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les potentiels de la mécanique ondulatoire du photon et les interactions entre particules électrisées.* Note de M. **Serge Slansky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une modification des opérateurs entrant dans les expressions des potentiels du photon permet d'éliminer le terme infini dit « potentiel de coïncidence » dans les interactions électrostatiques par échange de photons longitudinaux. Ce résultat rend vraisemblable l'existence du photon « pseudoscalaire » de spin O.

Les potentiels de la mécanique ondulatoire du photon sont définis à partir de la transition faisant passer le photon de l'état défini par la fonction d'onde Ψ à un état d'annihilation décrit par la fonction d'onde Ψ^0, ce qui donne des expressions de la forme

$$(1) \qquad V = \Psi^0 (V)_{op} \Psi, \qquad \vec{A} = \Psi^0 (\vec{A})_{op} \Psi.$$

Les opérateurs $V_{(op)}$ et $A_{(op)}$ généralement utilisés sont

$$(2) \qquad V_{(op)} = \frac{1}{2} K (\mathcal{B}_4 - \mathcal{A}_4), \qquad \vec{A}_{(op)} = \frac{1}{2} K \left(\mathcal{B}_4 \vec{\mathcal{A}} - \mathcal{A}_4 \vec{\mathcal{B}}\right).$$

Les $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ étant des matrices du 16e rang déduites des matrices de Dirac par

fusion ([1]), la constante K étant liée à la masse du photon par

$$K = \frac{h}{4\pi\sqrt{\mu_0}}. \tag{3}$$

Sans changer la valeur des champs $(\vec{E}, \vec{H})$, on pourrait remplacer les potentiels $(V, \vec{A})$ par $(V + V', \vec{A} + \vec{A}')$, à condition que le quadrivecteur $(\vec{A}', V')$ soit un gradient d'espace-temps.

Nous supposerons ici que les potentiels supplémentaires $(\vec{A}', V')$ sont définis d'une manière analogue à (1) à l'aide d'opérateurs de la forme suivante :

$$\begin{cases} V'_{(op)} = \frac{1}{2} K (i\mathcal{B}_4 \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3 + i\mathcal{A}_4 \mathcal{B}_1 \mathcal{B}_2 \mathcal{B}_3), \\ A'_{(op)} = \frac{1}{2} K (i\mathcal{B}_4 \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_3 + i\mathcal{A}_4 \mathcal{B}_2 \mathcal{B}_3), \quad \ldots, \end{cases} \tag{4}$$

C étant une certaine constante (que nous pourrions au besoin considérer comme un pseudoscalaire). En introduisant les grandeurs $\vec{U}$, U_t qui s'introduisent dans la description des ondes non maxwelliennes nous pourrons écrire les nouveaux potentiels sous la forme

$$\mathcal{V} = V + CU_t, \qquad \vec{\mathcal{A}} = \vec{A} + C\vec{U}. \tag{5}$$

Les expressions considérées ici de $\vec{A}'$ et V' s'annulent dans le cas des ondes du type maxwellien.

Considérons maintenant l'interaction entre électron et photon, qui fait intervenir un opérateur du type $-e(V.1 - \vec{\alpha}.\vec{A})$. Supposons qu'on ajoute aux potentiels $(V, \vec{A})$ définis par les opérateurs (2) les potentiels $(V', \vec{A}')$ définis par les opérateurs (4).

Dans l'expression des éléments de matrice de transition relatifs à l'émission ou l'absorption du photon, rien ne sera changé en ce qui concerne les ondes du type Maxwellien, et en particulier les résultats classiques où l'on ne fait intervenir que les ondes transversales restent valables, mais en outre il y aura possibilité d'émission d'ondes « non-maxwelliennes ». Il pourra en résulter une modification des interactions entre particules électrisées par l'intermédiaire des ondes longitudinales. Lorsqu'on ne considère que les ondes maxwelliennes, on sait que l'élément de matrice de transition correspondant à l'échange d'une quantité de mouvement $\vec{k}h/2\pi$ entre deux particules de charges e_1 et e_2 par

([1]) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949.

l'intermédiaire d'un photon de masse $\mu_0 = (k_0 h/2\pi c)$ est, à l'approximation quasi-statique, de la forme

$$(6) \qquad H_{if} = e_1 e_2 \left[\left(\frac{1}{k^2}\right) - \left(\frac{1}{k_0^2}\right) \right] \qquad \left(k^2 = k_0^2 + |\vec{k}|^2\right).$$

Reprenons le calcul en considérant un photon non-maxwellien, avec le potentiel V′ introduit plus haut. A l'approximation quasi-statique, l'élément de matrice de transition pourra se mettre sous la forme

$$-2C^2 e_1 e_2 |U_t|^2 \left(\frac{2\pi}{khc}\right).$$

En tenant compte que pour une onde (non-maxwellienne) normée dans un volume unité on a

$$|U_t| = \left(\frac{k}{k_0}\right)\sqrt{\frac{2k_0}{k}},$$

nous obtenons l'expression

$$(7) \qquad H_{if}^{(NM)} = -\frac{8\pi C^2}{hk_0}$$

Pour annuler le terme en $(1/k_0^2)$ dans l'élément de matrice total obtenu en ajoutant les expressions (6) et (7), il suffit de poser

$$C^2 = \frac{hC}{8\pi k_0} = \frac{h^2}{16\pi^2 \mu_0} = -k^2,$$

c'est-à-dire $C = iK$.

On sait que dans l'expression (6) le terme en $(1/k^2)$ s'interprète par l'existence entre les deux particules d'un potentiel quasi-coulombien en $e^{-k_0 r}/r$, tandis que le terme en $(1/k_0^2)$ correspond à un « potentiel de coïncidence » en $\delta(\vec{r})/k_0^2$ qui ne correspond à rien dans l'électromagnétisme classique et tend vers l'infini lorsqu'on fait tendre vers zéro la masse du photon. Par conséquent, l'expression obtenue en éliminant le terme en $1/k_0^2$, grâce au remplacement, dans l'interaction électron-photon, du potentiel V par $(V + iKU_t)$, paraît plus acceptable que l'expression primitive (6) déduite du potentiel V seul. Il paraît donc vraisemblable que dans les processus où interviennent les ondes longitudinales, le « photon non-Maxwellien » (ou encore « pseudo-scalaire ») de spin o puisse apparaître en plus du photon « Maxwellien longitudinal », ce qui confirme l'idée qu'une théorie complète du photon doit faire intervenir toutes les composantes de la fonction d'onde, et pas seulement celles qui ont leur équivalent dans l'électromagnétisme classique ([2]).

([2]) B. Kwal, *J. Phys., Rad.*, 8e série, 10, 1949, p. 189.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'échange de chaleur par conduction d'un système à un autre.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Maurice Roy.

Soit un système adiabatiquement isolé dont l'état, autour de l'état stable, est complètement défini par les variables $x_i (i=1, 2, \ldots, n)$ et soit S l'entropie du système, réduite à ses termes de second degré. L'on a

$$\dot{S} = -\sum_{ik} g_{ik} x_i \dot{x}_k, \qquad \text{avec} \quad g_{ik} = g_{ki},$$

où le point sur une variable désigne la dérivée totale par rapport au temps t.

Dans un Mémoire récent ([1]) nous avons montré que les relations phénoménologiques d'Onsager sont des intégrales premières du système

$$(1) \qquad \frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i, \qquad \text{avec} \quad X_i = -\frac{\partial \dot{S}}{\partial \dot{x}_i}.$$

Nous allons montrer que l'hypothèse de Fourier sur le transport de la chaleur découle des équations (1).

Considérons un système de deux plaques cylindriques, mises en contact thermique par leurs faces et adiabatiquement isolées du reste par une couche imperméable à la chaleur. Soient m_1 la masse (*par unité de surface de contact*), T_1 la température absolue, c_1 la chaleur spécifique de la première plaque, et m_2, T_2, c_2 les données correspondant à la seconde, T_0 la température du système après l'établissement de l'équilibre thermique. Nous admettons que l'épaisseur des plaques est assez faible pour que la température de chacune reste sensiblement uniforme à chaque instant. En désignant par Q_1 la chaleur empruntée par la première plaque à la seconde pour arriver à l'équilibre thermique, et par Q_2 la quantité correspondante pour la seconde plaque, on a

$$Q_1 + Q_2 = 0, \qquad Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = m_1 c_1 \Delta T_1, \qquad Q_2 = m_2 c_2 (T_2 - T_0) = m_2 c_2 \Delta T_2,$$

d'où l'on tire

$$(2) \qquad m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 = T_0 (m_1 c_1 + m_2 c_2)$$

et

$$(3) \qquad Q_1 = \frac{m_1 c_1 . m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} (T_1 - T_2).$$

On aura ainsi, pour dS, correspondant à l'intervalle de temps dt et à l'unité de surface de contact thermique, en ne retenant que les termes du second ordre,

$$dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = -\frac{T_1 - T_2}{T_0^2} dQ_1,$$

([1]) *Z. A. M. P.*, 3, 1952, p. 42-51.

ce qu'on peut écrire, eu égard à la formule (3),

(4) $$\dot{S} = -\frac{1}{T_0^2}\frac{m_1c_1+m_2c_2}{m_1c_1.m_2c_2}Q_1\dot{Q}_1 = -aQ_1\dot{Q}_1.$$

Au *flux* (²) de chaleur $\dot{Q}_1$ correspond ainsi la *force* aQ_1 et les équations (1) se réduisent à l'équation unique

(5) $$\frac{d^2Q_1}{dt^2} = aQ_1,$$

dont l'intégrale est de la forme $Q_1 = \beta e^{rt}$.

Pour r, on a ici deux valeurs $\pm\sqrt{a}$, la valeur $-\sqrt{a}$ correspondant seulement au problème physique, car Q_1 tend vers zéro pour $t \to +\infty$. On a donc

(6) $$Q_1 = \beta e^{-\sqrt{a}t}, \qquad \dot{Q}_1 = -\sqrt{a}\beta e^{-\sqrt{a}t} = -\sqrt{a}Q_1, \qquad \text{avec } \beta = Q_1^0 \text{ pour } t = 0.$$

Avec la valeur de Q_1 de la formule (3) et de a de la formule (4) l'on obtient l'expression du *flux*, correspondant à la formule de Fourier,

(7) $$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{T_0}\left(\frac{m_1c_1.m_2c_2}{m_1c_1+m_2c_2}\right)^{\frac{1}{2}}(T_1-T_2).$$

Pour tenir compte de la conductibilité finie des plaques, on vérifiera qu'il suffit d'exprimer Q_1 et Q_2 sous la forme $Q_1 = m_1c_1\lambda_1\Delta T_1$, $Q_2 = m_2c_2\lambda_2\Delta T_2$; avec $Q_1 + Q_2 = 0$ et $T_i = T_0 + \lambda_i\Delta T_i$ aux dénominateurs de dS, ce qui donne, au lieu de (3) et (7),

(3 *bis*) $$Q_1 = \frac{m_1c_1\lambda_1.m_2c_2\lambda_2}{m_1c_1\lambda_1+m_2c_2\lambda_2}(T_1-T_2),$$

(7 *bis*) $$\dot{Q}_1 = -\left(\frac{m_1c_1+m_2c_2}{m_1c_1.m_2c_2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{m_1c_1\lambda_1.m_2c_2\lambda_2}{m_1c_1\lambda_1+m_2c_2\lambda_2}\frac{T_1-T_2}{T_0}.$$

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés électriques du caoutchouc.* Note de M. **Jean Granier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les déformations mécaniques font beaucoup varier les propriétés électriques du caoutchouc.

1° Si l'on comprime entre deux plateaux parallèles jouant le rôle d'électrodes une plaque relativement épaisse de caoutchouc, on observe que sa conductance en courant continu, sa constante diélectrique à la fréquence 1000 et son angle de perte à cette même fréquence diminuent notablement lorsque la pression augmente. Voici, par exemple, quelques nombres relevés à 20° C sur un échantillon relativement conducteur de caoutchouc non vulcanisé (diamètre des électrodes, 45 mm) :

(²) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 648.

Force appliquée (kg).....	0	100	300	500	700
Épaisseur (mm)..........	3,55	3,25	2,7	2,2	1,6
Résistance (MΩ).........	2,4	4,5	28	102	330
Constante diélectrique....	16	12,5	9	7,2	6,3
Angle de perte (rad)......	0,44	0,37	0,24	0,13	0,085

2° Dans une autre série d'expériences, le caoutchouc, au lieu d'être comprimé, travaillait au cisaillement; le condensateur d'essai comportait une électrode médiane, deux plaques de caoutchouc et deux électrodes extérieures réunies entre elles. Deux forces égales et opposées, parallèles aux plaques de caoutchouc, étaient appliquées l'une à l'électrode intérieure, l'autre au bloc constitué par les électrodes extérieures; voici quelques résultats relatifs à du caoutchouc non vulcanisé :

Force appliquée (kg)..........	0	50	100	150
Angle de perte (rad)..........	0,21	0,18	0,15	0,13

3° Enfin, j'ai fait travailler le caoutchouc à l'extension : un ballon de caoutchouc peu vulcanisé contenait du mercure et était immergé dans du mercure, jouant le rôle d'un condensateur sphérique; par addition de mercure à l'intérieur de ce ballon, on augmentait son diamètre et, de la quantité de mercure ainsi ajoutée, on déduisait la surface des armatures et l'épaisseur du caoutchouc (en admettant que le volume de celui-ci restait constant). On a obtenu les résultats suivants :

Surface (cm^2)................	52,8	80,4	96	112,5
Épaisseur (mm)..............	0,25	0,164	0,137	0,118
Angle de perte (rad)..........	0,046	0,029	0,020	0,009

Dans cette expérience, la constante diélectrique était voisine de 4,8 (sans que l'on puisse préciser davantage, l'épaisseur du caoutchouc n'étant pas suffisamment uniforme).

4° Ces propriétés anormales du caoutchouc disparaissent lorsque, au lieu de le placer entre deux plateaux de petit diamètre où il peut fluer sans difficulté, on le comprime dans une cavité où il lui est impossible de changer de forme; les résultats obtenus alors pour du caoutchouc non vulcanisé relativement conducteur sont, par exemple, les suivants :

Force appliquée (kg).....	0	100	300	500	700
Constante diélectrique....	15,8	16	16,2	16,5	17
Angle de perte (rad).....	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32

Ces derniers résultats montrent que la cause des anomalies présentées par le caoutchouc doit être cherchée dans la déformation consécutive à la pression, et non dans cette pression elle-même. Pour de basses fréquences et des déformations aussi faibles, on ne peut guère faire intervenir la cristallisation du caoutchouc qui n'apparaît que pour des élongations supé-

rieures à 300 % ni les dipôles de la théorie de Debye. L'hypothèse la plus simple consiste donc à admettre que les ions responsables de la conductibilité en courant continu et de l'effet Maxwell-Wagner en courant alternatif éprouvent de grandes difficultés à se déplacer à travers les longues chaînes du polymère lorsque celles-ci, sous l'action d'efforts extérieurs, ont commencé à glisser les unes sur les autres; qu'il s'agisse de compression, d'extension ou de cisaillement, dès que les molécules filiformes de caoutchouc s'orientent parallèlement les unes aux autres, elles gênent le déplacement des ions, réduisant à la fois la conductibilité en courant continu, la capacité et l'angle de perte en courant alternatif.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Phénomènes électromagnétiques dans l'ionosphère : Effets croisés d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant.* Note de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'action d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant sur la fonction de répartition des vitesses des électrons libres d'un gaz ionisé, par la méthode générale de l'équation de Boltzmann. Le résultat obtenu comporte, comme cas particuliers, ceux de Druyvesteyn, Chapman et Cowling, Margenau.

On considère l'ionosphère comme un mélange de deux gaz : l'un constitué par les molécules neutres ou les ions positifs de masse m_1 et dont la fonction de répartition des vitesses (de type maxwellien) est $f_1(v_1)$ (à la température absolue T); l'autre constitué par les électrons libres de charge e_2 et de masse m_2 dont la fonction de répartition est notée $f_2(v_2)$.

On suppose que ce milieu est soumis à l'action d'un champ magnétique constant $\vec{H}$ (champ magnétique terrestre) et d'un champ électrique oscillant $\vec{E}\cos\omega t$. Ces deux champs communiquent aux électrons libres les accélérations suivantes :

$$\frac{e_2}{m_2}(\vec{v}_2 \wedge \vec{H}) \quad \text{et} \quad \frac{e_2}{m_2}\vec{E}\cos\omega t = \vec{\Gamma}_2\cos\omega t.$$

On suppose, dans la suite, que l'action du champ sur les ions positifs est négligeable par rapport à celle subie par les électrons (ce qui revient à négliger le rapport m_2/m_1), de sorte que la fonction $f_1(v_1)$ n'est pas affectée par le champ électromagnétique.

Le problème est donc de calculer, à partir des conditions précédentes, la fonction de répartition $f_2(v_2)$ des électrons libres. On utilise l'équation générale de Boltzmann, appliquée au gaz électronique, en supposant que les chocs entre électrons peuvent être négligés.

Cette équation s'écrit alors

$$(1)\qquad \frac{\partial f_2}{\partial t} + \left[\vec{\Gamma}_2 \cos\omega t + \frac{e_2}{m_2}\left(\vec{v}_2 \wedge \vec{H}\right)\right] \overrightarrow{\text{grad}}_{v_2} f_2 = \iiint (f_1 f_2' - f_1 f_2)\, gb\, db\, d\varepsilon\, d\vec{v}_1,$$

où f_1', f_2' désignent les fonctions f_1, f_2 prises pour les valeurs v_1', v_2'; g est la vitesse relative d'une molécule et d'un électron; b le paramètre d'impact.

Pour résoudre cette équation on applique une méthode d'approximations successives en posant pour f_2 un développement de la forme suivante :

$$(2)\quad f_2 = f_2^{(0)} + \left(\vec{\Gamma}_2 . \vec{v}_2\right)(\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t) + \left(\vec{H} \wedge \vec{\Gamma}_2\right) \vec{v}_2 (\xi_2^{(1)} \cos\omega t + \eta_2^{(1)} \sin\omega t),$$

où les fonctions $f_2^{(0)}$, $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$ ne dépendent que de v_2.

En portant ce développement dans l'équation (1) et en identifiant les termes scalaires d'une part, en $\vec{\Gamma}_2$ et $\left(\vec{H} \wedge \vec{\Gamma}_2\right)$ d'autre part, on obtient les équations suivantes :

$$(3)\qquad \frac{1}{3}\Gamma_2^2 \cos\omega t [\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t] = \frac{kT}{m_1 \lambda}\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2} + \frac{m_2 v_2}{m_1 \lambda} f_2^{(0)},$$

$$(4)\quad \omega v_2[-\alpha_2^{(1)} \sin\omega t + \beta_2^{(1)} \cos\omega t] + \cos\omega t \frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2} - \frac{e_2}{m_2} H^2 v_2 [\xi_2^{(1)} \cos\omega t + \eta_2^{(1)} \sin\omega t] = -\frac{(\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t) v_2^2}{\lambda},$$

$$(5)\quad \omega[-\xi_2^{(1)} \sin\omega t + \eta_2^{(1)} \cos\omega t] + \frac{e_2}{m_2}[\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t] = -\frac{(\xi_2^{(1)} \cos\omega t + \eta_2^{(1)} \sin\omega t) v_2}{\lambda}.$$

où $\lambda(v_2)$ est le libre parcours moyen de l'électron.

La moyenne de l'équation (3) sur une période donne

$$(3')\qquad \frac{\Gamma_2^2}{6}\alpha_2^{(1)} = \frac{kT}{m_1 \lambda}\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2} + \frac{m_2 v_2}{m_1 \lambda} f_2^{(0)}.$$

Les équations (4) et (5) fournissant chacune deux équations (en identifiant les termes en $\sin\omega t$ et $\cos\omega t$), on peut alors calculer $f_2^{(0)}$ avec l'aide de (3'). On obtient

$$(6)\qquad f_2^{(0)} = C \exp\left(-\int \frac{6\, m_2 v_2 A\, dv_2}{6kTA + \Gamma_2^2 m_1 \lambda}\right),$$

avec les relations

$$(7)\qquad A(v_2) = \left[\frac{\lambda^2 \omega^2 (1 - z)^2 + v_2^2 (1 + z)^2}{\lambda (1 + z)}\right],$$

$$(8)\qquad z(v_2) = \frac{e_2^2 H^2 \lambda^2}{m_2^2 (\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)}.$$

Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$ s'expriment alors en fonction de $f_2^{(0)}$ et de $A(v_2)$.

On voit aisément d'après (7) que si $\omega = 0$ (cas d'un champ électrique constant)

$$A(v_2) = \frac{v_2^2 (1 + z)}{\lambda} \qquad \text{et} \qquad z = \frac{e_2^2 H^2 \lambda^2}{m_2^2 v_2^2}$$

D'où

$$f_2^{(0)} = C \exp\left[-\int \frac{6 m_2 v_2^3 (1+z)\, dv_2}{6kT v_2^2 (1+z) + \Gamma_2^2 m_1 \lambda^2}\right],$$

ce qui correspond à la formule donnée par Chapman et Cowling ([1]) dans le cas où le terme en Γ_2^2 est prépondérant par rapport à celui en kT.

On voit de même que si $H = 0$, $z = 0$ et $A = (\lambda^2\omega^2 + v_2^2)/\lambda$, d'où

$$f_2^{(0)} = C \exp\left[-\int \frac{m_2 v_2\, dv_2}{kT + \dfrac{\Gamma_2^2 m_1 \lambda^2}{6(v_2^2 + \omega^2\lambda^2)}}\right],$$

résultat donné par Margenau ([2]). Ce résultat se réduit lui-même à une formule donnée auparavant par Druyvesteyn ([3]) dans le cas où $\omega = 0$ et si le terme kT est négligeable devant le deuxième terme du dénominateur. On voit en outre que, si kT est prépondérant devant le terme en Γ_2^2 (champ électrique faible ou très hautes fréquences), on retrouve un $f_2^{(0)}$ maxwellien.

Le calcul détaillé du développement de f_2 sera publié ultérieurement.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Diffractographe électronique enregistreur permettant l'étude de transformations chimiques ou physiques. Applications.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Trillat** et **Noboru Takahashi**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Grâce à certaines modifications apportées aux appareils de diffraction électronique, il est possible d'enregistrer d'une façon continue, sur un film photographique, un grand nombre de changements de structure se produisant en fonction du temps, de la température ou de quelques autres facteurs.

L'on sait que les diagrammes de diffraction électronique, obtenus par transmission ou par réflexion, sont généralement d'une grande intensité et qu'ils peuvent être enregistrés par l'émulsion photographique en des temps extrêmement courts, souvent inférieurs à la seconde. Cette propriété, qui n'existe pas pour les rayons X, peut être mise à profit pour suivre d'une façon *continue* les transformations d'une substance disposée dans le diffractographe électronique et soumise dans l'appareil à des actions diverses (temps, température, action propre des électrons, etc.).

A cet effet, nous avions, dès 1935, utilisé pour l'enregistrement un film photographique que l'on déplaçait pendant la pose dans un plan perpen-

(1) Chapman et Cowling, *The mathematical theory of non-uniform Gases.*

(2) Margenau, *Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 508.

(3) Druyvesteyn, *Physica* 10, 1930, p. 61 et 1, 1934, p. 1003.

(*) Séance du 16 février 1953.

diculaire au faisceau d'électrons. Les résultats sont considérablement améliorés en masquant le film par une plaque métallique munie d'une fente fine passant par le point d'impact du faisceau électronique non diffracté, et en entraînant ce film à l'aide d'un moteur électrique muni d'un réducteur permettant d'obtenir la vitesse de déplacement la plus favorable (quelques centimètres-minute, par exemple). Des essais analogues ont été tentés aussi dans ce sens par A. Bœttcher (¹). La figure 1 montre le schéma de notre dispositif.

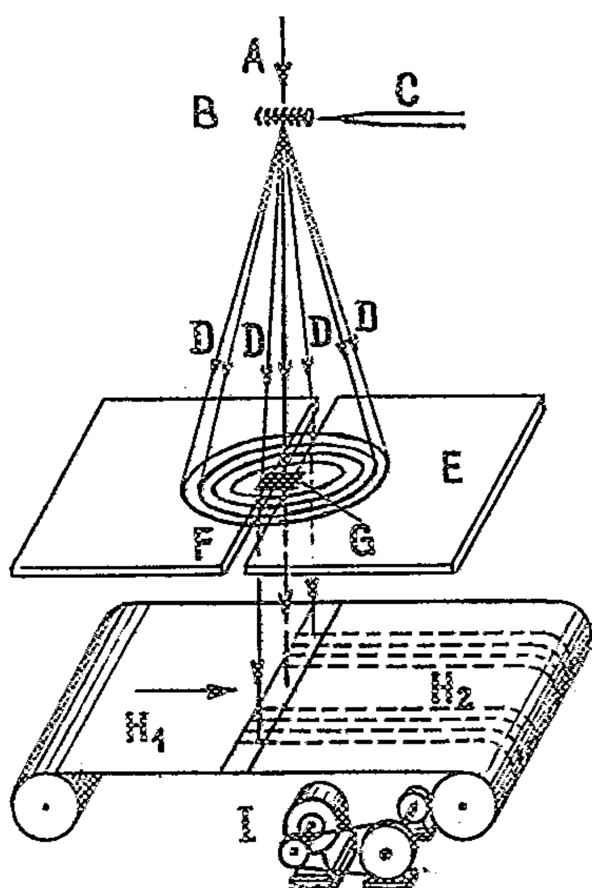


Fig. 1.

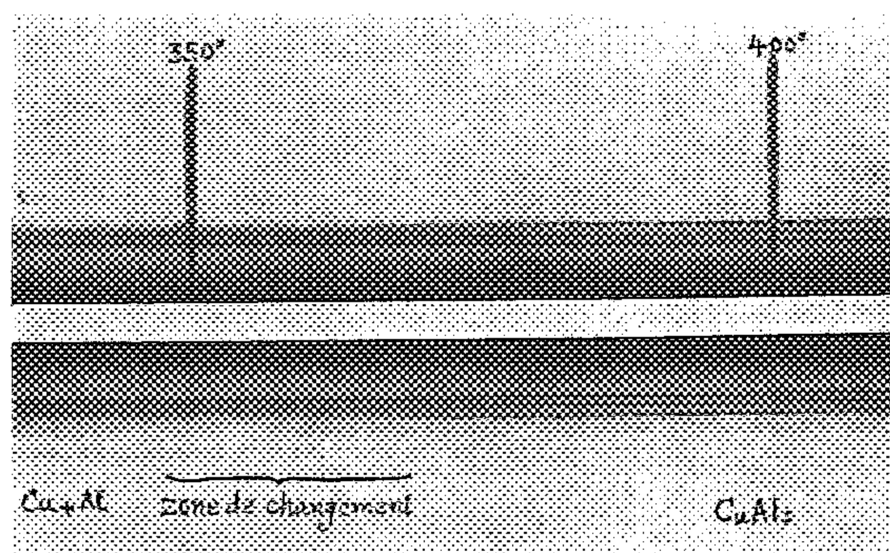


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif d'enregistrement. A, faisceau électronique primaire; B, support chauffant avec la préparation; C, thermocouple; DD, faisceaux électroniques diffractés; E, plaque métallique; F, fente réglable; G, masque; H_1, film vierge; H_2, film impressionné; I, moteur d'entraînement.

Fig. 2. — Alliage Cu : 50-Al : 50. *A gauche*, réseau c. f. c. déformé; *à droite*, $CuAl_2$.

Cette méthode prend tout son intérêt lorsqu'il s'agit de suivre par exemple les variations de structure des alliages en fonction de la température. Pour cela nous disposons le film d'alliage sur un support chauffant pouvant aller jusqu'à 1000° C et nous l'examinons par transmission; l'enregistrement de la température se fait très simplement par une illumination de l'émulsion photographique à travers la fente, tous les 50° C par exemple. Ces repères de température peuvent être complétés par des repères de temps.

Il nous a été ainsi possible d'enregistrer d'une façon complète l'évolution de nombreuses phases d'alliages préparés à partir d'atomes isolés de Cu et Al, que nous avions étudiés antérieurement par la méthode classique (²);

(¹) *Communication Colloque Tübingen*, 1952 (sous presse).

(²) J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1306.

la figure 2 représente un exemple d'enregistrement continu relatif à l'alliage 50 % Al-50 % Cu, où l'on voit clairement le passage de la solution solide (caractérisée par des raies diffuses) au composé défini Cu Al_2 (caractérisé par des raies fines et nombreuses). Le même procédé peut être utilisé par réflexion; le détail de ces recherches sera publié ultérieurement.

Nous avons également appliqué cette méthode à de nombreux autres cas; dès maintenant, nous pouvons affirmer qu'elle est susceptible de beaucoup d'applications, dont voici quelques exemples : étude de la diffusion d'atomes différents, étude de transformations de structures cristallines en fonction de la température (Fe α en Fe γ); transformations allotropiques du Co et du Ti; passage de l'état amorphe à l'état cristallisé, évolution des alliages, apparition des phases, vieillissement, durcissement structural, décomposition par la chaleur, étude des zones de stabilité, étude des diverses étapes de déshydratation d'un composé, etc.

Enfin, des essais préalables nous ont montré la possibilité de suivre aussi d'une façon continue et aussi lente qu'on le désire, les phénomènes d'oxydation en fonction du temps et de la température; nous l'avons appliqué à l'oxydation de Al et de Cu. On peut prévoir également l'action d'autres gaz (Az : nitrurations, CO_2 : carbonatations, CO : cémentations, H_2, etc.) Dans bien des cas, la préparation peut être réalisée dans l'appareil même, en évaporant par voie thermique ses éléments constitutifs; il est ainsi possible d'enregistrer toute son évolution à partir du moment même où les atomes ou molécules sont déposés sur le support.

SPECTROSCOPIE. — *Étude de la variation d'intensité en fonction de la pression des bandes visibles de l'oxygène comprimé jusqu'à* 1300 Kg/cm². Note de MM. Jean Robin et Stéphane Robin, présentée par M. Eugène Darmois.

On a étudié les bandes d'absorption 4 770, 5 773 et 6 299 Å de l'oxygène comprimé entre 150 et 1300 kg/cm². On n'a mis en évidence aucun déplacement du maximum de ces bandes et leur forme aux environs de 1000 atm est peu différente de ce qu'elle est aux environs de 100 atm. Les coefficients d'extinction maxima croissent moins vite que le carré de la pression, mais plus vite que le carré de la densité.

L'oxygène comprimé présente dans le spectre visible quelques bandes d'absorption qui existent également pour l'oxygène liquide et solide ([1]). Les études effectuées jusqu'à des pressions de 150 atm ([1]) ont montré que la forme de ces bandes et la position de leur maximum varient peu sous l'influence de la pression, mais que leurs coefficients d'absorption ε croissent proportionnellement au carré de la pression P. Il nous semblait peu probable que cette loi

---

([1]) H. Salow et W. Steiner, *Z. Physik*, 99, 1936, p. 137.

de variation reste valable aux pressions élevées; d'autre part, une étude récente ([2]) a montré que les coefficients d'absorption de la bande induite 1556 cm^{-1} de l'oxygène comprimé n'étaient plus proportionnels à P^2 ni à ρ^2 pour quelques centaines d'atmosphères; nous avons donc jugé utile de poursuivre à des pressions plus élevées les études déjà faites sur l'oxygène comprimé dans la région visible du spectre.

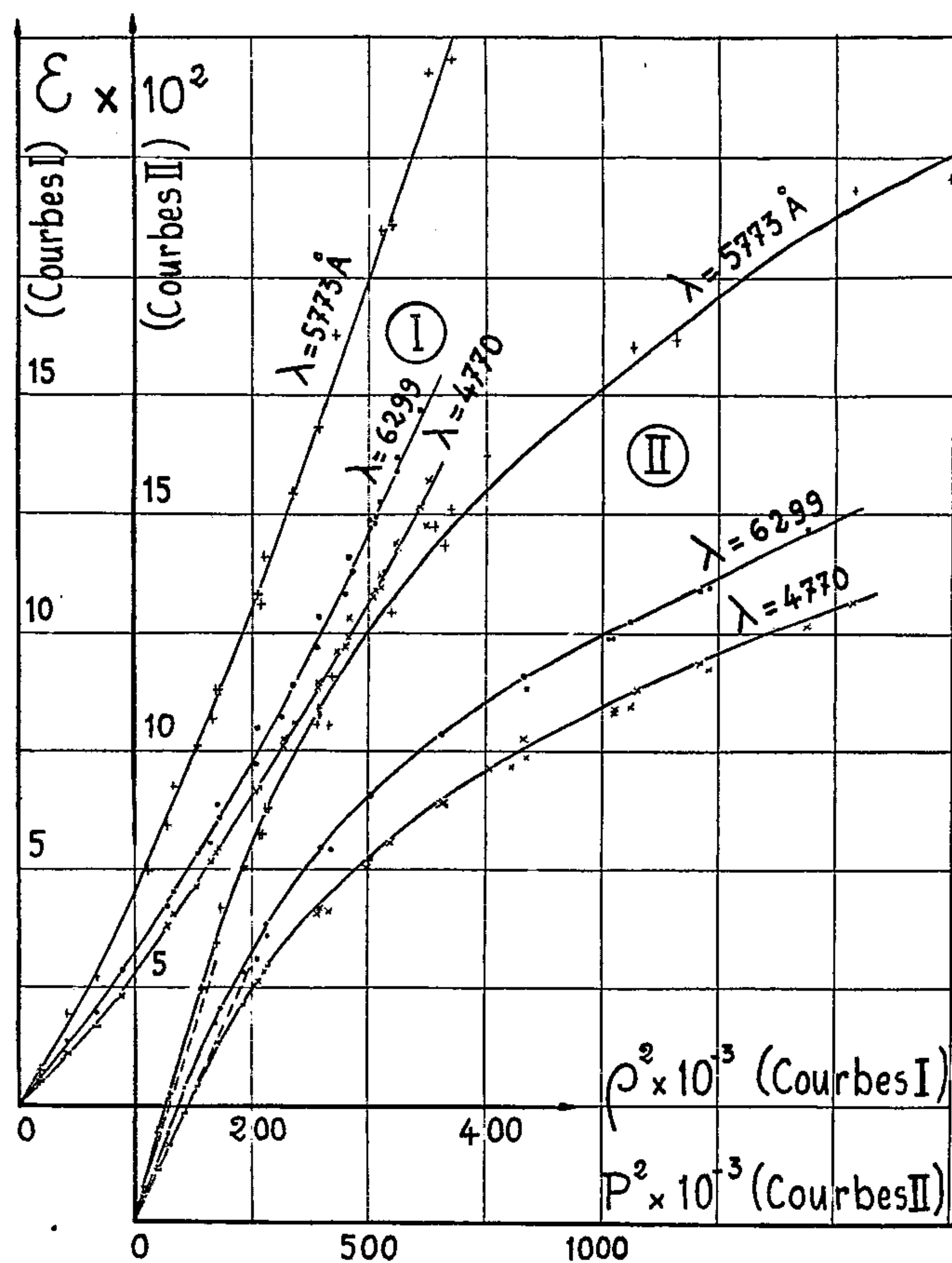


Fig. 1.

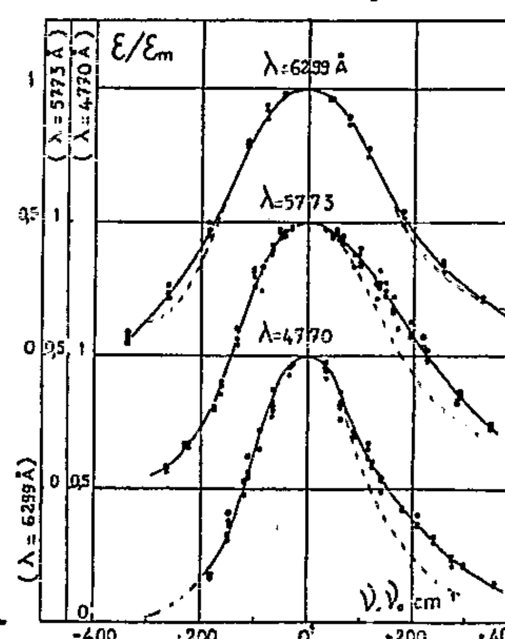


Fig. 2.

La méthode expérimentale a été déjà décrite ([3]); les épaisseurs l de gaz étudiées étaient de 5, 10 et 50 cm environ; la température, voisine de 20°C; plusieurs qualités d'oxygène nous ont donné des résultats comparables. Sur la figure 1, nous avons représenté la variation des coefficients d'extinction [$\varepsilon = 1/l \log_{10}(I_0/I)$] des maxima des bandes 4770, 5773, et 6299 Å en fonction du carré de la densité en amagats (courbes I) de l'oxygène comprimé ([4]). Les

([2]) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 63.

([3]) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 145.

([4]) Ces densités ont été calculées d'après les mesures de E. H. Amagat (*Ann. Chim. Phys.*, 29, 1893, p. 68).

courbes pointillées représentent l'extrapolation des droites obtenues par Salow et Steiner ([1]) pour $10^{-3}.p^2 < 15$. Les courbes II montrent que ε croît plus vite que ρ^2; une loi de variation de la forme $\varepsilon = k\rho^{\varkappa}$ avec $\varkappa = 2,4$ dans l'intervalle de nos mesures permettrait de mieux représenter nos résultats expérimentaux. [Si l'on disposait de mesures précises sur un grand intervalle de pression, on pourrait penser à utiliser une relation de la forme $\varepsilon = A\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \ldots$, avec $A, B, C \ldots = \text{const.}$ ([5])]. Sur la figure 2, nous avons représenté les profils de ces bandes; ceux-ci ont été obtenus en portant le rapport $\varepsilon/\varepsilon_m$ pour diverses pressions comprises entre 800 et 1300 atm en fonction de la distance $(\nu - \nu_0)$ au maximum en cm^{-1}; nous avons en outre représenté en pointillés les profils obtenus par Salow et Steiner pour des pressions inférieures à 150 kg/cm².

Nous n'avons pu mettre en évidence aucun déplacement des maxima d'absorption de ces bandes. Avec les épaisseurs de gaz utilisées, nous n'avons pas pu mesurer dans de bonnes conditions les profils pour des pressions inférieures à 800 atm; la figure 2 montre cependant que les profils obtenus aux environs de 1000 atm sont peu différents de ceux obtenus aux environs de 100 atm (Salow et Steiner); toutefois les écarts supérieurs aux erreurs d'expériences mettent en évidence une légère déformation [les profils de Salow et Steiner ne sont déjà pas identiques à ceux obtenus par Herman ([6]) aux environs de 10 atm; en particulier, la bande 6300 Å est nettement plus étroite à basse pression].

On sait que les bandes étudiées ici peuvent être attribuées aux molécules $(O_2)^2$ formées au moment du choc de deux molécules O_2; elles seraient dues à des transitions simultanées entre les niveaux de base $^3\Sigma$ et les niveaux supérieurs $^1\Delta$ et $^1\Sigma$ des deux molécules O_2 formant la molécule $(O_2)^2$, compte tenu des énergies de vibration entre ces deux molécules O_2 [*voir* par exemple ([1])]. La probabilité de ces transitions, proportionnelle à celle des chocs entre deux molécules O_2, conduit à basse pression à une variation de la densité optique de la bande proportionnelle à ρ^2 (ou à P^2). Aux pressions plus élevées, la probabilité de ces transitions peut se trouver renforcée par l'existence de chocs simultanés entre plus de deux molécules O_2; on pourrait peut être expliquer de cette manière [comme l'a suggéré par exemple Heilpern ([7])] la forme des courbes I (*fig.* 1) qui met en évidence une variation d'intensité plus rapide que celle de la densité du gaz comprimé. Cependant, il serait utile pour conclure avec plus de certitude, de connaître l'influence des gaz étrangers sur la varia-

---

([5]) Heilpern (*Helv. Phys. Acta.*, 22, 1949, p. 105) a proposé récemment une relation de la forme $\varepsilon = AP + BP^2 + CP^3$ pour représenter les données relatives à la région d'absorption continue aux environs de $\lambda = 2144$ Å.

([6]) *Ann. Phys.*, 11, 1939, p. 548.

([7]) *Helv. Phys. Acta*, 19, 1946, p. 245.

tion d'intensité de ces bandes d'absorption et aussi de mesurer l'effet de la température qui doit être très important ([8]). Des travaux sont actuellement en cours pour effectuer ces mesures et les étendre à l'ultraviolet moyen.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Le spectre infrarouge et la structure de la molécule* SiH_3Cl. Note (*) de M. **André Monfils**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un travail récent ([1]), nous avions indiqué les valeurs des fréquences fondamentales du monochlorosilane et nous avions déduit, à partir d'une analyse préliminaire de la structure fine des bandes infrarouges, les moments d'inertie approximatifs de cette molécule de symétrie C_{3v}. Nous résumons ici les résultats que nous avons finalement obtenus et qui complètent et modifient quelque peu les données antérieures. Pour les vibrations parallèles, nos mesures fournissent pour l'origine des bandes, $\nu_1 = 2196\ cm^{-1}$, $\nu_2 = 1097,5\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 551\ cm^{-1}$, tandis que pour les bandes perpendiculaires, les origines sont $\nu_4 = 2147,4\ cm^{-1}$, $\nu_5 = 951,2\ cm^{-1}$, $\nu_6 = 666,2\ cm^{-1}$. Pour les moments d'inertie, nous obtenons $I_A = 9,89 \pm 0,15.10^{-40}\ g.cm^2$ et $I_B = 124,3 \pm 3.10^{-40}\ g.cm^2$, et pour les constantes d'interaction vibration-rotation caractérisant les vibrations dégénérées, nous déduisons $\zeta_4 = +0,12$, $\zeta_5 = -0,17$, $\zeta_6 = +0,26$.

Il est à remarquer que Dayley, Mays et Townes ([2]) ont calculé, avec grande précision, à partir de mesures en spectroscopie centimétrique, le moment d'inertie I_B des molécules isotopiques $^{28}SiH_3{}^{35}Cl$, $^{28}SiH_3{}^{37}Cl$ et $^{30}SiH_3{}^{35}Cl$. Ces auteurs en ont déduit pour les distances SiH et SiCl, ainsi que pour l'angle HSiH, des valeurs qui ne sont néanmoins pas très précises en raison de la quasi-dégénérescence de leurs systèmes d'équations de départ. Ce point a été discuté en détail par Duchesne ([3]). Les valeurs obtenues tout récemment par Mays et Dayley ([2]) sont respectivement $1,50 \pm 0,03$ A, $2,048 \pm 0,004$ A et $110°,57' \pm 90'$. Comme nous disposons, avec I_A, d'une donnée indépendante, il est possible d'améliorer la précision des résultats de ces auteurs. Nous obtenons les valeurs : $SiH = 1,49 \pm 0,02$ A, $SiCl = 2,048 + 0,001$ A, $HSiH = 110°34' \pm 30'$.

Les données actuelles permettent d'entreprendre le calcul d'une fonction potentielle comportant les constantes de force de valence-déformation et deux

---

([8]) A. Herczog et K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 432.

(*) Séance du 16 février 1953.

([1]) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 138.

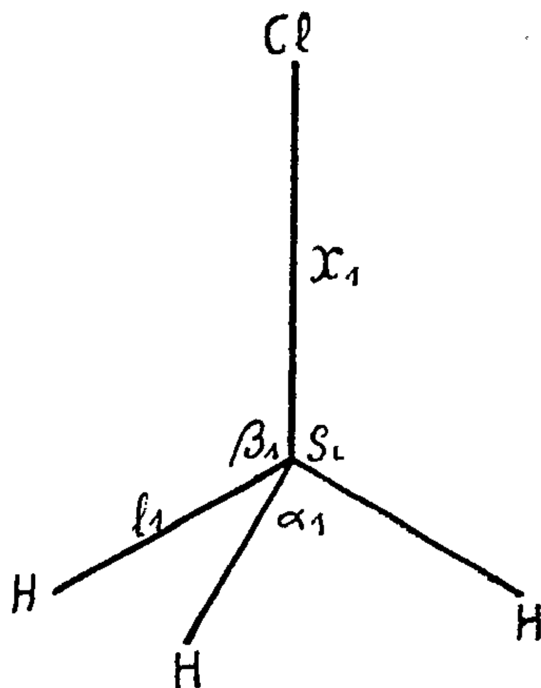
([2]) B. P. Dailey, J. M. Mays et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 136; J. M. Mays et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1695.

([3]) *Colloque sur l'optique et les microondes*, Milan, juin 1952; *Nuovo Cimento* (sous presse). Communication personnelle de l'auteur.

couplages. On a

$$2U = f_1 \sum_i \Delta l_i^2 + f_\alpha l_1^2 \sum_i \Delta\alpha_i^2 + f_\beta l_1^2 \sum_i \Delta\beta_i^2 + f_2 \Delta x_0^2 + 2 g_c l_1 \Delta x_0 \sum_i \Delta\beta_i + 2f' \sum_{ij} \Delta l_i \Delta l_j.$$

La signification des constantes se comprend immédiatement d'après la figure.



La résolution des équations aux fréquences, explicitées par Duchesne ([4]), donne les résultats ci-après, que nous exprimons en 10^5 dynes/cm :

$$f_1 = 2,66, \quad f_\beta = 0,28;$$
$$f_2 = 5,13, \quad g_c = -0,36$$
$$f_\alpha = 0,19, \quad f' = 0,08.$$

La valeur obtenue pour la force de liaison SiCl est comparable à celle qui a été calculée par Anspach et Duchesne ([5]) pour la liaison correspondante dans $Si(CH_3)_3Cl$ (5.10^5 dynes/cm).

EFFET RAMAN. — *Sur les anomalies de polarisation et les variations de fréquence des raies Raman.* Note de M. **Roger Soulmagnon**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude de la propagation des vibrations élastiques dans un cristal. Évaluation des anomalies de polarisation et des variations de fréquence des raies de Raman.

L'étude générale de la propagation des vibrations élastiques dans un cristal a été faite par Begbie et Born ([1]). Les vibrations harmoniques s'obtiennent à

([4]) *Mém. Soc. Roy. Sc.*, Liége, I, 1943, p. 429.
([5]) *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 1006; *ibid.*, 17, 1949, p. 1101.

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, A 188, 1947, p. 179.

partir de l'équation à forme matricielle $\Omega W = CW$, où Ω représente le carré des pulsations, W une matrice colonne des coordonnées du mouvement et C une matrice dynamique dont j'expliciterai les termes par la suite. Dans le cas d'ondes acoustiques de longueur d'onde grande devant les dimensions de la maille, Begbie et Born développent C en fonction des puissances croissantes du vecteur d'onde élastique $\mathbf{q}$. On a $C = C_0 + C_1 + C_2 + \ldots$ et de même.

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \ldots, \qquad W = W_0 + W_1 + W_2 + \ldots.$$

Nous allons étudier le même problème pour les ondes d'une branche acoustique ou optique. Dans ce qui suit, la lettre k servira à numéroter les atomes dans une maille, la lettre l à numéroter les mailles; $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}$ désignera dans la forme quadratique de la fonction potentiel, le coefficient correspondant aux atomes k et k' (situés respectivement dans des mailles distantes de l) et aux directions α et β des axes de coordonnées; $x_\gamma\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}$ et q_γ désigneront les composantes, suivant la direction d'axe γ, de la distance de deux atomes et du vecteur d'onde.

1° Au rang zéro, $\mathbf{q} = 0$, la longueur d'onde élastique est infinie. L'équation $\Omega_0 W_0 = C_0 W_0$ admet pour solutions V_i les vibrations fondamentales du réseau. Ces solutions forment, pour la dynamique du réseau, un système orthogonal et complet de représentation. On peut les écrire en utilisant les coordonnées normales v_i et les coefficients de la transformation linéaire qui les fournit : $V_i^\gamma = (a_i^{j\gamma}) v_j$, où $(a_i^{j\gamma})$ est la matrice colonne formée avec les termes indiqués.

2° Au rang 1, l'équation du mouvement s'écrit

$$\Omega_1 W_0 + \Omega_0 W_1 = C_1 W_0 + C_0 W_1.$$

La longueur d'onde n'étant plus infinie, la symétrie du réseau en vibration est abaissée et les solutions de l'équation du mouvement ne correspondent plus à des types purs de symétrie. Nous pouvons les décomposer suivant les solutions de l'équation non perturbée. La solution perturbée de la solution de rang zéro : $W = V_i$, $\Omega_i = \omega_i^2$ sera de la forme $W = V_i + \sum_j c_i^j V_j$.

Nous aurons

$$C_1 V_i - \Omega_1 V_i + \sum_j (\omega_j^2 - \omega_i^2) c_i^j V_j = 0.$$

Multiplions à droite par V'_j conjugué de V_j; il vient

$$(C_1 V_i) V'_j + (\omega_j^2 - \omega_i^2) c_i^j V_j V'_j = 0, \qquad \text{où} \quad c_i^j = \frac{(C_1 V_i) V'_j}{(\omega_i^2 - \omega_j^2) V_j V'_j} \quad \text{si } i \neq j \quad \text{et si } \omega_i^2 + \omega_j^2 \neq 0.$$

Sinon

$$c_i^j = 0; \qquad \Omega_1 = \frac{(C_1 V_i) V'_i}{V_i V'_i}.$$

Examinons ces résultats : suivant les notations de Begbie et Born

$$(C_1 V_i) V'_j = \sum_l \sum_{kk'} \sum_\gamma \sum_{\alpha\beta} \frac{-2\pi i a_k^{l\alpha} a_{k'}^{l\beta}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{kk'} x_\gamma \binom{l}{kk'} q_\gamma v_i v_j.$$

Du fait que $\Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{kk'} = \Phi_{\beta\alpha}\binom{-l}{k'k}$, on déduit que $\Omega_1 = 0$ et que $c_i^j V_j V'_j = c_j^i V_i V'_i$. D'autre part, pour des termes Φ non négligeables, q est petit devant x, mais le rapport de ces grandeurs dépend de la nature des forces de liaison. Les forces de Coulomb ayant un rayon d'action supérieur à celui des forces d'échange, nous pouvons prévoir des anomalies particulièrement grandes dans le cas des cristaux ioniques.

L'existence d'éléments de symétrie dans le cristal entraîne des réductions dans l'expression des c_i^j. S'il existe, par exemple, un centre de symétrie ou un axe binaire, nous pouvons associer à tout $a_k^{l\alpha} \Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{kk'} x_\gamma \binom{l}{kk'} q_\gamma$ un terme analogue ayant une valeur égale ou opposée, suivant que la vibration est symétrique ou antisymétrique. Une étude complète demanderait l'examen de chaque cas particulier. Remarquons enfin que c_i^j est une forme linéaire des q, c'est-à-dire peut se mettre sous la forme d'un produit scalaire $\mathbf{Aq}$.

3° Au rang 2, l'équation du mouvement est

$$\Omega_0 W_2 + \Omega_2 W_0 = C_0 W_2 + C_1 W_1 + C_2 W_0.$$

Nous pouvons poser comme précédemment $W_2 = \sum_k \Lambda_i^k V_k$. On obtient

$$\sum_k \omega_i^2 \Lambda_i^k V_k + \Omega_2 V_i = \sum_k \Lambda_i^k \omega_k^2 V_k + \sum_j c_i^j C_1 V_j; \qquad \text{soit} \quad \Omega_2 = \frac{\sum_j (c_i^j)^2 (\omega_j^2 - \omega_i^2) + (C_2 V_i) V'_i}{V_i V'_i}.$$

Dans l'expression obtenue, on a

$$(C_2 V_i) V'_i = \sum_l \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\mu} \frac{-4\pi^2 a_k^{l\alpha} a_{k'}^{l\beta}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}\binom{l}{kk'} x_\lambda \binom{l}{kk'} x_\mu \binom{l}{kk'} q_\lambda q_\mu.$$

Ω_2 devant se conserver dans les opérations de recouvrement du réseau, nous n'aurons de fluctuation notable de la fréquence que dans les cas de faible symétrie. Remarquons que Ω_2 se présente comme une forme quadratique en q et doit jouir des propriétés d'un ellipsoïde dont la symétrie est liée à celle du réseau. Remarquons enfin que $V_i V'_i = v_i^2$ mesure, à un facteur multiplicatif près, l'intensité de la raie de diffusion, après soustraction de ce qui correspond aux anomalies de polarisation déduites des c_i^j. Les anomalies de polarisation (²) seront présentées par des raies intenses et auront des types correspon-

(²) R. Aynard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2352.

dant à des raies de fréquence voisine et de faible intensité. Les variations de fréquence ([3]) affecterons de préférence des raies pas trop intenses. La valeur du coefficient accompagnant ν_i peut modifier ces considérations.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire quadrupolaire de* CH_2ClCO_2H. Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la fréquence de transition nucléaire quadrupolaire de Cl est $(1/2h)eqQ$. Q est le moment nucléaire quadrupolaire de Cl. $q = \partial^2 v/\partial z^2$, où v est le potentiel électrique au niveau du noyau de Cl (Oz suivant l'axe de la liaison CCl). Nous admettons que Cl est lié à C suivant le schéma de Heitler-London. Nous introduisons aussi un terme ionique, dont nous déterminons le coefficient par la relation de Hannay ([1]). La fonction de la liaison s'écrit ainsi

$$A[(Cl)_1(C)_2 + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2],$$

où (C) et (Cl) désignent des fonctions d'onde atomiques, obtenues par hybridation et A le facteur de normalisation. Pour (C), nous choisissons l'hybride $1/2[(2s) - \sqrt{3}(2p_z)]$. L'utilisation des fonctions de Duncanson-Coulson ([2]) donne

$$(C) = (0,593)\,r\,e^{-(1,652)r} - (0,776)\,e^{-(5,13)r} + (1,485)\,r\cos\theta\,e^{-(1,56)r}.$$

Pour C, nous prenons l'hybride $(1+\lambda^2)^{-1/2}[\lambda(3s) + (3p_z)]$. Nous avons formé des fonctions de Slater, que nous avons orthogonalisées pour rétablir les nœuds

$$(3s) = (1,46)\,r^2 e^{-(2,03)r} - (7,94)\,r\,e^{-(6,125)r} + (2,81)\,e^{-(16,7)r},$$
$$(3p_z) = (2,50)\,r^2 e^{-(2,03)r}\cos\theta - (12,03)\,r\,e^{-(6,125)r}\cos\theta.$$

La contribution des électrons de liaison à q est donnée par

$$e\,A^{-2}\Big\langle (Cl)_1(C_2) + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2 \left| \frac{3\cos^2\theta_1 - 1}{r_1^3} + \frac{3\cos^2\theta_2 - 1}{r_2^3} \right| (Cl)_1(C)_2 + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2 \Big\rangle.$$

Le développement de cette expression, compte tenu des règles de sélection conduit à

$$\frac{2l}{(2,09) + 2S^2 + (1,2)S}\left[\frac{1,09 + (0,6)S}{1+\lambda^2}\Big\langle (3p) \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| (3p) \Big\rangle + [2S + 0,6]\Big\langle (C) \left| \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right| (Cl) \Big\rangle\right],$$

([3]) L. Couture-Mathieu et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 839; **234**, 1952, p. 1961.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 171.

([2]) *Proc. Roy. Soc. Edin*, **62**, 1944, p. 37.

S est l'intersection $\langle (C) | (Cl) \rangle$ que nous avons calculée à l'aide des fonctions d'onde ci-dessus :

$$S = [(0,457) + \lambda(0,417)](1 + \lambda^2)^{-\frac{1}{2}}$$

(distance CCl égale à 1,76 Å).

En utilisant un développement en série de (C) au voisinage du noyau de (Cl), nous avons mis le terme d'interférence $\langle (C) | (3\cos^2\theta - 1)/r^3 | (Cl) \rangle$ sous la forme approchée

$$(1,637)(1 + \lambda^2)^{-\frac{1}{2}} \left[\frac{\partial(C)}{\partial z} \right]_{Cl} \int_0^1 R_3\, dr.$$

La dérivée $\partial(C)/\partial z$ est prise au niveau de Cl. R_3 est la fonction radiale $(3p)$ de Cl. Nous avons utilisé un champ de Fock pour cette intégration au voisinage du noyau. Nous trouvons ainsi que ce terme est négligeable devant $q_p = \langle (3p) | (3\cos^2\theta - 1)/r^3 | (3p) \rangle$, en prenant $eq_p Q_{35}/h = 110,4$ MHz suivant Townes. Il faut aussi tenir compte des électrons non liés à C. Les 4 électrons $(3p)$ donnent une contribution $-2q_p$ s'ils ne sont pas perturbés. Admettons aussi qu'un électron $(3s)$ passe dans l'état hybride $[\mu(3s) - (3p_z)](1 + \mu_2)^{-\frac{1}{2}}$. La fréquence de résonance de Cl est ainsi donnée par

$$\nu_{35} = 55,2 \left[2 - \frac{0,871}{1 + \lambda^2} - \frac{1}{1 + \mu^2} \right] \quad (\text{MHz}).$$

La résonance de ^{35}Cl a été observée [3] sous forme d'une raie double (35,0 et 35,5 MHz).

Si l'on admet que λ est petit, on peut justifier ce résultat en prenant μ de l'ordre de 1 : donc en formant un hybride $(3\,s, 3\,p_z)$ non couplé à C. C'est une hypothèse voisine de celle que Robinson a été amené à faire pour évaluer le dipôle de HCl. Cette conclusion suffit aussi à expliquer le fait qu'on observe plusieurs fréquences voisines. L'hybride, non apparié, pourrait se coupler faiblement avec d'autres atomes et la fréquence de résonance de Cl dépendrait ainsi de sa position dans le cristal.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Étude de la raie de résonance quadrupolaire du p-dichlorobenzène*. Note de MM. **Yves Ayant** et **Maurice Buyle-Bodin**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'un des auteurs (Y. A.) a adapté la méthode des traces de Van Vleck au cas de la résonance quadrupolaire et a obtenu les formules suivantes du second moment de la raie de résonance d'un noyau de spin I, dû au couplage

---

(3) Buyle-Bodin et Monfils.

dipolaire magnétique avec des noyaux de spin 1/2 :

$$\text{(I)}\qquad \overline{\Delta\omega^2}=\sum_i \hbar^2\gamma_0^2\gamma_i^2 r_{0i}^{-6}\left\{1+\frac{\left(I+\frac{1}{2}\right)^2}{8}+\left[\frac{3}{16}\left(I+\frac{1}{2}\right)^2-\frac{3}{4}\right]\sin^2\theta_{0i}\right\},$$

$$\text{(II)}\qquad \overline{\Delta\omega^2}=\sum_i \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_0^2\gamma_i^2 r_{0i}^{-6},$$

$$\text{(III)}\qquad \overline{\Delta\omega^2}=\sum_i \frac{1}{4}\hbar^2\gamma_0^2\gamma_i^2 r_{0i}^{-6}(1+3\cos^2\theta_{0i}).$$

L'indice o désigne le noyau résonant, i les noyaux couplés avec lui, θ_{0i} l'angle de oi avec l'axe de la liaison; (I) correspond à une transition (1/2)—(3/2); (II) correspond au cas où $I=(3/2)$; (III) correspond à tout autre transition. La formule (II) a été appliquée à la résonance de ^{35}Cl dans le p-dichlorobenzène à température ordinaire; nous avons considéré le couplage de Cl avec les 2H voisins de la même molécule ($r=2.81$ Å) et nous avons aussi tenu compte de 3H des molécules voisines d'après les données de Hendricks ([1]), ainsi que de l'effet Zeeman du champ magnétique terrestre. Nous sommes conduits à la valeur $\overline{\Delta\omega^2}=60.10^6\,s^{-2}$.

Pour déterminer la forme de la raie et l'échelle de fréquence avec une précision suffisante, l'un de nous (M. B.) a réussi à compenser la dérive de l'enregistrement par l'opposition automatique d'une tension alternative convenable liée à la variation lente de la fréquence; il réserve pour une publication à venir la description détaillée des dispositifs expérimentaux.

Les courbes de dérivées d'absorption se prêtent très bien à la détermination d'un second moment (en fait, nous déterminons les premier et troisième moments de la courbe dérivée pour obtenir le second moment de l'absorption). Cela prouve déjà qu'elles ne sont pas du type Lorentz, ce qui aurait lieu si l'effet spin-milieu était prépondérant.

Deux signaux différents conduisent aux valeurs 61,4 et 60 pour $10^{-6}\,\overline{\Delta\omega^2}$. La précision est essentiellement celle de l'échelle de fréquence, c'est-à-dire quelques % ; l'accord avec la valeur théorique est donc satisfaisant.

Nous avons ainsi trouvé un composé du chlore où la largeur de raie est essentiellement déterminée par le couplage spin-spin. L'effet spin-milieu doit représenter au plus 10 à 20 % de l'élargissement total, disons 0,3 kHz. Par conséquent à température ordinaire le p-dichlorobenzène doit présenter un temps de relaxation supérieur à 0,003 s. Cela n'a pas encore été vérifié, mais les expériences de l'un des auteurs à la température d'ébullition de l'hydrogène avaient donné un T_1 de l'ordre de quelques secondes, ce qui est

---

([1]) *Z. Kristal.*, 84, 1933, p. 85.

compatible avec la condition précédente, si l'on admet grossièrement une loi en $1/T^2$ pour T_1, selon la théorie de Bayer (²).

Les courbes dérivées de l'absorption présentent une particularité intéressante : il y a une asymétrie systématique légère entre les deux branches. Donc le spectre d'absorption possède une forme de courbe en cloche légèrement dissymétrique. Nous suggérons l'interprétation suivante, étant donné un ^{35}Cl, son partenaire dans la même molécule a trois chances d'être un ^{35}Cl, une chance d'être un ^{37}Cl. Dans les deux cas la molécule possède un moment d'inertie différent et l'on doit penser que les pivotements de la molécule sont d'amplitude légèrement différente, d'où deux valeurs voisines du gradient. Le spectre de ^{35}Cl sera la superposition de deux spectres symétriques de même forme, mais d'intensité comme 1 et 3 et un peu décalés l'un par rapport à l'autre, d'où la dissymétrie constatée. Pour que cette explication tienne, il faut que le pivotement soit responsable de la variation de la fréquence quadrupolaire avec la température. Or, à partir de la plus basse des fréquences de pivotement du *p*-dichlobenzène, (³), on prévoit un coefficient thermique $-(1/\nu_Q)(d\nu_Q/dT)$ de $0,58.10^{-4}$, compatible avec la valeur expérimentale de $0,68.10^{-4}$ (⁴).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la photoluminescence infrarouge du sulfure de cadmium activé au cuivre.* Note de MM. **Edmond Grillot** et **Pierre Guintini**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'émission photoluminescente de SCd(Cu) comporte une bande entièrement située dans l'infrarouge entre 0,7 et 1,4 μ. Détermination de sa répartition énergétique spectrale. Maximum d'émission pour 1,02 μ. Analogie des niveaux d'énergie introduits par les ions luminogènes argent et cuivre dans les réseaux cristallins de S Zn et S Cd.

Le spectre d'absorption, la photoconductibilité et le rendement de scintillation du sulfure de cadmium cristallisé varient beaucoup d'un échantillon à l'autre. Pour expliquer ces variations, il nous est apparu utile de préciser l'action luminogène de traces d'impuretés étrangères susceptibles d'être incluses dans le réseau cristallin.

L'un de nous a déjà décrit un sulfure de cadmium activé à l'argent (¹) qui présente une bande unique d'émission entre 0,615 et 0,850 μ. Les variations de la répartition énergétique spectrale de cette émission en fonction de la concentration du luminogène et de la température de calci-

(²) *Z. Physik*, **130**, 1951, p. 227.

(³) Rousset et Lochet, *J. Phys. Rad.*, 3, 1942, p. 146.

(⁴) T. C. Wang et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 809.

(¹) E. Grillot, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1156 et 1280.

nation ont été précisées par photométrie photographique ([2]) : pour tous les échantillons de forte brillance (préparés au-dessous de 900°), le maximum d'émission a lieu pour 0,740 μ.

Le cuivre est également une impureté luminogène du sulfure de cadmium. Nous avons préparé le S Cd (Cu) par calcination à 700°, en creuset brasqué, du précipité obtenu par action des ions thiosulfurique sur les ions cadmium, en solutions aqueuses concentrées bouillantes ([3]), additionné de 5.10^{-5} g de cuivre par gramme, à l'état de sulfate. L'emploi de fondant est superflu. Nous avons constaté que ce produit, éclairé par exemple en lumière de Wood, est le siège d'une intense émission infrarouge, sans persistance notable ([4]). Le spectre de cette émission, obtenu à travers un spectrographe à trois prismes de flint utilisable jusqu'à 2 μ, a été exploré par une fente fine derrière laquelle était placée une cellule photo-électrique au sulfure de plomb, de bonne sensibilité au-dessus de 0,75 μ.

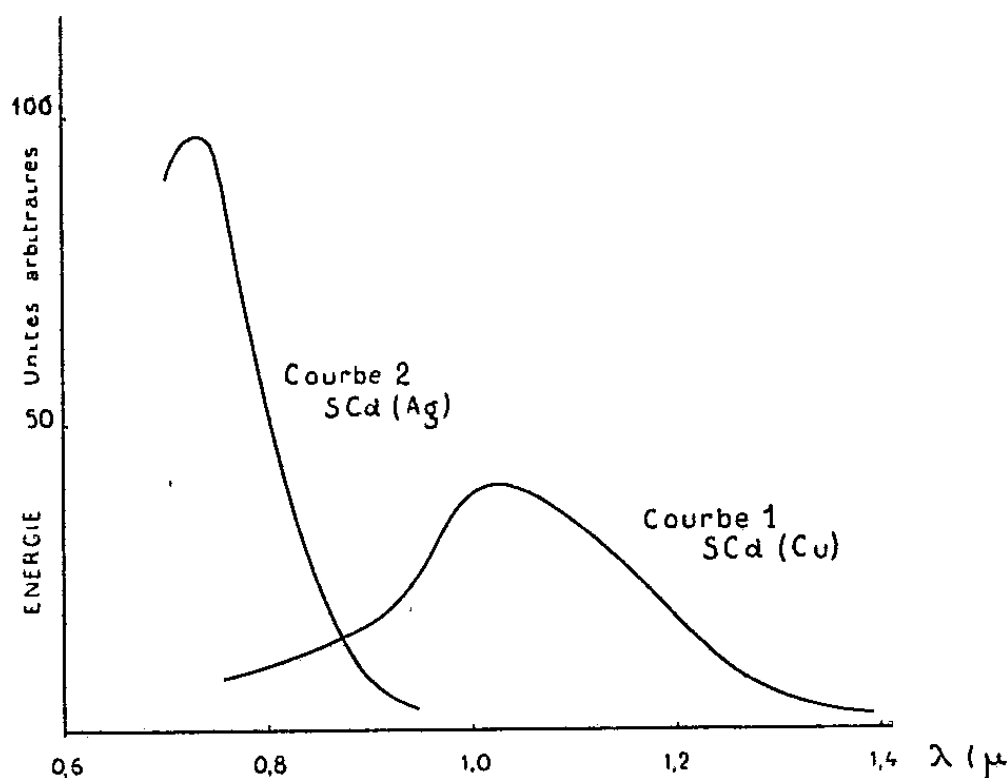


Fig. 1.

Les réponses de cette cellule, comparées à celles obtenues pour une source étalon, nous ont fourni la répartition énergétique spectrale de l'émission. On voit (courbe 1) qu'il s'agit d'une bande s'étendant entre 0,70 et 1,40 μ, l'émission maxima ayant lieu pour 1,02 μ. Cette bande semble pouvoir se décomposer en trois bandes à répartition gaussienne avec deux autres maxima plus faibles vers 0,85 et 1,18 μ.

([2]) E. Grillot, *J. Chim. phys.*, **48**, 1951, p. 115-122.

([3]) E. Grillot, *Bull. Soc.*, **19**, 1951, p. 39-45.

([4]) A. Guntz (*Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 480) a signalé une émission infrarouge probable de Zn Cd S(Cu) à haute teneur en cadmium. Les seuls luminophores à émission infrarouge un peu étudiés sont SSr(Ni) et SCa(Ni) (W. E. Pauli, *Ann. Phys.*, **34**, 1911, p. 750) et l'oxyde de cuivre (V. E. Lashkarev et K. M. Kossonogova, *Dokl. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **54**, 1946, p. 125-126.

Nous avons de plus constaté à l'aide du même dispositif que SCd (Ag) calciné à 600° n'admet pas de bande d'émission à maximum dans l'infrarouge. Sa répartition énergétique donnée antérieurement ([2]) s'est en outre trouvée confirmée (courbe 2), sauf pour les plus grandes longueurs d'onde pour lesquelles la plaque photographique était insuffisamment sensible et qui s'avère s'étendre jusque vers 1 μ. L'émission paraît correspondre dans ce cas à une bande unique, avec cependant possibilité de deux autres bandes très faibles aux extrémités.

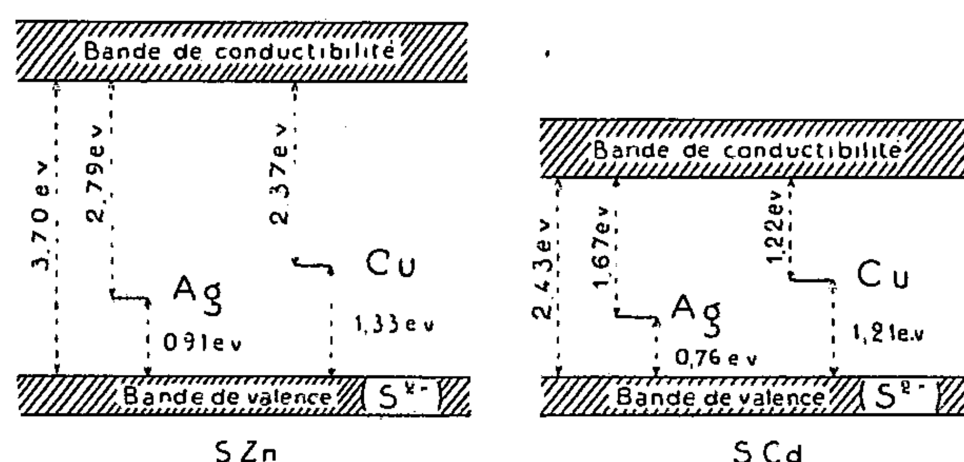


Fig. 2.

La connaissance de la limite d'absorption fondamentale [0,335 μ pour SZn et 0,510 μ pour SCd], ainsi que les maxima d'émission des centres luminogènes argent et cuivre [0,445 μ pour SZn (Ag) ; 0,523 μ pour SZn (Cu) ; 0,740 μ pour SCd (Ag) et 1,02 μ pour SCd (Cu)] nous permet de comparer la position des niveaux d'énergie introduits par les centres luminogènes dans ces quatre luminophores particulièrement caractéristiques puisque chimiquement bien définis. On voit que les distances entre les niveaux d'énergie de la bande de valence et des centres luminogènes dans le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium sont voisines, pour l'argent d'une part, et pour le cuivre d'autre part. Elles ne sont cependant pas identiques et varient dans le même sens mais bien moins que les distances entre la bande de valence et la bande de conductibilité. Quant aux distances entre centres et bandes de conductibilité, elles ne présentent à première vue rien de remarquable. Ces résultats suggèrent de définir le niveau du centre luminogène par son énergie de liaison par rapport à la bande de valence, tandis que dans des considérations théoriques actuelles on étudiait de préférence la distance du centre à la bande de conductibilité, assimilée à une énergie d'ionisation plus ou moins bien définie ([5]). Ce point de vue sera développé dans une Note prochaine.

([5]) F. Seitz, *Théorie moderne des solides*, Paris, Masson, p. 496 et 517.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation électrolytique des borures de chrome.* Note (*) de M. **Jean-Lucien Andrieux** et M[lle] **Suzanne Marion**, présentée par M. Paul Lebeau.

Après les travaux de Moissan ([1]), de Tucker et Moody ([2]), de Wedekind et Fetzer ([3]), de Binet du Jassoneix ([4]) et d'Andrieux ([5]), on a admis, jusqu'en 1949, l'existence de deux borures de chrome de formules BCr et B_2Cr_3, obtenus par synthèse, par aluminothermie ou par électrolyse ignée. Les teneurs en chrome de ces deux borures sont respectivement de 82,78 % et de 87,82 %.

En étudiant aux rayons X les produits obtenus par les méthodes précédentes, Sindeband ([6]) a conclu, en 1949, qu'il n'existait qu'un seul borure, de formule BCr, cristallisé dans le système orthorhombique. Par contre, la même année, Kiessling ([7]) a signalé qu'il avait obtenu, par synthèse, non seulement les deux borures BCr et B_2Cr_3, mais aussi trois autres composés de formules BCr_2, B_4Cr_3 et B_2Cr.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la préparation des borures de chrome en appliquant la méthode électrolytique que l'un de nous a employée pour l'obtention de nombreux autres composés binaires ([5]) et qui lui avait déjà permis d'obtenir un produit de composition correspondant à B_2Cr_3.

Dans ce but, nous avons électrolysé des bains fondus constitués par des borates de calcium additionnés de fluorure de calcium, tenant en dissolution de l'oxyde de chrome et, avec l'espoir d'obtenir des borures de compositions différentes, nous avons fait varier les proportions des constituants de ces bains, c'est-à-dire leurs teneurs en B_2O_3, CaO, F_2Ca et Cr_2O_3.

Les expériences ont été faites au moyen du dispositif déjà décrit ([5]) avec un creuset de graphite de 50 mm de diamètre intérieur et de profondeur fonctionnant comme anode et une baguette de graphite de 18 mm de diamètre servant de cathode.

Les borures de chrome obtenus à la cathode ont été isolés par l'acide nitrique étendu et, après purification, soumis à l'analyse chimique et à l'examen aux rayons X.

(*) Séance du 16 février 1953.

([1]) *Ann. Chim. et Phys.*, 7[e] série, **7**, 1896, p. 565.

([2]) *J. Chem. Soc.*, **81**, 1902, p. 14.

([3]) *Chem. Z.*, **29**, n° **98**, 1905, p. 1274.

([4]) *Thèse*, Paris, 1909.

([5]) *Thèse*, Paris, 1929; *Ann. Chim.*, 10[e] série, **12**, 1929, p. 423-507.

([6]) *Journal of Metals*, I, n° 2, 1949; *Metal Transactions*, p. 198-202.

([7]) *Acta Chemica Scandinavica*, **3**, 1949, p. 595-602.

Voici les résultats des essais les plus caractéristiques, effectués dans les conditions suivantes :

Durée : 30 mn; intensité moyenne : 40 A; température : 1000-1100°C.

Poids de mélange employé dans chaque essai : 120 g.

Nos des essais.	Composition des bains.	Tension moy. (V).	Poids de produit (g).	Cr % dans le produit.	Borures obtenus.
1...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{10} Cr_2O_3$.	6	1	82,1	$B_4Cr_3 + BCr$
2...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{5} Cr_2O_3$.	5	3	82,5	BCr
3...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{4} Cr_2O_3$.	5,5	4	85,1	$BCr + BCr_2$
4...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{2}{5} Cr_2O_3$.	4	5	88,2	$BCr + BCr_2$
5...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{2} Cr_2O_3$.	4,5	3	88,7	BCr_2
6...	$3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{2}{3} Cr_2O_3$.	4,5	3	92,4	$BCr_2 + BCr_4$
7...	$2B_2O_3.\ CaO + F_2Ca + \frac{1}{6} Cr_2O_3$.	6	4,5	82,8	BCr
8...	$2B_2O_3\frac{1}{2} CaO + F_2Ca + \frac{1}{20} Cr_2O_3$.	7	1,5	78,8	$B_4Cr_3 + BCr$
9...	$2B_2O_3\frac{1}{2} CaO + F_2Ca + \frac{1}{4} Cr_2O_3$.	8	3	83	BCr
10...	$2B_2O_3\frac{1}{2} CaO + F_2Ca + Cr_2O_3$...	7	3	86,8	$BCr_3 + BCr_5$

En somme, dans les produits obtenus cinq borures ont été caractérisés : B_4Cr_3, BCr, B_3Cr_5, BCr_2 et BCr_4. Deux d'entre eux, B_3Cr_5 et BCr_4 n'avaient pas encore été signalés. MM. Bertaut et Blum, qui les ont étudiés aux rayons X, publieront incessamment une note sur leur structure cristalline.

Le borure BCr, cristallisé en aiguilles, est celui qui se forme dans la plupart des cas; il est parfois mélangé avec d'autres borures cristallisés en plaquettes brillantes tels que B_3Cr_5, BCr_2, BCr_4.

L'essai n° 4 a donné naissance à un produit qui contient 88,2 % de chrome, teneur qui correspond approximativement à celle d'un borure de formule globale B_2Cr_3, mais dont l'examen aux rayons X a montré qu'il s'agit d'un mélange des deux borures BCr et BCr_2.

Après l'électrolyse des bains contenant de fortes proportions d'oxyde de chrome (essais nos 5, 6, 9 et 10) nous avons trouvé, au fond et sur les parois du creuset servant d'anode, de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 sous forme de cristaux noirs.

Tous les borures de chrome ont pratiquement les mêmes propriétés chimiques : ils résistent à l'action de l'acide nitrique, mais sont facilement décomposés à chaud par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, ainsi que par les agents alcalins fondus. Cette analogie de leurs propriétés rend leur séparation très difficile par voie chimique.

PHOTOCHIMIE. — *Activité des révélateurs photographiques contenant des sels de potassium ou des sels de sodium.* Note de M. **Henri Gauvin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une étude antérieure ([1]), nous avons montré qu'un révélateur photographique à l'hydroquinone, ayant comme constituants minéraux des sels de potassium, était plus actif que le révélateur équivalent à base de sels de sodium. L'étude comparative de leur activité, en fonction du pH, a, de plus, montré que l'influence de ce facteur était insuffisante pour expliquer les écarts constatés. Il résulte toutefois de ce travail que les révélateurs bromurés « au Potassium » (R_K) et « au Sodium » (R_{Na} I), au même pH, conduisent à une même densité de voile. Cette remarque permet d'imputer les différences d'activité au développement des seuls grains porteurs d'image latente.

Développant comparativement des sensitogrammes impressionnés dans des conditions très différentes d'éclairement et de temps de pose, nous avons pu constater par la suite, qu'aux faibles éclairements (avec poses prolongées), les écarts d'activité tendaient à s'estomper. Nous avons réalisé l'étude systématique de la variation des activités développatrices des deux révélateurs, en fonction des modalités de formation de l'image latente. A cet effet, les courbes d'écarts de réciprocité (log Et, log t) ont été établies pour une émulsion donnée (plaques Kodak O-zéro).

Deux séries de cinq bandes ont été impressionnées à éclairements variables et aux temps de pose constants suivants : 1/1000, 1/40, 5, 100, 3 600 s. Une série était développée dans R_K, l'autre dans R_{Na} I, les conditions de traitement (développement 8 mn, 20° C) étant par ailleurs identiques. Ces deux révélateurs étaient au même pH, et possédaient alors des potentiels de réduction sensiblement égaux (différence 2 mV).

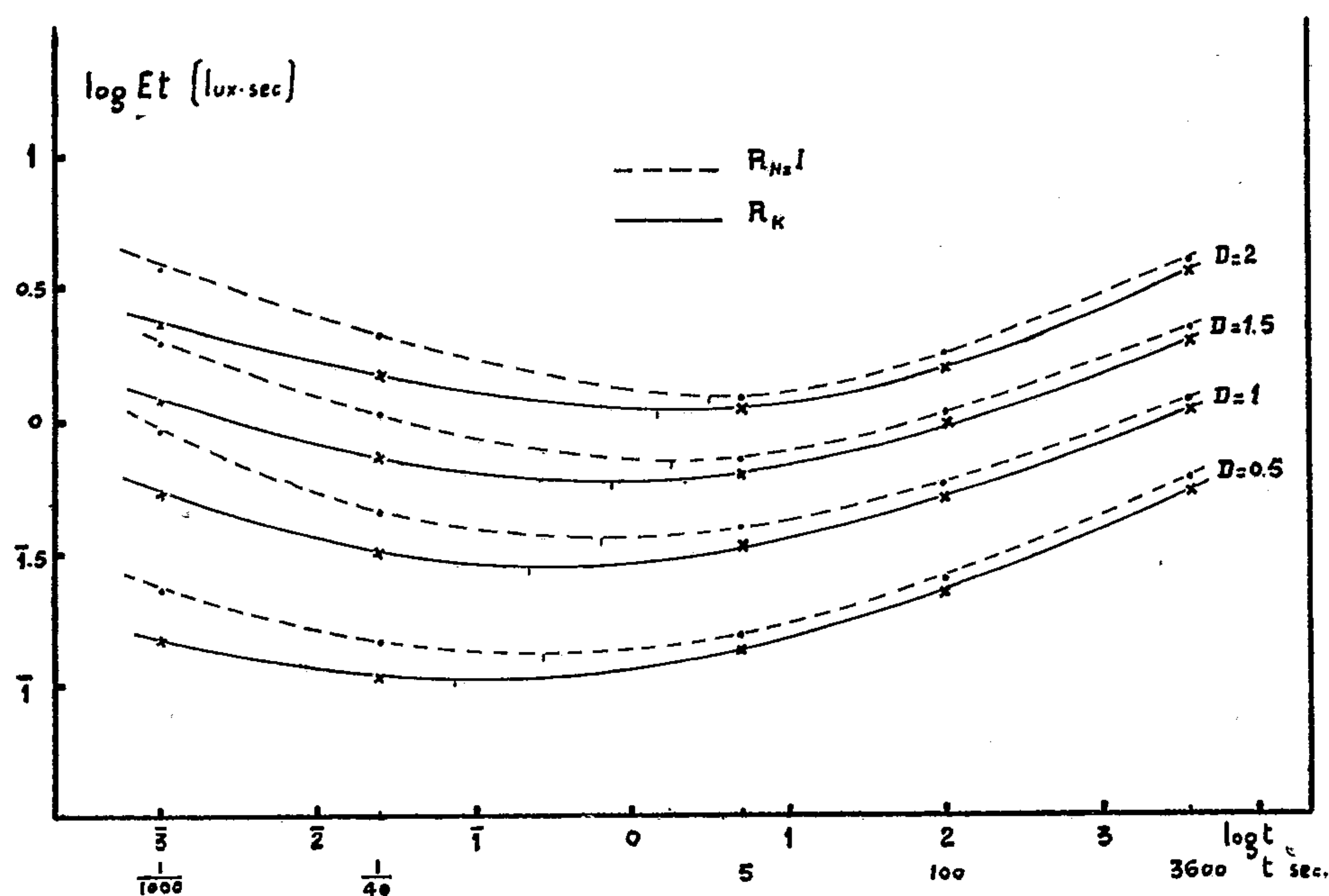
Quatre familles de courbes sont représentées sur la figure, correspondant aux valeurs de densités : 2-1, 5-1-0,5. L'examen de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

1. Les valeurs des luminations minima pour obtenir une densité donnée sont réalisées avec des temps d'exposition plus courts dans le cas de développement dans R_K.

([1]) *Sc. et Ind. Phot.*, (2), **22**, 1951, p. 41-46.

2. L'émulsion présente aux faibles éclairements des écarts de réciprocité du même ordre par développement dans R_K ou R_{Na} I. Les courbes caractéristiques obtenues dans ce domaine sont pratiquement confondues, leurs γ de mêmes valeurs, leurs voiles de mêmes densité. Les révélateurs possèdent alors des activités développatrices presque identiques.

3. Par contre, aux forts éclairements et temps d'exposition brefs, les courbes se présentent différemment, une divergence se manifestant dès la région de réciprocité approchée. Les écarts de réciprocité sont plus importants par développement dans R_{Na} I.



Le mécanisme auquel on peut faire appel pour expliquer les écarts de réciprocité aux forts éclairements amène à concevoir la formation d'une fraction importante d'image latente à l'intérieur des grains, image interne qui a d'ailleurs été mise en évidence par l'expérience.

Les résultats rapportés ci-dessus nous paraissent interprétables sur ces bases. Les révélateurs expérimentés mettent en jeu, dans le processus de développement, principalement les germes superficiels d'image latente, et également, par leur composant sulfite, une certaine proportion d'image interne. Le révélateur « au Potassium » se montre plus efficace que le révélateur « au Sodium » en présence de germes de développement localisés à l'intérieur des grains d'halogénure, grâce à un accès facilité à une fraction plus importante de cette image interne. La différence d'activité constatée entre ces révélateurs s'expliquerait par leur action à des degrés différents sur l'image interne.

Cette interprétation paraît confirmée par le résultat suivant : un traitement oxydant après exposition et avant développement détruisant toute image latente développable par R_{Na} I, est insuffisant vis-à-vis du développement dans R_K; une fraction de l'image interne non atteinte par R_{Na} I est donc développée par R_K.

Aux faibles éclairements, qui tendent à la formation d'une image latente distribuée presque exclusivement à la surface des grains, donc atteinte à la fois par R_K et R_{Na} I, l'identité de comportement de ces deux révélateurs s'explique du même coup.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fractionnement du polythène par coacervation.* Note de M. **Louis Nicolas**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Le fractionnement du polythène présente certaines difficultés du fait que ce polymère n'est soluble qu'à des températures relativement élevées (au delà de 60°). Sa précipitation fractionnée par refroidissement ménagé de sa solution dans un bon solvant (toluène, par exemple) donne un gel partiellement cristallin qui ne manifeste aucune tendance à se rassembler et à décanter. La centrifugation de ce gel à la température exacte de sa précipitation (au 1/10 de degré près) est, en général, impossible avec l'équipement du laboratoire. Sa filtration l'est également, car il colmate tous les filtres. Uberreiter [1] a réussi à obtenir des fractions cristallines filtrables dans un mélange convenable de toluène (solvant) et d'alcool propylique (précipitant). Mais, sauf pour les polythènes de très faible masse moléculaire, il est obligé, au début tout au moins, de séparer de grosses fractions (30 à 35 % du produit total), ce qui nuit beaucoup à l'efficacité de son fractionnement. Le procédé d'extraction fractionnée décrit par Desreux [2] permet, avec beaucoup d'élégance, de tourner la difficulté. Malheureusement, dans le cas du polythène, il donne lieu à une anomalie indésirable de fractionnement, due probablement à ce que le film soumis à l'extraction est encore partiellement cristallin et que la dissolution affecte de préférence les molécules de la partie amorphe. On peut éviter les inconvénients de ces deux procédés en précipitant partiellement le polymère en solution sous forme d'un coacervat liquide qui décante spontanément.

Richards [3] avait déjà signalé que la coacervation du polythène se produit au delà de 130° dans un mauvais solvant. On peut l'obtenir, dès la température de 75 ou 80° dans un bon solvant en ajoutant un précipitant très énergique. Utilisant le toluène comme solvant et comme précipitant un

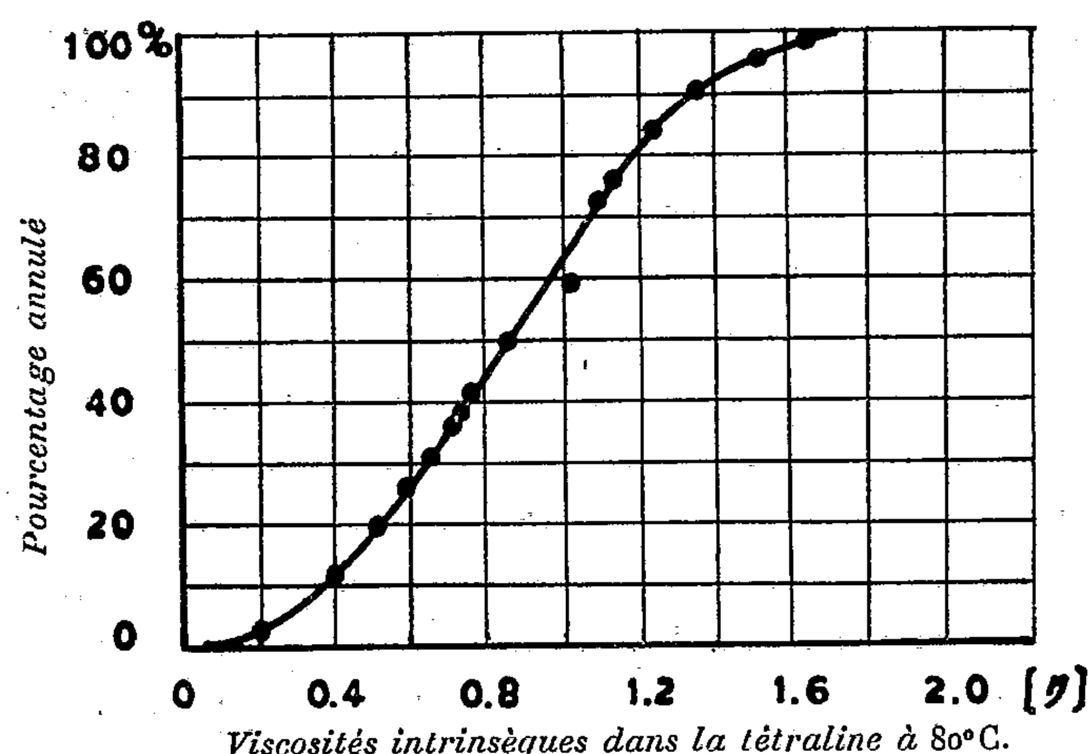
---

(1) *Makromol. Chem.*, 8, 1952, p. 21-40.

(2) Desreux et Spiegels, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 1950, p. 476-489.

(3) *Trans. Farad. Soc.*, 42, 1946, p. 10-28.

mélange de polyéthylène-glycols de masse moléculaire moyenne 225 environ (choisi de manière que sa température de démixtion avec le toluène soit inférieure à 70° C), nous avons obtenu des coacervats très fluides dont la concentration en polythène varie de 4 à 8 % et qui décantent en une dizaine d'heures au maximum. Le précipitant étant plus dense que le polymère, le coacervat décante en surface. On peut transvaser soit la solution sous-jacente, soit le coacervat lui-même si l'on prend la précaution de le faire décanter dans le col long et étroit d'un récipient de forme convenable. Les fractions que nous avons obtenues par une simple précipitation fractionnée ne sont certainement pas très homogènes. Mais on peut évidemment augmenter l'efficacité du fractionnement en répétant la précipitation, ou mieux en opérant par extractions répétées du coacervat ([4]).



Courbe intégrale de répartition viscosimétrique de l'Alkathène grade 20.

La figure ci-contre donne à titre d'exemple la courbe intégrale de répartition viscosimétrique obtenue par précipitation fractionnée simple sur un échantillon d'Alkathène grade 20. L'anomalie signalée par Desreux ne se manifeste pas, alors que nous la retrouvons en appliquant au même échantillon son procédé d'extraction. Des constatations analogues ont été faites sur d'autres échantillons d'Alkathène (grade 2 et grade 7) et de Lupolen.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Transition d'un état ionique à un état covalent.* Note de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le cobalt sous la forme d'ion bivalent où il se trouve dans les dipeptidases a un moment de spin calculé de 3,88 magnétons de Bohr, qui corres-

([4]) Dobry, *J. Chim. Phys.*, 42, 1945, p. 109-113.

pond aux trois électrons 3 *d* non appariés. Il peut donc s'exercer entre cet ion et la molécule dipolaire de glycylglycine une force électrostatique créant une liaison ion-dipôle sans électrons de valence (électrovalence).

La présence de trois molécules de glycylglycine peut permettre la formation d'un complexe électrovalent de structure octaédrique, l'ion métallique occupant le centre et chaque groupement amine le sommet d'un octaèdre régulier. Ces hexamines cobalteuses sont toutes paramagnétiques comme le montrent les mesures du moment magnétique et comme le veut la théorie.

Cependant la présence d'électrons π mobiles (ceux des liaisons multiples dans les molécules de protéine) près de l'ion Co^{++} qui est accepteur d'électrons va changer l'état du complexe. Trois des électrons π vont être utilisés transformant les liaisons doubles de la liaison peptidique en liaisons simples. Six paires d'électrons vont être partagées entre l'ion central et les 6 N des groupes amino-acides, formant ainsi un complexe cobaltique covalent. Les deux structures considérées comportent un nombre différent d'électrons non appariés : trois dans la première structure, zéro dans la seconde. Le passage de l'une à l'autre de ces structures ne peut se faire que d'une façon discontinue, la discontinuité étant corrélative à l'appariement des électrons. De plus, la première structure est paramagnétique, la seconde a un moment magnétique nul.

En devenant un complexe covalent le potentiel, d'ionisation du système a baissé. Alors que l'ion Co^{++} est réducteur car accepteur d'électrons, le complexe covalent cobaltique forme un système de liaisons avec potentiel d'ionisation relativement bas qui peut être donneur d'électrons.

Le système est passé d'un état ionique normal à un état covalent excité.

Les complexes covalents cobaltiques sont de si puissants agents d'oxydation qu'ils décomposent l'eau. En présence de trois molécules de H_2O, celles-ci sont décomposées et des ions OH et H vont se fixer sur le substrat avec rupture des liaisons simples C—N dont l'énergie est faible.

Nous retrouvons alors la relation d'équilibre donnée dans une Note précédente [1].

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation spontanée et les limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'air.* Note de MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Résultats des déterminations des températures d'auto-inflammation et des limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'air. Application de la théorie des réactions en chaîne à la réaction de combustion du cyanogène.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1396.

Poursuivant l'étude de la combustion du cyanogène [1], nous avons déterminé par la méthode du « pyromètre » les températures d'inflammation spontanée des mélanges de cyanogène et d'air aux pressions inférieures à 760 mm. Le récipient de combustion est un cylindre en silice fondue transparente de 25 mm de diamètre et de 125 mm de longueur.

Les résultats des mesures sont résumés par la figure 1 sur laquelle sont tracées les limites d'explosion pour différentes concentrations (pourcentage volumétrique du cyanogène rapporté à 100 volumes du mélange total air + cyanogène). Pour les concentrations inférieures à 43 % de C_2N_2 on a une première famille de courbes relatives à des flammes blanches (si l'on excepte les flammes à long retard se produisant pour les faibles concentrations et qui feront l'objet d'une prochaine publication). Les résul-

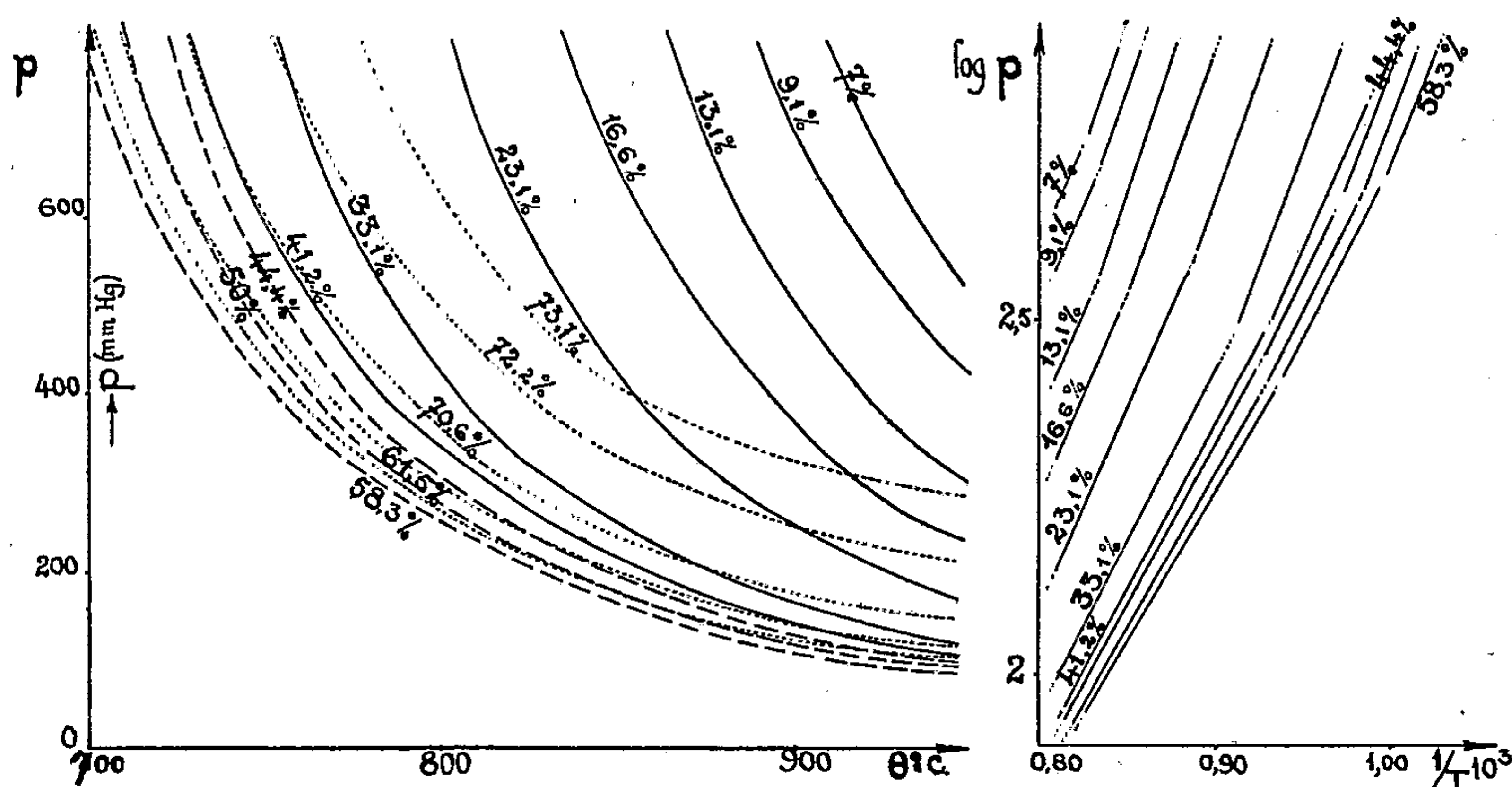


Fig. 1.

Fig. 2.

tats des mesures présentent une grande précision (moins de 1 mm pour la pression), une parfaite reproductibilité, et les périodes d'induction, très faibles, ne dépassent pas 3 s. Pour les concentrations comprises entre 43 et 60 % de C_2N_2, on a une seconde famille de courbes relatives à des flammes violettes. La précision et la reproductibilité sont encore excellentes; les périodes d'induction, toujours faibles, ne présentent pas de discontinuité avec celles de la première famille. Pour les concentrations supérieures à 60% de C_2N_2, on a une troisième famille de courbes toutes

(1) G. Pannetier et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 341; *Third Symposium on Combustion and Flame*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore (Maryland), 1949, p. 210.

situées au-dessus de la courbe relative au mélange à 60 % de C_2N_2. Les flammes violettes prennent progressivement l'aspect de lueurs de moins en moins perceptibles et emplissant tout le récipient de combustion. Les déterminations sont de moins en moins précises (allant jusqu'à $\pm$ 10 mm pour le dernier mélange qu'il ait été possible d'étudier et renfermant 74 % de C_2N_2). Les périodes d'induction sont encore plus faibles que pour les familles précédentes et il est très difficile de les déterminer.

Pour appliquer la théorie des réactions en chaîne à ces combustions, nous avons vérifié la formule de Semenoff

$$\log p = \frac{A}{T} + B,$$

où p est la pression des mélanges à la limite; T la température absolue à la limite; A (coefficient de température à la limite) et B des constantes. Sur la figure 2 sont portées en abscisses les valeurs de $(1/T).10^3$ et en ordonnées les valeurs de $\log p$ aux limites pour les deux premières familles de courbes. Par suite des indéterminations pour la troisième famille, la vérification de la formule précédente serait illusoire. Mais on constate (*fig.* 2) que pour les flammes blanches et pour les trois premières courbes des flammes violettes la formule de Semenoff se trouve vérifiée.

L'étude cinétique de ces réactions de combustion est actuellement poursuivie.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode d'examen des huiles. Réaction spécifique de l'huile de colza.* Note de MM. **Jean Vizern** et **Léon Guillot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette étude [1] a été entreprise dans le but de résoudre certains problèmes concernant plus particulièrement la pureté de l'huile d'arachide.

Les variétés des graines d'arachide sont si nombreuses et les pays qui les produisent si dispersés aux points de vue géographique, géologique, climatérique, que les huiles qu'elles fournissent ont des constantes physiques et chimiques qui s'étalent sur une longue échelle.

Pour ces raisons, les mélanges d'huile d'arachide avec de faibles taux d'huiles d'autre nature, n'ayant pas de réactions spécifiques, sont réputés indécelables. Lorsque l'adultérant utilisé est l'huile de colza, on corrige fréquemment la diminution de l'indice de saponification par une petite quantité d'huile de coprah.

1. Nous avons donc été conduits en premier lieu à rechercher une méthode décelant l'huile de coprah à faibles taux. Nous y sommes parvenus en examinant les traces d'acides gras qui se rassemblent en surface du distillat

(1) Les détails opératoires seront publiés dans la revue *Oléagineux*.

dans l'opération du dosage des acides volatils solubles et insolubles. En l'absence de coprah, elles restent cristallisées à 22°. En présence de coprah, elles sont nettement fondues à cette température, la limite de sensibilité de la méthode correspondant approximativement à 2,5 % d'huile de coprah.

2. En ce qui concerne les huiles demi-siccatives, nous fondons nos observations sur la façon dont les savons de potasse cristallisent dans l'acétone diluée par 10 % d'eau (en volumes). La méthode comporte les épreuves suivantes :

a. On mesure dans des tubes à essais les hauteurs de tassement des cristaux qui se produisent lorsque la température de la solution acétonique est abaissée dans l'air de 50° (liquide limpide) à 14°. Quelle que soit leur provenance, les huiles d'arachides pures produisent des tassements très voisins. La présence d'une petite quantité d'une huile étrangère modifie le tassement d'une façon très importante. Tantôt il est diminué, le plus souvent augmenté selon la nature de cette huile.

b. Le contenu des tubes à essais est filtré. Le filtrat est refroidi dans un bain d'eau à 5°. Une cristallisation en gros cristaux est typique de l'huile d'arachide pure ou mélangée à l'huile d'olive. Les mélanges avec des huiles demi-siccatives sauf l'huile de colza, donnent tous de très petits cristaux dans un liquide limpide. Les mélanges avec l'huile de colza ne produisent pas de cristallisation, mais un trouble laiteux persistant qui est absolument spécifique de cette huile et qui nous permet de la déceler jusqu'à 5 %.

c. Notre étude est complétée par une recherche spéciale de l'huile d'olive qui, même à faible taux, diminue de façon importante la vitesse de cristallisation de l'essai *a*.

Cette méthode nous ayant paru très féconde pour l'étude qualitative des huiles, nous l'avons appliquée à l'identification des huiles fluides pures de coton, olive, arachide, soja, sésame, colza, tournesol, etc.

En associant les trois épreuves ci-dessus, nous avons obtenu un faisceau d'observations qui permet systématiquement cette identification.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur un dosage iodométrique du manganèse.*
Note de Mme **Michelle Gibaud**, présentée par M. Louis Hackspill.

La triéthanolamine forme avec les sels manganeux, en milieu alcalin et à l'air, un complexe manganique vert (1) réductible en milieu acide par l'iodure de potassium : l'iode libéré est dosé. Fer, cuivre, nickel, aluminium, plomb, zinc, chrome n'interfèrent pas, s'ils ont été associés en complexe par du Trilon A (2). Le cobalt gêne en oxydant aussi l'iodure. La méthode est satisfaisante pour des quantités de manganèse supérieures à 2 mg.

(1) J. Mojzis, *Sbornik Mezinarod. Polarog. Sjezdu Praze*, 1, 1951, p. 638-645.
(2) Sel disodique de l'acide nitrilotriacétique.

L'addition, à un sel manganeux, d'un mélange à volumes égaux de triéthanolamine pure et de soude concentrée donne un précipité blanc brunissant à l'air qui se redissout ensuite en une solution virant au vert. Pour favoriser l'oxydation du complexe ainsi formé, on fait barboter de l'air comprimé dans la solution. En présence de divers cations : fer, cuivre, nickel, aluminium, zinc, plomb, chrome, l'addition du réactif provoque la précipitation des hydroxydes correspondants qui se redissolvent tous dans un excès de réactif, et n'empêchent pas le manganèse de s'associer en complexe.

Les facteurs influant sur l'oxydation du complexe de manganèse sont : la température qui ne doit pas dépasser 30° et la durée de barbotage de l'air comprimé (exemple : environ 15 mn pour 10 mg de manganèse).

Le Trilon A, que l'on ajoute après l'oxydation, donne avec la plupart des ions métalliques des complexes stables, tandis que le complexe manganique est, lui, facilement réductible. La quantité de trilon introduite dans la solution influe sur le dosage, car son pouvoir complexant diminue en milieu acide, ce qui rend nécessaire un excès de ce réactif.

Le composé manganique obtenu est réduit quantitativement en sel manganeux par l'iodure de potassium en milieu acide; on ajoute donc, à la solution un fort excès d'iodure et on acidifie par l'acide acétique concentré, ce qui tamponne le milieu à un pH voisin de 4 (à pH inférieur, il y aurait destruction de certains complexes métalliques du trilon, celui du cuivre par exemple, avec libération consécutive d'un excès d'iode). L'iode est titré par du thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

La méthode permet la détermination du manganèse en présence des autres métaux en proportions importantes, exemple : $Mn/Fe = 1/100$; en ce qui concerne le chrome, sa présence ne devient gênante qu'au delà de 25 mg (pour des quantités de manganèse variant de 2 à 25 mg), car il réagit alors partiellement sur l'iodure. Le cobalt, qui donne un complexe cobaltique également réductible par l'iodure, gêne le dosage et doit être éliminé.

La limite de sensibilité du dosage, étudiée par diminution progressive des quantités de manganèse utilisées, est déterminée par la limite de sensibilité de l'empois d'amidon; au-dessous de 2 mg de manganèse, le virage devient peu net et les résultats ne sont plus reproductibles. En l'absence de cations colorés, on peut alors utiliser un dosage colorimétrique du complexe vert jusqu'à 0,016 mg de manganèse ([3]).

La méthode reste applicable pour des quantités de manganèse importantes mais au delà de 50 mg l'augmentation de la durée d'oxydation nécessaire diminue l'intérêt pratique du dosage.

([3]) E. JAFFE, *Annal. Chim.*, Rome, 41, 1951, p. 397-400.

Le tableau ci-dessous contient quelques-uns des résultats obtenus pour des quantités variables de manganèse.

Mn introduit (mg).	Fe (mg).	Cu (mg).	Ni (mg).	Al (mg).	Zn (mg).	Pb (mg).	Cr (mg).	Mn trouvé (mg).	Écarts (mg)	Écarts (%).
2,75..........	–	–	–	–	–	–	–	2,75	0	0
27,45..........	–	–	–	–	–	–	–	27,34	0,11	0,40
54,90..........	–	–	–	–	–	–	–	54,79	0,11	0,20
10,98..........	1116	–	–	–	–	–	–	11,08	0,10	0,95
27,45..........	–	–	–	–	–	207	–	27,45	0	0
27,45..........	–	–	–	–	–	–	26	27,23	0,22	0,80
2,75..........	139,5	31,8	–	–	–	–	10,4	2,76	0,01	0,40
2,75..........	–	–	29,3	54	131	–	–	2,75	0	0
10,98..........	558	127	117	–	–	–	–	11,03	0,05	0,46
10,98..........	279	–	–	54	131	414	–	10,98	0	0
27,45..........	558	127	117	54	131	–	–	27,23	0,22	0,80

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxysulfure d'uranium.* Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'existence d'un oxysulfure d'uranium de formule OSU a été signalée par Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren [1], [2]. D'après ces auteurs, ce composé apparaît dans l'action de l'hydrogène sulfuré ou de la vapeur de soufre sur un oxyde d'uranium, à une température inférieure à celle de la formation du sulfure, soit au-dessous de 1200°. Il se présente comme une poudre noire, de structure quadratique du type fluochlorure de plomb, avec $a = 3{,}835$ kX, $c = 6{,}681$ kX [3]. Ses propriétés physiques et chimiques n'ont pas été précisées.

Dans nos essais, nous avons placé de l'oxyde U_3O_8 dans une nacelle de graphite, et nous l'avons chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. En élevant progressivement la température, il se forme d'abord UO_2 puis, vers 1000°, le soufre commence à se combiner en donnant de l'oxysulfure. A 1050° la transformation est totale en quelques heures, et la préparation devient très régulière à 1080°. On constate que le produit contient toujours de 5 à 10 % de sulfure S_2U, mais nous avons pu éliminer facilement ce dernier composé par un traitement avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués au dixième, qui le dissolvent rapidement sans attaquer l'oxysulfure.

---

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4019.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3896.

(3) Zachariasen, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 291.

Le produit ainsi obtenu a une densité de 9,53 et donne à l'analyse S : 11,32 %; U : 83,45 % (théorie pour OSU : $d = 9,60$; $S = 11,21$; $U = 83,22$). Le diagramme de rayons X est conforme aux données de Zachariasen ([3]).

Dans l'hydrogène sulfuré au delà de 1200°, il se transforme en sulfure S_2U, dont nous poursuivons l'étude.

Sous une pression voisine du 1/100 de millimètre de mercure, l'oxysulfure commence à se vaporiser très lentement vers 1550°, mais on observe en même temps une action du graphite de la nacelle, conduisant au sous-sulfure SU. Dans le but de préciser cette transformation, nous avons chauffé à diverses températures dans le vide des mélanges de poudre de graphite et d'oxysulfure très intimement mêlés par trituration au mortier d'agate. La proportion employée était en général d'un atome de carbone pour une molécule d'oxysulfure. Un dégagement gazeux attestant une réduction commence vers 1350°, et devient très important à 1450°. Un essai réalisé à 1470° donne, après 2 h de chauffe, un mélange contenant 1/3 de OSU et 2/3 de SU. Dans les gaz dégagés lors de l'attaque par de l'acide chlorhydrique dilué dans le vide, on n'a pu déceler de carbures d'hydrogène. A 1550°, la réaction est plus rapide et l'on obtient un produit doré, souillé d'une petite quantité d'oxysulfure, et contenant toujours une proportion de carbure d'uranium assez importante. Après 2 h à 1600°, il se forme environ 30 % de ce dernier composé.

Pour éviter la production du carbure, il est nécessaire d'opérer à 1450° au maximum, mais alors cette réaction entre solides est très lente, et la transformation en SU difficilement totale.

L'action sélective du carbone, portant seulement sur l'oxygène et non sur le soufre, doit être une propriété générale des oxysulfures, en accord avec le fait qu'à température élevée, le graphite réduit facilement les oxydes et assez rarement les sulfures. Les propriétés du sulfure SU sont aussi peu connues que celles de l'oxysulfure ([1]) et ([3]). Nous avons constaté qu'il était soluble dans l'acide chlorhydrique dilué en donnant un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène ne semble pas réduire l'oxysulfure jusqu'à 1400°. Dans les mêmes conditions, le sulfure S_2U ne réagit pas avec OSU.

L'oxysulfure résiste beaucoup mieux aux acides que les sulfures d'uranium. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés le dissolvent avec une extrême lenteur, et n'agissent plus après dilution. L'acide acétique est sans action. Seul l'acide nitrique le détruit plus ou moins rapidement suivant sa concentration.

Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas. Les oxydants, tels que l'eau de brome, la solution iodo-iodurée, l'eau oxygénée, la solution de perman-

ganate transforment facilement l'oxysulfure en sulfate d'uranyle. Par contre, le bichromate de potassium est sans action.

Enfin, on ne décèle pratiquement aucune réduction par l'hydrogène naissant obtenu avec l'acide sulfurique dilué et le zinc.

En résumé, l'oxysulfure d'uranium OSU est préparé en chauffant un oxyde d'uranium dans l'hydrogène sulfuré vers 1050°. Il apparaît en même temps de petites quantités de sulfure S_2U que l'on élimine par dissolution dans les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués. L'oxysulfure, de densité 9,53, est pratiquement insoluble à froid dans les acides, sauf dans l'acide nitrique. Il est facilement oxydable. Dans le vide, à partir de 1350°, le carbone enlève l'oxygène en respectant le soufre. Il se forme le sous-sulfure SU, qui se solubilise dans l'acide chlorhydrique en donnant des volumes égauxd'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'inhibition, par le phénomène de polygonisation, de la recristallisation du fer pur.* Note (*) de MM. **Jean Talbot, Christian de Beaulieu** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Albert Portevin.

Au moyen de différentes méthodes qui ont été décrites dans une communication récente ([1]), nous avons préparé des échantillons de fer pur. Ceux-ci ont été analysés par des méthodes précises et susceptibles d'être employées sur des quantités très faibles de métal; en particulier, les teneurs en manganèse, nickel, cobalt, cuivre, arsenic sont mesurées sur un gramme par irradiation à la pile atomique ([2]). Pour ces impuretés, les teneurs sont généralement inférieures à 0,001 %. Les impuretés métalloïdiques comme le carbone et l'oxygène ont été dosées à l'aide de microméthodes décrites antérieurement ([3]). Les valeurs trouvées sont voisines de 0,002 % pour le carbone et de 0,003 % pour l'oxygène, elles sont en bon accord avec celles indiquées par Fast ([4]) qui a préparé également du fer très pur par fusion dans l'hydrogène.

Nous nous sommes proposés de préparer avec ces échantillons de fer pur des monocristaux par la méthode de l'écrouissage critique de Carpenter et Elam ([5]).

(*) Séance du 16 février 1953.

([1]) J. Talbot et G. Chaudron, *Comm. Journées de Métallurgie*, octobre 1952, *Rev. Métall.* (sous presse).

([2]) Ph. Albert et M. Caron, *ibid.*

([3]) L. Moreau, J. Talbot et J. Bourrat, *ibid.*

([4]) *Rev. tech. Philips*, 11, 1950, p. 307.

([5]) *Proc. Roy. Soc.*, A 100, 1921, p. 329.

Après avoir laminé le métal jusqu'à une épaisseur de 0,2 mm, on recuit les éprouvettes pendant 24 h à 920° dans un courant d'hydrogène pur et sec. Ensuite, les éprouvettes subissent un allongement de 3 % afin d'écrouir le métal, puis elles sont recuites pendant trois jours à 880°, également dans l'hydrogène.

Dans le cas de fers industriels, cette méthode ne nous a jamais donné de déboires. Avec des fers purs, et même en faisant varier l'écrouissage en donnant à l'éprouvette des allongements compris entre 1 et 10 %, nous n'avons pas constaté la formation de gros cristaux de recristallisation. L'examen micrographique de ces éprouvettes nous a montré que presque tous les grains présentaient une sous-structure caractéristique, résultat qui est en parfait accord avec le fait que les cristaux qui présentent cette sous-structure sont tout particulièrement stables ([6]).



La flèche indique le sens de la concentration initiale croissante en carbone. On observe deux gros cristaux et une zone à petits grains polygonisés.

Ces observations nous ont conduits à effectuer une contre-expérience en introduisant par cémentation une petite quantité de carbone dans les fers très purs. Des quantités de carbone de l'ordre de 0,035 % permettent une recristallisation normale à gros grains du métal après un écrouissage de 3 %. Les monocristaux ainsi obtenus sont du reste exempts de carbone, par suite du recuit final dans l'hydrogène [ce fait a été vérifié par l'emploi du ^{14}C ([7])] et ils ont une structure quasi parfaite comme le montrent les taches de Laue obtenues avec le dispositif très sensible de Guinier-Tennevin ([8]).

La méthode du gradient de concentration a été également employée. Sur la figure, nous montrons une éprouvette partiellement recristallisée. Initialement, la teneur en carbone variait dans le sens indiqué par la flèche, depuis environ 0,010 jusqu'à 0,050 %. On observe que la recristallisation à gros grains se produit brusquement à partir d'une certaine teneur en carbone et comme dans les expériences précédentes, les petits grains stables ont une structure polygonisée.

([6]) P. LACOMBE et A. BERGHÈZAN, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 93.

([7]) PH. ALBERT, Communication verbale.

([8]) *Act. Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

Enfin, par application de la méthode de Laue à grande distance [8], nous avons pu constater dans le cas des monocristaux de fer très pur, déformés par un pliage bien déterminé, l'apparition de la fragmentation des taches de Laue dès la température de 250° ; celle-ci indique la sous-structure [9]. Dans le cas où le monocristal de fer pur renferme une addition très faible de carbone, le même phénomène ne se produit que vers 850°. Dans le cas où le monocristal est préparé à partir d'un fer impur, on ne constate la fragmentation caractéristique des taches qu'après un chauffage prolongé à la température de 850°. Nous poursuivons ce travail en étudiant l'effet des autres impuretés sur le phénomène de polygonisation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation des alliages du système* Al-Cu *par évaporation sous vide de constituants purs.* Note de M. PIERRE MICHEL, transmise par M. Charles Mauguin.

Au cours d'une étude des alliages obtenus en couches minces sur supports froids, par évaporation dans le vide des constituants purs, j'avais eu l'occasion d'examiner le système Al-Cu. Ces alliages viennent de faire l'objet d'une Note récente de MM. Trillat et Takahashi [1].

La méthode que j'ai utilisée a été décrite précédemment [2]. Je me suis assuré depuis, que l'échauffement du support sur lequel se déposaient les vapeurs était négligeable. En effet, un couple thermoélectrique placé au contact du support a toujours indiqué une température inférieure à 30°. Afin d'être certain de ne pas avoir de surchauffe en surface, j'ai disposé au voisinage des supports de minces couches d'un sel complexe $[Ag\,I_4]Ag_2$ dont la couleur vire brusquement du jaune serin à l'orange pour une température de 45° [3]. Ces couches ont toujours gardé une même teinte lors de mes expériences.

En évaporant successivement l'aluminium et le cuivre sur des supports de collodion ou de NaCl froids j'ai toujours observé par diffraction électronique les diagrammes des constituants purs.

Aussitôt après la vaporisation, les diagrammes présentent des raies relativement floues. Par vieillissement à température ordinaire ils recristallisent et donnent des raies plus fines, sans toutefois jamais présenter de spectres d'un alliage (tableau I).

---

(9) P. LACOMBE et A. BERGHEZAN, avec discussion de A. GUINIER et J. TENNEVIN, *Physica*, 15, 1949, p. 167.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1306.

(2) S. GOLDSZTAUB et P. MICHEL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1843; P. MICHEL, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 377.

(3) H. REBENSTOFF, *Chem. Zentralblatt*, 2, 1908, p. 1803.

TABLEAU I.

Cuivre, cube à faces centrées. $a = 3,66$ Å.
Aluminium, cube à faces centrées. $a = 4,12$ (*).
Cu_2O $a = 4,26$ (**).

p. q. r.).	d (mes.).	d (calc.).	Int.	(p. q. r.).	d (mes.).	d (calc.).	Int.
111 (**)..	2,462	2,458	f	311 (*)...	1,243	1,240	f
111 (*)...	2,373	2,372	F	311......	1,108	1,103	F
111......	2,133	2,110	FF	222......	1,062	1,056	f
200 (*)...	2.08.	2,056	f	331......	0,847	0,840	m
200......	1,835	1,830	F	420......	0,818	0,818	m
220 (**)..	1,518	1,508	tf	422......	0,747	0,747	f
220 (*)...	1,454	1,453	m	511...... } 333...... }	0,703	0,704	f
220......	1,292	1,293	F				

La vaporisation simultanée donne par contre des alliages. Bien que plusieurs autres phases aient été décelées, je n'indique ici que les résultats observés sur la phase β (Cu_3Al), cubique centrée d'arête $a = 2,94$ Å, qui est la plus facile à obtenir dans les conditions où j'ai opéré (tableau II).

TABLEAU II.

Phase β (Cu_3Al), *cubique centrée.* $a = 2,94$ Å.

(p. q. r.).	d (mes.).	d (calc.).	Int.	(p. q. r.).	d (mes.).	d (calc.).	Int.
110......	2,085	2,080	TF	220......	1,036	1,038	f
200......	1,478	1,472	m	310......	0,932	0,930	tf
211......	1,200	1,202	F	321......	0,778	0,787	tf

Cette phase évolue beaucoup avec le temps à la température ambiante : les raies des diagrammes électroniques deviennent de plus en plus fines. Après un mois de séjour sous une cloche à vide on constate la présence de raies que l'on peut attribuer à une surstructure présentant un réseau cubique à faces centrées, de paramètre $a = 5,85$ Å (structure type Fe_3Al).

TABLEAU III.

Phase β (Cu_3Al), *ordonnée, cubique à faces centrées.* $a = 5,85$ (type Fe_3Al).

$p^2+q^2+r^2$.	d (mes.).	d (calc.).	Int.	$p^2+q^2+r^2$.	d (mes.).	d (calc.).	Int.
3.......	3,420	3,390	m	20......	1,290	1,308	tf
8.......	2,080	2,064	FF	24......	1,185	1,192	F
11......	1,788	1,764	f	27......	1,115	1,125	f
16......	1,452	1,462	f	40......	0,922	0,924	–

J'avais déjà constaté l'existence de surstructures dans la phase β du système Ag-Mg obtenu dans des conditions analogues ([2]). Le support sur

lequel on évapore influe sur la vitesse de l'évolution des alliages formés : sur NaCl fraîchement clivé cette évolution est plus rapide que sur une membrane de collodion.

Seuls les alliages obtenus sur les clivages de NaCl ont montré la présence de la phase γ (Cu_9Al_4) dont les raies suivantes ont été identifiées :

TABLEAU IV.

Phase γ, *cubique simple* (Cu_9Al_4). $a = 8,70$.

$p^2+q^2+r^2$	d (mes.).	d (calc.).	Int.	$p^2+q^2+r^2$	d (mes.).	d (calc.).	Int.
6.......	3,52	3,55	f	54.......	1,176	1,183	F
9.......	2,862	2,90	tf	62.......	1,098	1,105	f
14......	2,315	2,322	tf	64.......	1,080	1,086	F
18......	2,05	2,05	FF	72.......	1,046	1,050	m
24......	1,778	1,775	m	90.......	0,910	0,918	tf
36......	1,445	1,450	m	108.......	0,833	0,835	m
46......	1,292	1,282	tf	114.......	0,818	0,814	m
48......	1,263	1,256	m				

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés phénylés de l'amino-2-thiazol et de leurs produits de bromuration.* Note de Mlle **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le caractère du brome dans les principaux types de composés phénylés est semblable à celui des composés méthylés correspondants. Si la position (5) est libre (phényl amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol), le brome situé en (5) est très labile et remplaçable par un hydrogène ; si la position (5) est occupée : (imino-2 phényl-5 bromo-5 thiazoline et imino-2 méthyl-4 phényl-5 bromo-5 thiazoline), le brome situé en (5) est extrêmement labile et substituable par un oxhydrile.

J'ai indiqué, dans plusieurs Notes précédentes, l'influence sur les propriétés de l'atome de brome en position (5), d'un ou plusieurs substituants méthylés dans toutes les positions possibles [1].

J'ai alors recherché si le remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle ne se traduirait pas par un changement de propriétés, du moins dans les cas principaux.

Dans cet ordre d'idée, j'avais déjà décrit l'amino-2 phényl-4 bromo-5 thiazol [2], qui oxyde les solutions d'iodure de potassium, comme l'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol.

Afin d'obtenir le bromhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, on commence par préparer le chlorhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 thiazol,

---

[1] *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 814 et 1022 ; 232, 1951, p. 847 et 982 ; 234, 1952, p. 964.

[2] *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 963.

à partir de la chloracétone et de la phénylthiourée. Les paillettes qui se forment, F 153°, sont très solubles dans l'eau, surtout à chaud (recristallisation), les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme, l'acétone. Mises en solution aqueuse, elles sont traitées par l'ammoniaque et la base libérée est extraite par l'éther.

Cette base ($C_{10}H_{10}N_2S$), F 117°, est insoluble dans l'eau, même chaude, soluble dans les alcools méthylique et éthylique chauds (recristallisation); soluble à froid dans l'acétone, le benzène, le chloroforme et l'éther; insoluble dans l'éther de pétrole.

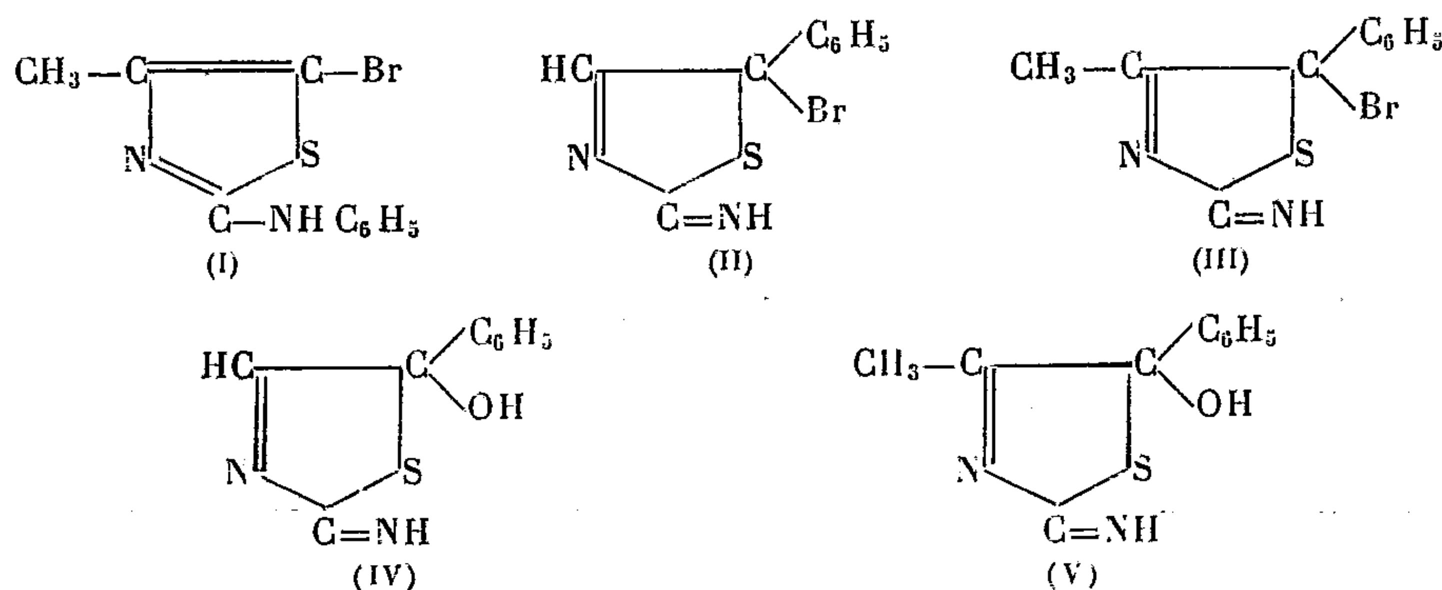
L'acide bromhydrique fournit ensuite le bromhydrate ($C_{10}H_{11}N_2SBr, H_2O$), de propriétés physiques semblables à celles du chlorhydrate, et dont le traitement par le brome, de façon habituelle, donne le bromhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol (I) ($C_{10}H_{10}N_2SBr_2, H_2O$) dont les aiguilles, F 200°, sont très solubles dans les alcools méthylique et éthylique chauds (recristallisation), solubles à chaud dans le dioxane.

Ici, comme dans le produit méthylé sur l'azote (2), le brome lié en (5) est labile et libère rapidement l'iode d'une solution d'iodure de potassium.

Les dérivés de l'amino-2 phényl-5 thiazol ($C_9H_8N_2S$) et de l'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol ($C_{10}H_{10}N_2S$) se préparent à partir de l'aldéhyde bromo-phénylacétique et de la benzylméthylcétone bromée et de la thiourée. Le bromhydrate d'amino-2 phényl-5 thiazol et le bromhydrate d'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol ainsi obtenus se présentent sous forme d'aiguilles.

La base, amino-2 phényl-5 thiazol cristallise en paillettes, F 184°, insolubles dans l'eau, solubles à froid dans l'alcool méthylique, à chaud dans l'alcool absolu (recristallisation) solubles dans l'acétone et le dioxane, moins solubles dans le benzène et l'éther.

Traitée par le brome en solution bromhydrique, elle donne le bromhydrate d'imino-2 phényl-5 bromo-5 thiazoline ($C_9H_8N_2SBr_2$) (II).



Le bromhydrate d'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, F 150°, est aussi purifié en passant par la base, qui présente des propriétés physiques comparables à celles de la base précédente. En milieu bromhydrique, traitée par le

brome, elle donne le bromhydrate d'imino-2 méthyl-4 phényl-5 bromo-5 thiazoline ($C_{10}H_{10}N_2SBr_2$) (III).

Ces deux composés se comportent en milieu aqueux comme les dérivés méthylés correspondants ([1]), c'est-à-dire que l'atome de brome placé en (5) est d'une grande labilité; il ne provoque pas la libération d'iode en présence d'iodure de potassium et est très facilement remplacé par un oxhydrile.

J'ai réussi à isoler les produits formés :

Le bromhydrate d'imino-2 phényl-5 hydroxy-5 thiazoline ($C_9H_9ON_2SBr$) (IV), sous forme d'aiguilles, F 180°, solubles dans l'eau chaude, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, le chloroforme;

Le bromhydrate d'imino-2 méthyl-4 phényl-5 hydroxy-5 thiazoline ($C_{10}H_{11}ON_2SBr$) (V) cristallise aussi en aiguilles, solubles dans l'eau et les principaux solvants usuels.

Étant donnée la grande analogie qui existe entre ces deux corps et les dérivés méthylés correspondants, la position du brome ne fait pas de doute. On ne verrait guère d'ailleurs d'autre possibilité que la substitution d'un noyau phénylé, mais par oxydation de ces corps par MnO_4K, on obtient de l'acide benzoïque et non un acide bromobenzoïque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation des amino-2 phénols N-dialcoylés.* Note de MM. **Robert Torossian** et **Charles Sannié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du borohydrure de potassium sur les sels d'alcoylbenzoxazolium provoque la réduction et l'ouverture simultanée de l'hétérocycle avec formation d'amino-2 phénols N-disubstitués.

Il n'existe pas de méthode générale pour préparer les amino-2 phénols N-dialcoylés; seuls sont connus les premiers termes : N-diméthyl, N-diéthyl et N-méthyléthylamino-2 phénols. Ils sont obtenus, soit par substitution directe de l'amine primaire ([1]), soit par hydrolyse du diéthylamino-2 phénétidine ([2]), soit encore par réduction électrolytique du méthylacétamide-2 phénol ([3]).

Nous avons constaté que l'action du BH_4K sur les sels d'alcoylbenzoxazolium provoque la réduction et l'ouverture simultanée de l'hétérocycle, avec formation d'amino-2 phénols N-disubstitués. La préparation des benzoxazoles ([4]) et

---

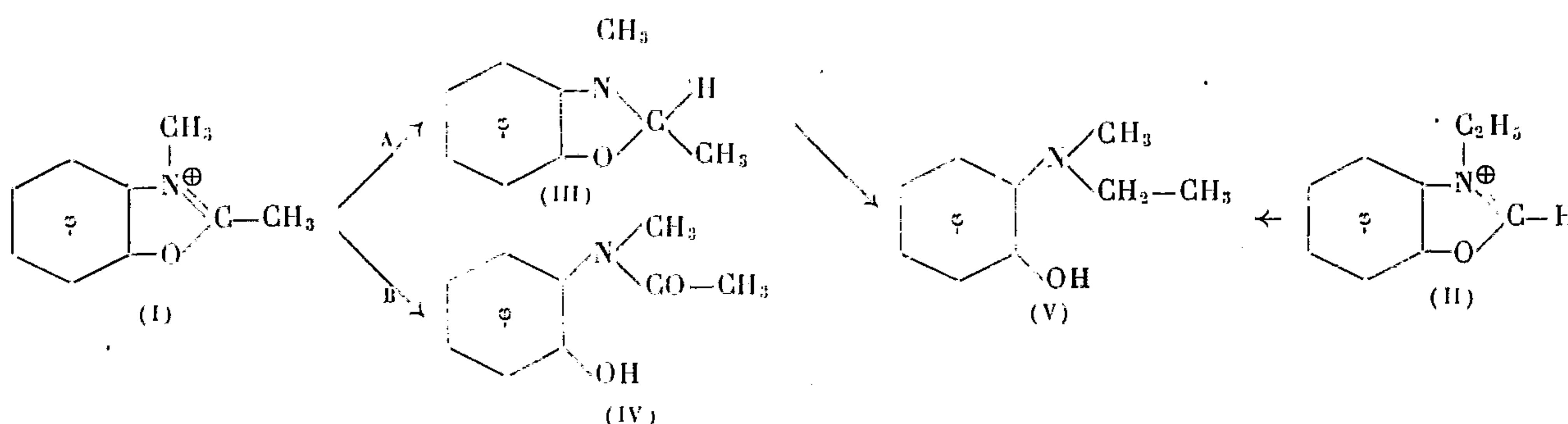
([1]) J. Pinnow, *Ber. Dtsch. Chem. Gesell.*, **32**, 1899, p. 1401.
([2]) M. Forster, *J. pr. Chem.*, **21**, 1880, p. 367.
([3]) F. H. Lees et F. Sedden, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1903, p. 750.
([4]) W. G. Bywater, W. R. Coleman, O. Kamm et H. H. Merrit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 905.

de leurs sels quaternaires ([5]) étant bien connue, il en résulte une méthode simple de préparation des amino-2 phénols N-dialcoylés :

Le mode opératoire utilisé pour la réduction du sel d'alcoylbenzoxazolium est extrêmement simple :

Une solution aqueuse de BH_4K à 5 % est versée par petites fractions dans une suspension aqueuse du sel d'alcoylbenzoxazolium. On extrait l'amine formée à l'éther et la purifie par distillation sous azote. Ainsi, l'iodométhylate du méthyl-2 benzoxazole (I) conduit au méthyléthylamino-2 phénol (V), $É_{17}$ 95-97°. Rdt 85 %. Analyse : calculée pour $C_9H_{13}ON$, C 71,52, H 8,69, N 9,27; trouvé : C 71,25, H 8,65, N 9,35. Iodométhylate, F 181°. Chlorhydrate, F 149°. Le point de fusion du chlorhydrate est identique à celui décrit par Shedden ([3]).

En traitant, par ce mode opératoire, l'iodométhylate du benzoxazole (II), on aboutit au même méthyléthylamino-2 phénol (V).



L'obtention de l'amino-2 phénol disubstitué (V) à partir du sel d'alcoylbenzoxazolium suppose la formation intermédiaire, soit de la benzoxazoline (III), soit de l'amide-phénol correspondante (IV). Il y aurait, soit réduction puis ouverture de l'hétérocycle (A), soit hydrolyse du sel quaternaire et réduction de l'amide (B). La benzoxazoline n'a jamais pu être isolée; par contre, il est possible, par hydrolyse (5) de l'iodométhylate du méthyl-2 benzoxazole (I) d'obtenir l'amide-phénol. Mais le BH_4K s'est révélé inefficace pour réduire cette amide substituée en amine. Nous devons donc admettre que, lors de la réduction, le sel quaternaire ne s'hydrolyse pas pour ensuite être réduit, mais que la réduction du noyau oxazolique doit en précéder l'ouverture.

Suivant la nature du sel d'alcoyle fixé à l'azote et la longueur de la chaîne carbonée des benzoxazoles substitués en position 2, différents aminophénols peuvent être préparés.

Nous avons ainsi obtenu les dérivés suivants :

([5]) L. M. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 232.

Benzoxazole.	Sel quaternaire.	Amino-2 phénol.	P. F.	Iodo-méthylate P. F.
Benzoxazole.	ICH_3	N-diméthyl	45-46°	217-218°
Méthyl-2 benzoxazole	ICH_3		P. E.	
Benzoxazole	IC_2H_5	N-méthyléthyl	95-96°/17 mm	184-185
Éthyl-2 benzoxazole	ICH_3	N-méthyl-*n*.propyl	107-108°/20 mm	168-169
Benzoxazole	Br $n.C_4H_9$	N-méthyl-*n*.butyl	138-142°/25 mm	—
n.Amyl-2 benzoxazole	ICH_3	N-méthyl-*n*.héxyl	142-145°/25 mm	—
n.Heptyl-2 benzoxazole	ICH_3	N-méthyl-*n*.octyl	172-175°/25 mm	—
Benzoxazole	I $n.C_8H_{17}$			

Ces amines solubles dans les alcalis et les acides concentrés donnent, avec le chlorure ferrique, une coloration variant du rouge sombre au brun foncé. Elles sont instables, s'oxydent et se résinifient rapidement.

Lorsque la longueur de l'un des radicaux alcoylés fixé à l'azote croît, ce radical a tendance, sous l'action des acides, à se séparer de l'atome d'azote. Cette rupture est déjà provoquée par l'acide oxalique. Ainsi, le méthyl-*n*-hexylamino-2 phénol forme avec l'acide oxalique un composé qui, à l'analyse élémentaire, correspond à l'oxalate du méthylamino-2 phénol (Calculé % $C_9H_{11}O_5N$, N 6,60; trouvé % N 6,58). L'amine a été ultérieurement isolée, F 95-96° ([3]).

L'action de l'iodure de méthyle sur ces aminophénols N-dialcoylés remplace le radical le plus long par un groupe méthyle. Il se forme, sauf pour les trois premiers termes, l'iodométhylate du diméthyl-amino-2 phénol. Pour caractériser les amines très substituées, il a fallu les stabiliser sous forme de reineckates.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage des nitriles aromatiques aux aldéhydes correspondants.* Note de M. **Alain Horeau** et Mme **Andrée Ormancey**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la réaction de Blaise ([1]), que l'un de nous a mise au point avec J. Jacques, permet de préparer certains esters-β cétoniques par action des nitriles sur les esters α bromés ([2]), ([3]). C'est ainsi que le méthoxy-6 cyano-2 naphtalène (I), quand on le fait réagir sur le zinc dans le benzène en présence de bromoisobutyrate d'éthyle, se transforme avec un excellent rendement en cétoester (II).

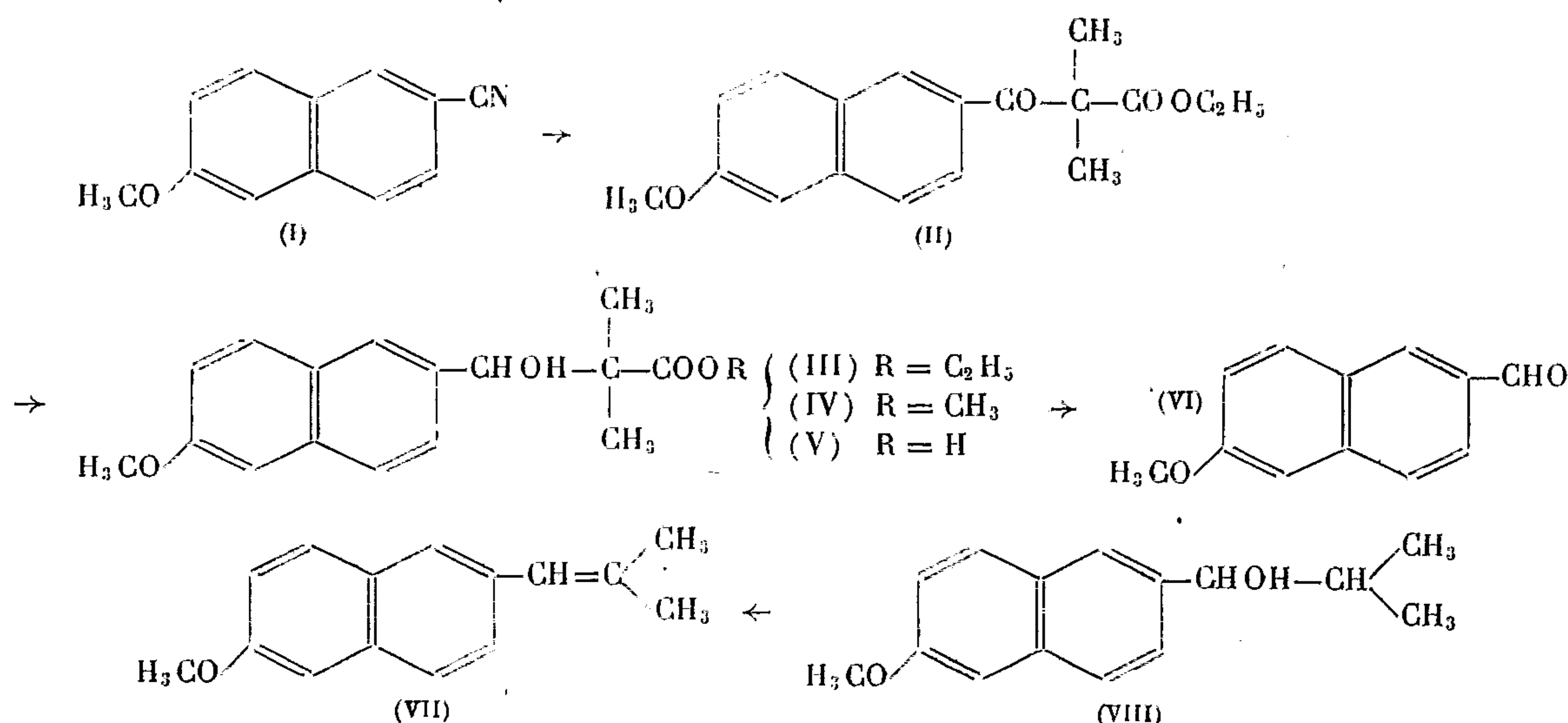
Ayant particulièrement étudié ce dernier produit, utilisable pour la synthèse d'œstrogènes de la série allénolique, nous avons constaté qu'il est

([1]) *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.

([2]) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 58.

([3]) A. Horeau et J. Jacques, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1113.

facilement hydrogéné en solution alcoolique en présence de nickel de Raney et se transforme quantitativement en alcool secondaire-ester (III) F 97°. $C_{18}H_{22}O_4$, trouvé %, C 71,33; H 7,21; calculé %, C 71,50; H 7,33. Cet alcool-ester, par chauffage à 260°, subit un clivage très rapide avec une perte de poids correspondant exactement au départ d'une molécule d'isobutyrate d'éthyle (exemple : perte %, trouvé, 38,1; calculé, 38,4). Le résidu solide fournit par cristallisation l'aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2 (VI) F 79°. $C_{12}H_{10}O_2$, trouvé %, C 77,07; H 5,35; calculé %, C 77,40; H 5,41.



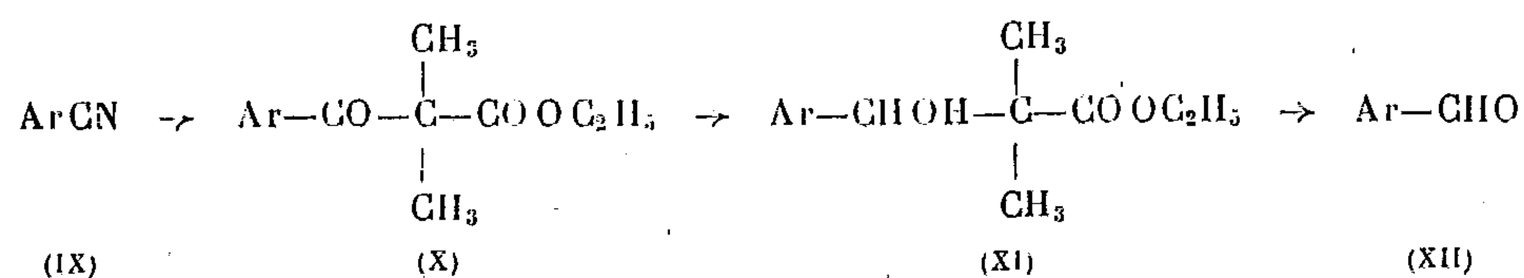
Par ailleurs l'action sur cet aldéhyde du bromoisobutyrate de méthyle suivant Réformatsky fournit un nouveau carbinol ester (IV) F 114°. $C_{17}H_{20}O_4$, trouvé %, C 70,85; H 7,17; calculé %, C 70,81; H 6,99, qui subit le clivage indiqué dans le cas de l'ester éthylique avec la même facilité.

La saponification de ces carbinols-esters (III) et (IV) conduit avec un rendement quantitatif à l'acide-alcool correspondant (V) F 180°. $C_{16}H_{18}O_4$, trouvé %, C 70,23; H 6,66; calculé %, C 70,05; H 6,61. Celui-ci, chauffé dans les mêmes conditions que ses esters, se décompose aussitôt après sa fusion, et à 240° tout dégagement gazeux a cessé. Dans ce cas on obtient un mélange d'où l'on retire essentiellement, par recristallisation, l'éthylénique (VII) qui résulte de la décarboxylation de l'acide, suivie de déshydratation F 84°. $C_{15}H_{16}O$, trouvé %, C 84,59; H 7,68; calculé %, C 84,87; H 7,60.

La constitution de ce produit a été vérifiée par sa synthèse. Par hydrogénation dans l'alcool, en présence de Nickel de Raney le méthoxy-6 isobutyryl-2 naphtalène déjà connu fournit un carbinol nouveau (VIII) F 46°. $C_{15}H_{18}O_2$, trouvé % C 77,78; H 7,8; calculé %, C 78,23; H 7,88, dont la déshydratation par le bisulfate de potassium conduit au même corps (VII) F 84°. Cependant la décarboxylation de cet acide n'est pas quantitative; en effet, le

chauffage en tube scellé d'une petite quantité a montré qu'il ne se forme environ que 50 % du volume de gaz carbonique théorique (56,7 mg ont donné 2,38 cm³ de gaz à 0° sous 760 mm entièrement absorbable par la potasse, théorie, 4,68 cm³) et de l'acide isobutyrique.

Quoi qu'il en soit, le chauffage des esters eux-mêmes permet un passage très pratique des nitriles aromatiques aux aldéhydes correspondants avec un excellent rendement :



Nous avons essayé cette réaction dans d'autres cas pour en vérifier la généralité.

Par exemple :

A. $Ar = C_6H_5$. Le benzonitrile est transformé en céto-ester (X) puis en carbinol (XI) dont le clivage, dans les conditions indiquées, fournit le benzaldéhyde caractérisé par sa semicarbazone F 225°.

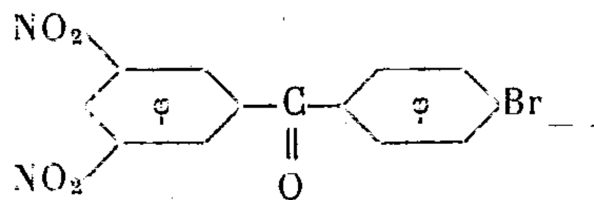
B. $Ar = C_{10}H_7$. 11,25 g de cyano-2 naphtalène fournissent 15 g de cétoester brut $É_{14}$ 205-215° et 13,3 g de produit pur $É_{14}$ 204-206°. Son hydrogénation dans l'alcool en présence de nickel de Raney, à froid et à la pression ordinaire, dure 1 h et donne 12,9 g du carbinol-ester F 67-68°5 et le clivage fournit après distillation $É_{14}$ 158-161°, 6,85 g d'aldéhyde cristallisé déjà connu. Rendement global 60 % à partir du nitrile.

Cette méthode qui aboutit aux mêmes résultats que la réaction de Stephen (¹) nous a paru digne d'être signalée en raison de sa facilité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du chlorure de dinitro*-3.5 *benzoyle et du bromobenzène*. Note de Mlle **Françoise Bardone**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le chlorure de dinitro-3.5 benzoyle et le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium engendrent la dinitro-3.5 benzophénone et la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone. L'acide nitrique, sans action sur cette dernière, nitre une fois, puis deux la dinitro-3.5 benzophénone.

En vue de préparer la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone,



(¹) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1874.

nous avons fait réagir sur le chlorure de dinitro-3.5 benzoyle ([1]) le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium. Nous avons constaté que, suivant les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée, les résultats sont différents.

En employant le sulfure de carbone comme solvant, avec les quantités théoriques de bromobenzène et de chlorure d'aluminium, et en chauffant pendant 2 h, la réaction donne uniquement la dinitro-3.5 benzophénone que nous avons d'ailleurs identifiée avec celle obtenue directement par action du benzène et du chlorure d'aluminium sur le même chlorure d'acide ([2]).

Avec le nitrobenzène comme solvant, et dans les mêmes conditions, le résultat de la réaction est un mélange de dinitro-3.5 benzophénone et de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone.

De même, sans autre solvant que le bromobenzène, la réaction évolue vers la production de 60 % de dinitro-3.5 benzophénone contre à peine 10 % de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone. Pour éviter le plus possible la formation de dinitro-3.5 benzophénone, il faut opérer en présence d'un grand excès de bromobenzène (100 cm^3 pour 1/50 mol); on a pu ainsi obtenir 45 % de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone pour 24 % de dinitro-3.5 benzophénone.

Enfin, toujours avec le bromobenzène, seul solvant, si l'on opère sous pression réduite il ne se forme plus que de la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone avec un rendement de 70 à 75 %.

L'étude de la cétone bromée a montré qu'elle est accompagnée d'une faible quantité de cétone chlorée correspondante dont il est très difficile de la séparer, les deux produits paraissant isomorphes; l'origine de cette substitution partielle du chlore au brome est imputable à des échanges d'halogènes entre bromobenzène et chlorure d'aluminium.

De toutes ces expériences il semble résulter que la formation de dinitro-3.5-benzophénone au cours de cette réaction soit due à la décomposition plus ou moins partielle du bromobenzène sous l'influence du chlorure d'aluminium ([3]) en benzène, dibromobenzène, chlorobenzène, etc. Mais, jusqu'ici nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de dibromobenzène ou d'un produit quelconque plus bromé que la cétone attendue.

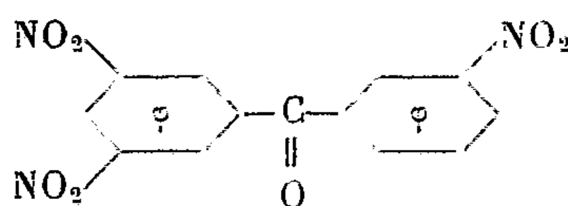
Il reste donc à rechercher le sort du brome qui a disparu et a été remplacé par l'hydrogène. Seule la mise en évidence d'un produit plus oxydé que les réactifs de départ expliquerait cette réduction. Les sous-produits de la réaction sont bromés ; nous n'avons pu réussir à les identifier, mais leur

([1]) Berend Heymann, *J. prakt. Chem.* 65, 1902, p. 291.
([2]) Chardonnens, *Helv.*, 12, 1929, p. 657.
([3]) Copisarow, *J. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 442.

importance permet difficilement de leur imputer le déficit de brome constaté, et le phénomène reste mystérieux.

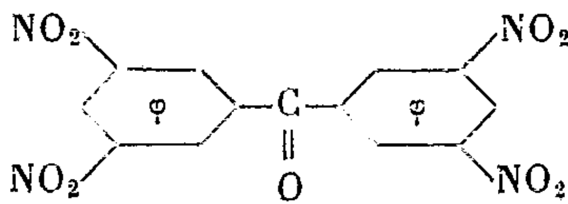
La dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone, très peu soluble à chaud dans l'alcool, et peu dans le benzène, fond à 178°; Oxime : 164°; Phénylhydrazone : 260°.

Pour essayer de les oxyder, nous avons fait réagir sur ces deux cétones l'acide nitrique dilué. Après 6 h de chauffage, la dinitro-3.5 bromo-4′-benzophénone n'a pas réagi; la dinitro-3.5 benzophénone donne un produit blanc, difficilement soluble dans l'alcool, la trinitro-3.5.3′ benzophénone



qui fond à 159°.

Ce composé, chauffé à son tour avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, conduit au dérivé tétranitré



la tétranitro-3.5.3′.5′ benzophénone, également incolore, peu soluble dans l'alcool et qui fond à 250°.

Le chauffage prolongé avec l'acide nitrique dilué s'est révélé le meilleur mode de séparation des deux cétones.

Nous espérions que le brome de la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone manifesterait quelque mobilité, les polarités de la molécule la rapprochant du chlorure de picryle; jusqu'ici elle semble manifester une inertie voisine de celle du bromobenzène. Nos essais continuent.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Facies des cristaux fonction de la sursaturation des eaux mères.* Note de M. **Raymond Kern**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une étude antérieure sur la croissance des cristaux d'halogénures alcalins par voie humide (1) nous avons mis en évidence que le facies des cristaux formés dépendait de la vitesse d'évaporation des eaux-mères.

Dans la présente Note, nous avons cherché à préciser la propriété physique de la solution responsable de ces changements de facies.

(1) R. Kern, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 970, 1379 et 1696.

A l'aide de mesures d'indice de réfraction de la solution, nous avons déterminé la concentration des eaux-mères ainsi que ses variations au voisinage des cristaux en voie de croissance. Un tracé préalable des courbes concentration-indice de réfraction et l'extrapolation de ces courbes au delà de la concentration de saturation, nous a permis de mesurer le degré de sursaturation de la solution.

Une méthode interférentielle due à Françon [2] nous a servi à étudier les variations de la concentration autour des cristaux. Ces résultats ont fait l'objet d'un Mémoire détaillé [3]. D'autre part, à l'aide d'un réfractomètre demi-boule d'Abbe-Pulfrich, nous avons mesuré les valeurs absolues des concentrations auxquelles se produisent les changements de facies. Ce sont ces résultats que nous indiquons ici.

L'étude a porté sur les sels des types NaCl et CsCl en solution aqueuse et en solution dans CH_3OH. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Aux concentrations voisines de la valeur de la saturation les faces cristallines qui apparaissent sont les faces (100) pour le type NaCl, (110) pour le type CsCl. Lorsque la solution se sursature de plus en plus, des formes dendritiques apparaissent. Pour les sels type NaCl les excroissances se produisent suivant [111], suivant [100] pour les sels type CsCl.

2° Pour une valeur encore supérieure de la sursaturation, bien déterminée pour chaque couple sel-solvant, des formes différentes prennent naissance; (111) dans le cas type NaCl, (100) pour le type CsCl. Au delà de ces sursaturations, on constate de nouveau un facies dentritique: les formes (111) du type NaCl présentant des excroissances suivant la direction [100].

Dans le tableau ci-dessous nous indiquons pour une température de 20° environ les valeurs de la concentration C de la solution aqueuse pour lesquelles il y a changement de facies (100) → (111) pour les sels type NaCl. (Les concentrations sont exprimées en grammes pour 100 g d'eau.)

Sels	Na F.	Na Cl.	K Cl.	K Br.	KI.	NH_4 I.
Concentration de saturation S	4,3	35,8	34,5	67,5	144,2	171,2
C	5,7	44,0	43,2	88,0	157,7	177,3
$\Delta = C - S$	1,4	8,2	8,7	10,5	13,5	6,1

Ces résultats sont figurés sur le graphique, où se trouvent portés en abscisses les concentrations en moles de sel pour 100 moles d'eau et en ordonnées le degré de sursaturation Δ/S.

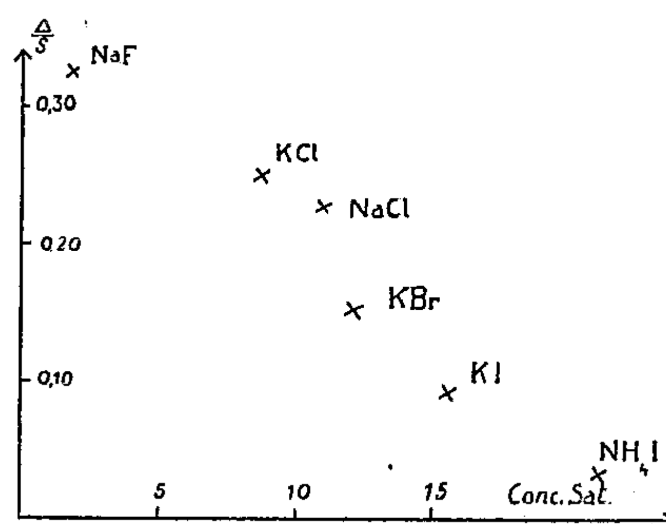
Des résultats analogues ont été obtenus avec le méthanol comme solvant. Les mesures de la série CsCl sont difficiles à exécuter avec une précision suffisante.

---

(2) *Revue d'Optique*, 31, 1952, n° 2, p. 65.

(3) S. Goldsztaub et R. Kern, *Acta Crystallographica* (sous presse).

On voit donc, que les changements des facies se produisent à un degré de sursaturation bien déterminé pour un sel et un solvant donné. Par contre, la sursaturation nécessaire pour que des germes se forment dépend, d'après Amsler ([4]), non seulement de la vitesse avec laquelle le système se sursature mais également de son histoire antérieure.



On peut essayer de rendre compte de ces faits par le mécanisme suivant : Nous supposerons que les faces du cristal soient solvatées par les molécules du solvant. Cette solvatation est d'autant plus forte que le champ de la face cristalline est lui-même plus intense. C'est ainsi que les plans réticulaires de densité élevée, (111) de NaCl et (100) de CsCl, contiennent alternativement des ions positifs et négatifs. Ils produisent donc un champ plus fort que les plans (100) de NaCl et (110) de CsCl qui contiennent à la fois des ions de signes contraires. Donc les dipôles du solvant seront plus fortement fixés aux premiers qu'aux seconds. Une sursaturation élevée correspond à une diminution de la concentration en solvant; elle peut produire une désolvatation des faces à champ faible. De ce fait, la vitesse de croissance des faces désolvatées est devenue plus élevée. Si cette augmentation de vitesse est suffisante il peut en résulter une inversion dans l'ordre des vitesses de croissance des faces. Or, on sait que les faces qui apparaissent ont les vitesses de croissance les plus faibles. C'est ce qui a lieu pour les faces (100) et (111) de NaCl et (110) et (100) de CsCl.

Les expériences faites sur NaCl et résumées dans le graphique ci-dessous montrent :

1° que le changement de facies (100) → (111) se produit à un degré de sursaturation d'autant plus élevé que la concentration de saturation en moles d'eau est elle-même plus élevée.

2° que cette sursaturation varie dans le même sens que les champs des faces cristallines des différents halogénures alcalins.

([4]) *Helv. Phys. Acta*, 15, 1942, p. 699.

Nous avons étudié d'autres espèces cristallines qui présentent une interaction avec le solvant. Elles sont également susceptibles de changer de facies par simple jeu de la sursaturation.

GÉOPHYSIQUE. — *Influence de l'éclipse solaire du 25 février 1952 sur la région ionosphérique E en Afrique Équatoriale.* Note (*) de M. **Stéphane Estrabaud**, présentée par M. Pierre Lejay.

Des sondages ionosphériques ont été effectués à Bangui (4°22′ N, 18°36′ E) lors de l'éclipse solaire du 25 février 1952. Les heures (T. U.) des quatre contacts sont les suivantes, pour un lieu d'observation situé à 125 km d'altitude :

1er à 7 h 1,9 m; 2e à 8 h 20,3 m; 3e à 8 h 21,5 m; 4e à 9 h 48,2 m.

L'angle zénithal solaire χ prenait des valeurs telles que $\cos\chi = 0,492$ à 7 h 0 m, 0,751 à 8 h 20 m, 0,925 à 9 h 45 m. Les sondages avaient lieu toutes les 10 mn jusqu'à 7 h 20 m, toutes les 5 mn à partir de 7 h 25 m.

1. L'allure des phénomènes est visible sur la figure 1, représentant la fréquence critique ordinaire de la plus élevée des stratifications de la région E que leur évolution diurne permette de distinguer de E_2 [1]. On remarquera que l'heure exacte à laquelle débutent les effets de l'éclipse, quoique un peu douteuse, est certainement comprise entre 5 et 20 mn *avant* le premier contact. Celui-ci n'est marqué par rien, mais les sondages, trop espacés, ne permettent pas d'en tirer de conclusion.

L'interprétation la plus raisonnable est d'admettre l'existence de deux régions solaires plus actives que le reste. L'une d'elle serait située dans la couronne, vers le bord Ouest, se projetant à l'extérieur du disque solaire, jusqu'à une distance de celui-ci de l'ordre de 5 à 6′, car son occultation débuterait vers 6 h 45 m et sa réapparition vers 8 h 5 m. L'autre zone active, dont l'occultation débuterait vers 8 h 10 m, serait vraisemblablement liée à la présence, au voisinage du bord Est, mais se projetant à l'intérieur du disque, d'un centre actif. On trouvera sur la figure 2 une représentation de l'activité coronale à la date du 25 février.

2. L'étude quantitative découle de la relation empirique, fournie par la médiane adoucie des matinées de contrôle, entre l'angle zénithal solaire et la densité électronique. Elle peut s'écrire $N^{1,6}\cos^{-1}\chi = \text{const.}$ et peut s'interpréter de trois façons différentes.

A. Ce serait une intégrale approchée de l'équation

$$\frac{dN}{dt} + \alpha N^2 = q_0 \cos\chi, \qquad \text{avec} \quad \alpha = 10^{-8}(\text{él, cm}^3,\ \text{s}).$$

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) R. Rivault, *Note Préliminaire L. N. R.*, n° 157.

Dans cette hypothèse, une analyse analogue à celle de Minnis ([2]) montrerait une augmentation brutale de la cause ionisante aussitôt après la totalité. La suggestion, faite par Minnis, de l'existence d'une région active au voisinage immédiat du bord Ouest ne cadre pas avec les données de Bangui, car il faudrait lui attribuer environ 50 % du rayonnement total et expliquer pourquoi son

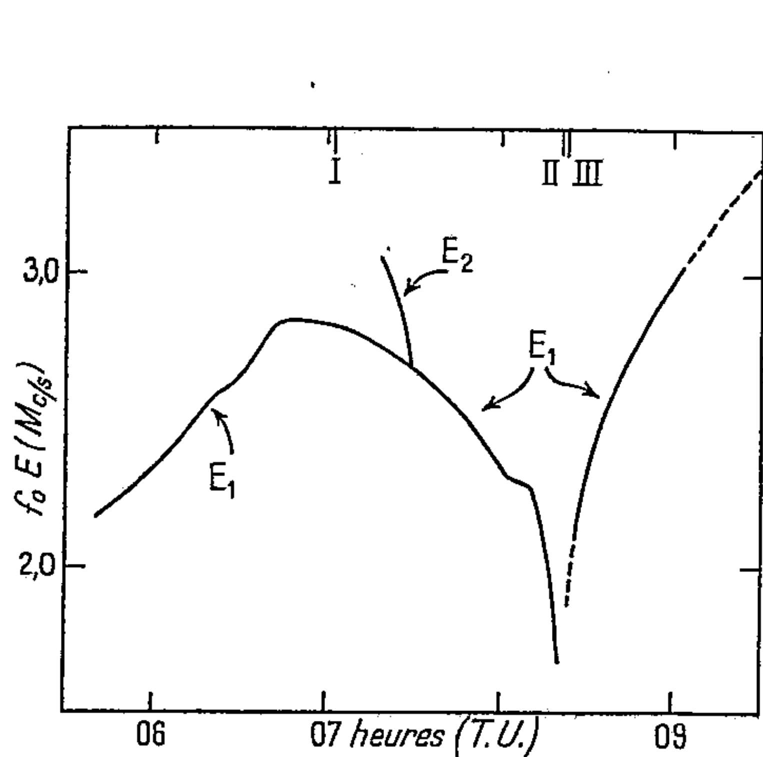


Fig. 1.

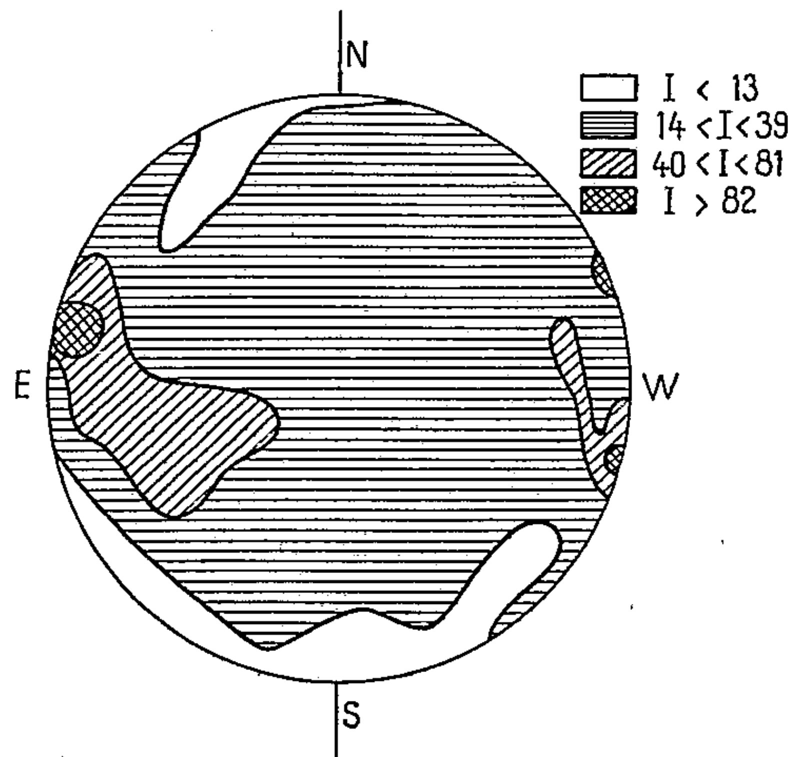


Fig. 2.

occultation, vers le moment du premier contact, passerait inaperçue. De même, si l'on admettait qu'il s'agit de la photodissociation d'ions négatifs accumulés durant la totalité, il faudrait expliquer pourquoi la zone coronale Ouest (15 à 20 % du rayonnement total dans cette hypothèse) qui est, à 8 h 25 m, dégagée depuis longtemps, pourrait être ionisante sans être dissociante. Aucune autre valeur de α n'est davantage satisfaisante.

B. $N^{1,6}\cos^{-1}\chi =$ const. s'expliquerait par une disparition des électrons par recombinaison dans un milieu où la hauteur d'échelle aurait un gradient vertical positif $dN/dz = 1/4$ ([3]), le coefficient α étant assez grand pour que dN/dt soit constamment négligeable devant αN^2. L'intensité de la radiation ionisante serait proportionnelle à $N^2\cos^{-1,25}\chi$ et la seule difficulté serait la valeur de la chute de densité électronique entre 6 h 40 m et 7 h 0 m, trop forte par rapport à la valeur résiduelle à 8 h 20 m.

C. $N^{1,6}$ ne serait qu'une approximation de $\alpha N^2 + \beta N$. Il y aurait donc à la fois recombinaison et rattachement, les coefficients étant là encore assez grands pour que dN/dt soit négligeable. Le rattachement serait limité principalement non par photo-dissociation mais par collision. Il pourrait, par exemple, exister plusieurs sortes d'ions négatifs, dont certaines seules (O^- et O_2^-) seraient photo-

([2]) *Nature*, 170, n° 4324, 1952, p. 453.
([3]) M. Nicolet, *Journ. of Atmosph. and Terrest. Physics*, 1, 1951, p. 14 à 59.

dissociables et joueraient un rôle dans les phénomènes du lever du Soleil. L'intensité ionisante serait proportionnelle à $N^{1,6}\cos^{-1}\chi$, et la difficulté soulevée par l'hypothèse B disparaîtrait, l'efficacité de la zone coronale Ouest pouvant être chiffrée à environ 10 % du total.

3. Il est intéressant de noter en outre que la fréquence critique de E_2 décroît brusquement au début de l'éclipse et qu'à partir de 7 h 30 m E_2 est occultée par E_1. Cette observation pose le problème de la région solaire responsable de E_2.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur un mode de calcul des anomalies isostatiques.* Note de M. **Henri de Cizancourt** présentée, par M. Pierre Lejay.

Une méthode de calcul des anomalies isostatiques, fondée sur l'équilibre des tensions verticales provoquées par les charges topographiques, dans l'hypothèse de la relaxation, et des poussées dues à la déformation du milieu sous-jacent, est présentée. Elle définit les masses compensatrices sans faire intervenir des coefficients arbitraires et permet d'étudier la nature physique des équilibres ou déséquilibres isostatiques.

Les modes de calcul habituels des anomalies isostatiques sont fondés sur des définitions des masses compensatrices, qui sont à considérer plutôt comme des artifices de calcul que comme représentatives d'une conception physique.

Au cours d'études sur l'interprétation de certaines anomalies de la pesanteur, dans l'hypothèse de la déformation plastique, il est apparu l'intérêt qu'il y aurait à disposer d'un mode de calcul des anomalies isostatiques cohérent avec l'hypothèse physique utilisée. Le mode de compensation envisagé dans la présente Note est défini comme celui qui équilibre en chaque point d'une surface de niveau (ou en chaque point d'un volume limité par deux surfaces de niveau) les contraintes développées par les charges topographiques, et dans l'hypothèse de la relaxation.

Considérons une charge P posée sur la surface d'un milieu composé de deux zones de densité différente séparées par une surface de niveau S. Elle développera un système de contraintes qui déformera la surface S provoquant ainsi une poussée, qui, lorsque l'équilibre sera établi, sera égale en chaque point à la contrainte verticale et cette condition définit entièrement la masse compensatrice. On sait par ailleurs que, dans l'hypothèse de la relaxation, les contraintes sont indépendantes des constantes physiques du milieu, de sorte que la forme de la masse compensatrice peut être calculée malgré l'incertitude des valeurs de certaines constantes.

Il n'est évidemment pas nécessaire de se placer dans l'hypothèse où le milieu se décompose en deux zones seulement et la même définition s'appliquera à un milieu composé de couches successives de densité croissante, le nombre de ces couches pouvant être aussi grand qu'on le désire.

Cette méthode de calcul présente avec celle développée par M. Vening-Meinesz d'évidentes analogies, mais aussi les deux différences suivantes :

1° le fait que la forme des compensations est indépendante des constantes physiques et est entièrement définie par l'équation d'équilibre élimine le paramètre arbitraire dit « degré de régionalité »;

2° la compensation n'est pas localisée à un certain niveau, mais peut être répartie à l'intérieur d'un volume jusqu'à une profondeur aussi grande que les conceptions de la tectonique profonde peuvent l'exiger. On évite ainsi les limitations que l'hypothèse d'Airy, et celle de Vening-Meinesz qui en dérive, imposent à la forme des compensations.

On peut donc dire que le mode de compensation isostatique envisagé par cette Note est à l'hypothèse de Pratt ce que celui de Vening-Meinesz est à l'hypothèse d'Airy.

On sait que, dans le cas simple d'une charge ponctuelle P, la contrainte verticale en un point de coordonnées (r, θ) par rapport à P et à la verticale passant par P, est, en appelant h la profondeur,

$$N_v = \frac{3P}{2\pi}\frac{1}{r^2}\cos^3\theta = \frac{3P}{2\pi}\frac{1}{h^2}\cos^5\theta,$$

de même, dans le cas d'une charge linéaire ρ par unité de longueur

$$N'_v = \frac{2\rho}{\pi}\frac{1}{h}\cos^4\theta.$$

On voit immédiatement que les puissances élevées de $\cos\theta$ ont pour effet de distribuer la masse compensatrice au voisinage de la verticale de la charge : 50 % de la compensation est comprise dans un cône de 37° environ d'ouverture.

La masse compensatrice étant ainsi définie, le calcul de la composante verticale de l'attraction qu'elle exerce en un point quelconque de la surface peut être effectué. Pour l'application de cette méthode à l'étude de longs profils gravimétriques à travers la Méditerranée, l'Afrique du Nord et le Sahara, le calcul a été conduit dans le cas des charges linéaires. On trouve alors, pour une compensation répartie suivant un plan à une profondeur h :

$$A = 4f\rho'\frac{d^2h + 12h^3}{2(d^2+4h^2)^2}$$

et pour une compensation répartie à l'intérieur d'un volume limité par deux plans h_0 et h_1 :

$$A = \frac{f\rho'}{4(h_1-h_0)}\left[3\log\frac{d^2+4h_1^2}{d^2+4h_0^2} - \frac{d^2+12h_1^2}{d^2+4h_1^2} + \frac{d^2+12h_0^2}{d^2+4h_0^2}\right],$$

f étant la constante de la gravitation, ρ' la masse de la charge par unité de longueur, d la distance de la charge au point où l'attraction est calculée.

L'application de cette méthode à une région de fortes anomalies isostatiques comme la Méditerranée occidentale et l'Afrique du Nord a permis de montrer

que, dans certaines zones, l'attraction ainsi calculée est très voisine de l'anomalie de Bouguer observée, tandis que dans d'autres elles diffèrent considérablement, montrant ainsi que dans le premier cas, les reliefs sont compensés suivant un mode compatible avec l'hypothèse qui a servi au calcul précédent, alors que dans le second cas, il faut envisager pour les masses profondes un mode de distribution entièrement différent.

Des conclusions concernant l'évolution tectonique peuvent être déduites de ces comparaisons, qui font l'objet d'un travail en cours.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium et du 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines sur la cicatrisation des cares chez le Pin maritime.* Note de MM. **Roger David** et **Willy Blieck**, présentée par M. Henri Devaux.

Lorsqu'une care est pratiquée dans le tronc d'un pin, un cal de cicatrisation se forme *à partir des bords* de l'entaille et au bout de plusieurs années finit par recouvrir toute la blessure. Grâce à l'application de dérivés de l'acide 2.4-D (2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium et 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines) en concentration convenable, nous avons pu obtenir la cicatrisation en une seule année par suite de la formation d'une prolifération cellulaire *sur toute la surface de la care.*

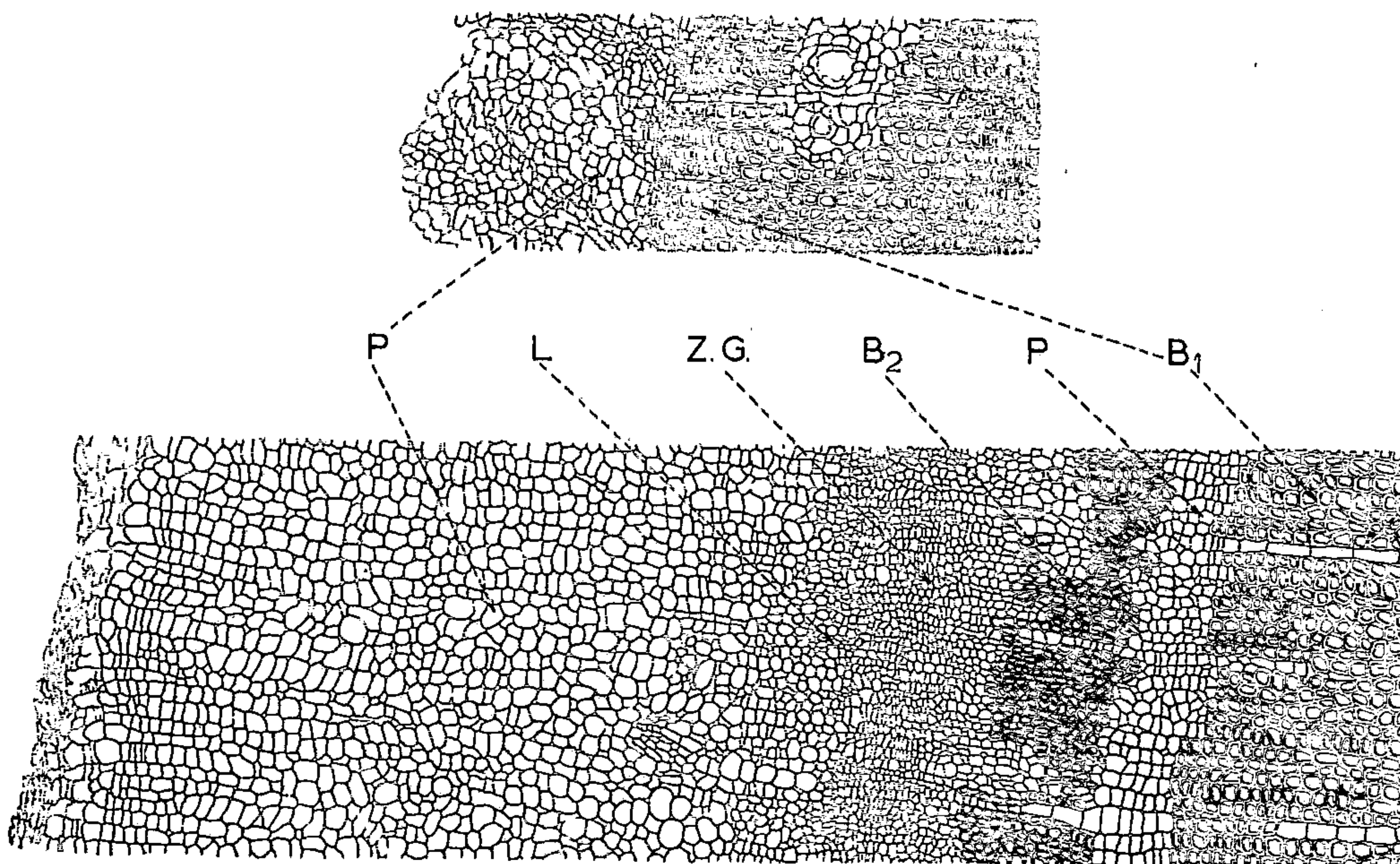
Nos cares ont été effectuées de la manière suivante : on enlève l'écorce, le liber et souvent même le cambium (« bark-chipping » américain) sur une largeur de 8 cm environ et une hauteur de 1,8 cm et l'on pulvérise sur la blessure la solution à expérimenter. Une nouvelle entaille est pratiquée de la même manière tous les dix jours, immédiatement au-dessus de la précédente. Une seule pulvérisation est effectuée sur chaque blessure tout de suite après sa réalisation.

Pour ces expériences, nous avons utilisé les dérivés de l'acide 2.4-D sous forme de solutions et d'émulsions huileuses. Ces dernières ont l'avantage de maintenir longtemps le produit actif à la surface des cares [1]. L'émulsion contenait 10 % d'huile minérale émulsionnable et 90 % d'eau distillée.

Diverses concentrations ont été expérimentées. Chacune a été essayée sur cinq arbres. Certaines de ces concentrations (5 et 15 g/l de 2.4-D d'alkylamines et 0,5, 1, 4, 5, 8 et 20 g/l de sel de sodium de 2.4-D) ont provoqué à la surface des cares l'apparition de mamelons parenchymateux qui se sont accrus progressivement et ont fini par recouvrir toute la blessure. Les autres concentrations (20, 30, 40, 50 g/l de 2.4-D d'alkylamines

[1] En utilisant les solutions aqueuses, la blessure est lavée plus ou moins rapidement par la pluie.

et 40 g de sel de sodium du 2.4-D) n'ont provoqué qu'une prolifération cellulaire plus irrégulière ne recouvrant que partiellement la care; la partie du bois demeurée stérile présente alors une teinte brunâtre. Nous n'avons pas remarqué de différence importante entre l'effet produit par les émulsions et les solutions.



Coupes pratiquées dans un cal de cicatrisation prélevé à la surface d'une care 20 jours (*en haut*) et 34 jours (*en bas*) après la pulvérisation d'une solution à 5 g/l de sel de sodium de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. — B_1 : bois préexistant; P : parenchyme néoformé initial; Z. G. : zone génératrice néoformée donnant du bois (B_2) et du liber (L).

Lorsque les premières protubérances apparaissent, elles ont un aspect blanchâtre; elles deviennent vertes au fur et à mesure qu'elles s'étendent, puis le cal ainsi formé prend une coloration plus ou moins brunâtre.

Dans le cas d'une cicatrisation rapide et totale, l'examen microscopique des tissus de ce cal de cicatrisation montre qu'il est formé tout d'abord par un parenchyme à peu près homogène constitué par des cellules plus ou moins arrondies, à membrane pectocellulosique, disposées en général sans ordre bien apparent et quelquefois en files radiales.

Au sein de ce cal homogène, une assise génératrice libéroligneuse s'organise parallèlement à la surface de la care et à une distance de trois à six cellules de cette dernière. Elle fonctionne alors en différenciant vers l'extérieur du liber (avec ses cellules tannifères caractéristiques) et vers l'intérieur du bois (trachéides, canaux sécréteurs et rayons médullaires). D'autre part, les cellules superficielles de ce cal primitif s'orientent en

files radiales. Elles contiennent alors dans leur grande vacuole centrale des composés catéchiques phloroglucíques.

En résumé, le 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines et le 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium pulvérisés à une concentration convenable à la surface des cares (type « bark-chipping » modifié) déterminent une prolifération cellulaire active provoquant la cicatrisation rapide des blessures. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par divers auteurs (Gautheret et Raoul, Longchamp et Pacheco) ([2]), ([3]) qui, en opérant avec des tissus en culture, ont reconnu que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique possède la propriété de stimuler la multiplication cellulaire.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la transformation du collenchyme en sclérenchyme chez certaines Ombellifères.* Note de M. **Albert Duchaigne**, présentée par M. Paul Becquerel.

Les collocytes du *Daucus carota* L. et de l'*Eryngium campestre* L. se transforment en sclérocytes au cours d'un double processus de lamellisation. Par croissance centrifuge, une membrane secondaire lignifiée se substitue à l'épaisse membrane pecto-cellulosique primaire; par croissance centripète l'apposition d'autres lamelles secondaires réduit peu à peu la cavité cellulaire.

En 1924, Went signale, pour la première fois, la transformation du collenchyme en sclérenchyme chez les Podostémonacées ([1]); en 1930, Étienne l'observe chez quelques Labiées des îles Canaries ([2]); Mullenders retrouve ce phénomène en 1947 dans le genre *Thunbergia* [Acanthacées ([3])]; Nobécourt et Mlle Papier, enfin, viennent de décrire la lignification du collenchyme dans le pétiole de Carotte ([4]). On ne connaît donc encore que peu d'exemples de sclérification des collenchymes et, à l'exception de la Carotte, il s'agit de plantes vivant sous des climats tropicaux ou subtropicaux.

Ayant déjà étudié l'ontogénie des collenchymes ([5]), notre attention devait naturellement se porter sur le problème de leur sclérification. C'est pourquoi nous avons entrepris de nouvelles recherches qui nous ont permis de retrouver un autre cas de ce curieux phénomène dans le pétiole

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 129.
([3]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1535.

([1]) F. Went, *Rec. Trav. bot. Neerl.*, 21, 1924, p. 513-520.
([2]) R. Étienne, *Thèse diplôme sup. Pharm.*, Paris, 1930, p. 67, 72, 76, 78, 81 et 126.
([3]) W. Mullenders, *La Cellule*, 51, 1947, p. 27 et 33.
([4]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1672.
([5]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1903.

de l'*Eryngium campestre* L. Il existe donc en France, c'est-à-dire sous un climat tempéré, deux Ombellifères, au moins, dont le collenchyme se transforme en sclérenchyme.

Nous pensons, en outre, qu'une telle transformation peut s'observer fréquemment chez des Ombellifères vivant sous d'autres climats. Lemesle a en effet décrit, en 1926, de nombreuses espèces dont les typiques faisceaux de collenchyme corticaux renferment des amas de fibres lignifiées ou sont même parfois entièrement remplacés par du sclérenchyme ([6]); il étudiait alors sur du matériel d'herbier au Muséum de Paris les caractères d'adaptation à la xérophilie des Ombellifères exotiques des régions sèches et chaudes. A notre avis, ces éléments lignifiés proviennent sans doute de collocytes préexistants bien que leur origine exacte n'ait pas encore été précisée, faute de matériel frais.

Comment le collenchyme se transforme-t-il en sclérenchyme ? Dans le *Daucus carota* L., Nobécourt et Mlle Papier ont observé une lignification atypique débutant par la couche interne de la membrane. Cette particularité se retrouve-t-elle chez l'*Eryngium campestre* L. ? Nous avons étudié l'évolution des collocytes dans le pétiole de ces deux plantes et nous y avons constaté le même processus de sclérification; il est toutefois plus complexe qu'on ne le croyait.

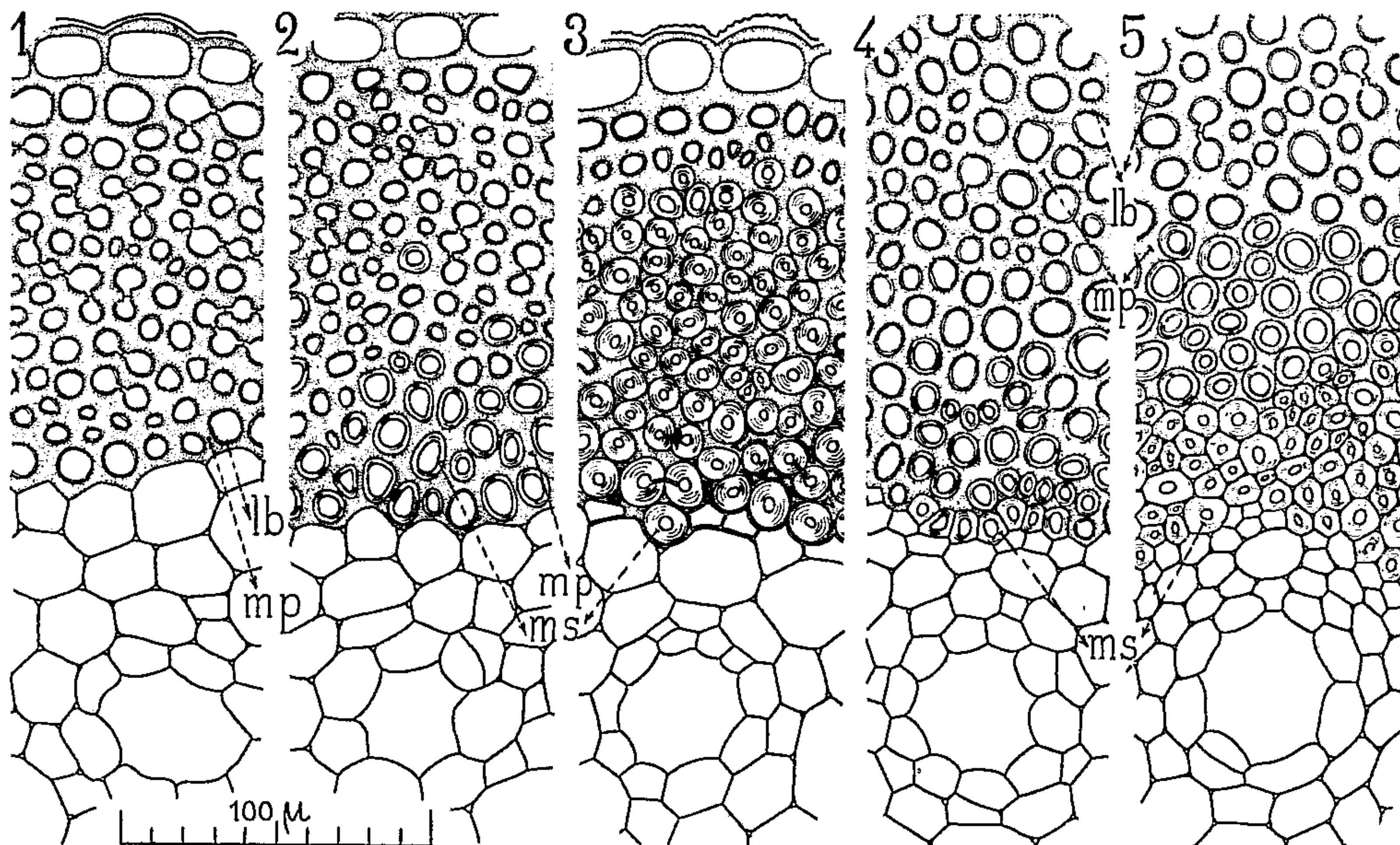
La sclérification des cordons de collenchyme débute par leur bord interne qui coiffe généralement un canal sécréteur puis se propage peu à peu en direction de l'épiderme; elle affecte finalement la presque totalité des cordons chez le *Daucus* (*fig.* 3) et seulement leur région interne chez l'*Eryngium* (*fig.* 5). C'est d'abord la lamelle bordante interne du collocyte qui s'hypertrophie en donnant une première couche secondaire riche en cellulose colorable par la benzoazurine; puis elle s'imprègne de lignine dont elle s'enrichit progressivement. De nouvelles lamelles lignifiées apparaissent ensuite autour de la première, concentriquement, en direction centrifuge. Il se forme ainsi une membrane secondaire nettement stratifiée qui se substitue à l'épaisse membrane primaire. Par suite de cette croissance centrifuge, la substance pectique, non stratifiée, disparaît peu à peu et il est facile de suivre cette métamorphose avec le rouge de ruthénium en s'adressant à des pétioles de plus en plus âgés (*fig.* 1 à 5). Les membranes secondaires des cellules voisines finissent par se rejoindre si la sclérification est complète, mais elles ne se confondent jamais comme les membranes primaires. Des lamelles moyennes très apparentes délimitent alors nettement les sclérocytes ainsi formés et un peu de ciment pectique subsiste dans les angles; ce dernier peut même se résorber en déterminant de minuscules méats.

D'autre part la croissance de cette membrane secondaire, d'abord centrifuge, devient également centripète. D'autres lamelles se déposent

---

([6]) *Ann. des Sc. nat., Bot.*, 10e série, 8, 1926, p. 27-135.

du côté de la cavité cellulaire et la lumière de celle-ci se réduit progressivement comme au cours de l'histogénèse typique des sclérenchymes. Il y a donc à la fois remplacement de la substance membranaire initiale en direction centrifuge et apposition à une paroi préexistante en direction centripète.



Transformation du collenchyme en sclérenchyme dans des pétioles de plus en plus âgés.
1, 2, 3, *Daucus carota*; 4, 5, *Eryngium campestre*; *mp*, membrane primaire; *lb*, lamelle bordante; *ms*, membrane secondaire lignifiée.

En conclusion, ces remaniements de la substance membranaire mettent en évidence l'extrême plasticité des épaisses parois pecto-cellulosiques et plaident en faveur de leur nature vivante. Un collocyte peut se transformer en sclérocyte au cours d'une véritable métamorphose de sa membrane primaire; mais la lignification semble mettre un terme à ses potentialités car on ne connaît aucun exemple de réversibilité d'une telle évolution.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les régions hétérochromatiques du noyau quiescent de* Cucurbita *et de* Phaseolus. *Action de l'acide folique*. Note de M. et Mme **Maurice Hocquette**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons nous-mêmes et avec nos élèves V. Prudhomme et S. Paul montré que l'axe hypocotylé de *Cucurbita* et de *Phaseolus* se présentait comme une région où les noyaux quiescents sont caractérisés par un

enrichissement, par rapport aux noyaux interphasiques des méristèmes, en substance chromatique. La richesse chromatique de ces noyaux varie avec la différenciation cellulaire, avec l'activité physiologique de la cellule; elle se manifeste par la formation de nucléoles et d'amas chromatiques surnuméraires liée, en partie au moins, au bourgeonnement nucléolaire. L'hyper-activité nucléolaire et l'accumulation d'acides nucléiques combinés est en rapport avec l'activité trophique des cellules.

Les granulations surnuméraires dont le nombre augmente considérablement au cours des diverses étapes de la régénération cellulaire après le jeûne glucidique offrent les mêmes caractères morphologiques et microchimiques que les chromocentres normaux et un certain nombre de techniques montrent l'existence dans toutes ces granulations d'acide desoxyribonucléique.

Morphologiquement, et venant corroborer des conclusions physiologiques, une hyper-activité de la synthèse protidique est ainsi mise en évidence, et microchimiquement, on constate que toutes les masses intranucléaires surnuméraires (à l'exclusion du ou des nucléoles) correspondent à une localisation d'acide desoxyribonucléique en relation avec la formation d'acide ribonucléique. Ces masses offrent donc le même aspect et la même composition chimique que les chromocentres.

Si les analyses biochimiques font apparaître une consommation rapide de l'acide ribonucléique pendant le jeûne, quels que soient les phénomènes de nutrition envisagés, anabolisme ou catabolisme, le taux de l'acide desoxyribonucléique se maintient avec une constance remarquable. Cet acide, sans se transformer, participe donc à la formation des granulations où se produit la synthèse de l'acide ribonucléique.

Les chromocentres normaux ne sont autre chose que les régions proximales persistantes des branches chromosomiques, régions situées de part et d'autre de la constriction médiane, de la zone d'insertion du chromosome au fuseau. Ce sont les régions hétérochromatiques des chromosomes. Toutes les masses intranucléaires surnuméraires (excl. nucléoles) sont des équivalents des zones hétérochromatiques et l'on sait que l'hétérochromatine forme des histones qui participent à la formation de ribonucléoprotéines.

Expérimentalement nous modifions le nombre des masses chromatiques qui, suivant les conditions physiologiques, peut descendre au-dessous du nombre normal d'euchromocentres, ou considérablement augmenter, et comme le taux d'acide desoxyribonucléique est constant, c'est la substance du type ribonucléique qui est lysée ou synthétisée, mais corrélativement l'acide desoxyribonucléique se concentre ou se disperse dans l'enchylème nucléaire; les deux phénomènes sont liés. Les granulations observées dans les noyaux quiescents et les chromocentres eux-mêmes apparaissent ainsi

comme des régions de synthèse protidique dont le nombre varie avec les conditions physiologiques.

Jacobson et Webb ont récemment étudié le comportement des ribonucléoprotéines au cours de la division de certaines cellules d'Oiseaux et de Mammifères en utilisant les colorants de May-Gründwald et de Giemsa et ils ont remarqué que dans les noyaux quiescents « les structures » se colorent en violet-rouge et les nucléoles en bleu. Des tests ont permis de rapporter la coloration violet-rouge à la présence de desoxyriboprotéines, la coloration bleue à celle de ribonucléoprotéines. Ces auteurs admettent qu'il est peu vraisemblable qu'il y ait adsorption de ribonucléoprotéine sur les chromosomes et qu'elle provienne en totalité des nucléoles; ils envisagent que les chromosomes effectuent la synthèse de cette substance. Ces conclusions viennent appuyer les nôtres encore renforcées par l'utilisation que nous avons faite du May-Gründwald et du Giemsa : les granulations intranucléaires passent au cours du jeûne d'une teinte bleuâtre à un rouge peu intense; en période de régénération elles sont colorées avec intensité en bleu-marine; le jeûne après 48 h de régénération abaisse fortement le ton qui devient bleu-pâle. Cette technique, comme celles que nous avions utilisées, rend donc apparents, d'une autre façon, les phénomènes que nous avons décrits.

Jacobson et Webb ont de plus étudié l'action de l'acide folique et de ses antagonistes sur la mitose. Sachant qu'il intervient dans la synthèse des nucléoprotéides et tout spécialement dans la phase terminale de la synthèse du noyau purique, nous l'avons utilisé de diverses façons dans nos expériences sur le noyau quiescent. Il n'a eu aucune action importante au cours du jeûne et après la régénération cellulaire. Mais, additionné à la solution de glucides déclenchant la régénération immédiatement après le jeûne, il a provoqué des phénomènes intéressants. En 24 h, les noyaux sont devenus volumineux et plus chargés, que dans les expériences sans acide folique, de très nombreuses granulations parfois volumineuses colorées en bleu-marine foncé par le May-Gründwald et le Giemsa.

Beaucoup de ces noyaux sont déformés, amœboïdes et l'on observe des amitoses. Les cellules binucléées ne sont pas rares; quelques cellules sont même trinucléées. Dans la cellule plurinucléée des différences de teinte sont parfois apparentes : certains noyaux sont, dans l'ensemble, ou plus bleus ou plus rouges que d'autres.

On est frappé de la ressemblance de ces noyaux amœboïdes à charge élevée en ribonucléoprotéines, qui se divisent par amitose, avec ceux des cellules cancéreuses.

L'élaboration hâtive et intense des protéines, l'élévation rapide du rapport nucléoplasmique (caractères bien connus des cellules cancéreuses) provoquent, au moment de la régénération, un état d'instabilité que l'acide

folique accentue jusqu'à déclencher une rupture d'équilibre qui mène à l'amitose.

Toutes ces observations et comparaisons apportent un faisceau de preuves qui confirment nos conclusions précédentes.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la variation nycthémérale de l'activité mitotique dans l'apex de* Vicia Faba *L.* Note de Mme **Arlette Lance**, présentée par M. Raoul Combes.

Des numérations de mitoses effectuées sur des superpositions de coupes transversales et longitudinales provenant de points végétatifs de *Vicia Faba* L., montrent que l'activité mitotique de l'apex passe par deux maximums au cours de la journée. L'un très accusé vers 9 h du matin, l'autre plus discret vers 21 h.

Afin de localiser la région organogène de l'apex de Fève [1], nous avons étudié systématiquement la répartition des mitoses dans le point végétatif. Nous avons profité de ce travail pour déterminer la variation journalière, périodique, de l'activité mitotique.

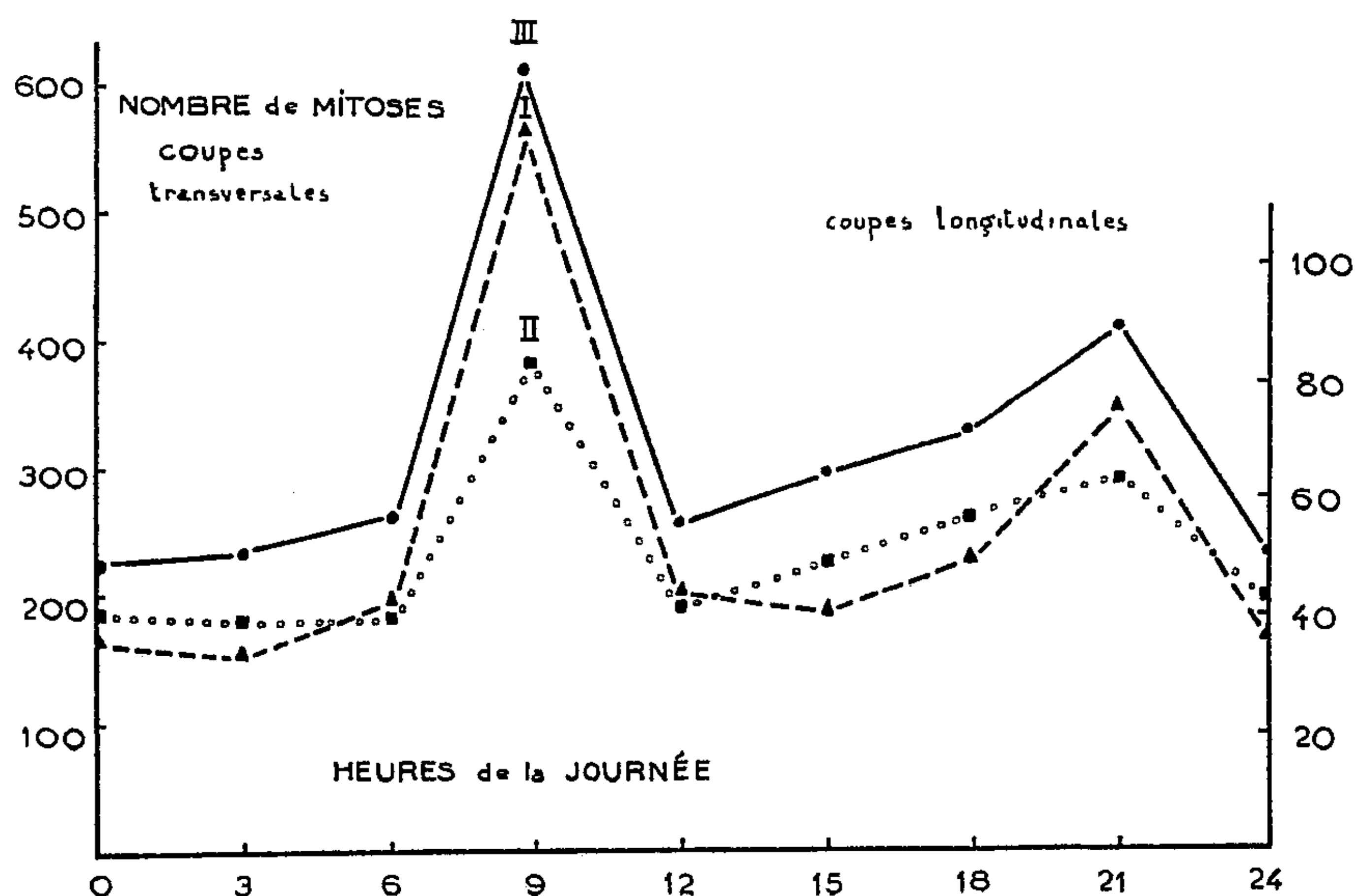
Les fixations ont eu lieu, en effet, à des dates différentes et à des heures déterminées de la journée (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 h) sur des plantes de stade végétatif identique : (10 cm), cultivées en serre (hiver) ou à l'extérieur (printemps). Pour chaque échantillon, nous avons relevé la totalité des mitoses contenues dans le même espace de l'apex, en superposant toutes les sections comprises dans cette région.

Les superpositions de coupes longitudinales ne comprenaient que les deux sections les plus axiales de chaque apex; les superpositions de coupes transversales intéressaient les trente premières sections d'un même point végétatif. Pour ne dénombrer que les mitoses de la seule région organogène, nous avons dû déterminer un volume arbitraire, mais identique pour tous les points végétatifs, à l'intérieur duquel nous comptions les divisions cellulaires, soit, après superposition, un rectangle de 300 μ de large sur 250 μ de haut, pour les coupes longitudinales; un carré de 300 μ de côté pour les coupes transversales.

Les résultats fournis par ces numérations sont traduits graphiquement par les courbes ci-après. Pour les apex prélevés en hiver ils montrent, tant sur les coupes transversales (courbe I) que sur les longitudinales (courbe II) que l'activité mitotique passe par un maximum très accusé vers 9 h du matin, le nombre des mitoses variant brusquement d'une valeur moyenne de l'ordre de 200 à celle de 558 sur les coupes transversales, pour retomber à la valeur du départ à 12 h. L'après-midi, l'activité mito-

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 510.

tique s'élève graduellement pour atteindre un nouveau maximum plus discret vers 21 h. Les valeurs obtenues sont très homogènes : les plus grands écarts : 600 et 504 mitoses, pour une moyenne de 558 (sur six échantillons prélevés à 9 h), sont respectivement égaux à 7,5 et 9 %. Si l'on tient compte du fait que chacune des six valeurs provient d'une expérience réalisée à une date différente, on doit admettre qu'elles sont remarquablement constantes. Cette homogénéité inespérée s'est retrouvée dans toutes nos numérations.



A la fin du printemps, un contrôle des résultats obtenus en hiver et en serre, fut effectué au moyen de superpositions de coupes transversales provenant de plantes cultivées en plein air. Les valeurs obtenues (courbe III) s'inscrivent parallèlement à celles de l'expérience précédente (courbe I), mais les nombres sont légèrement supérieurs.

De l'examen des trois courbes précédentes, il ressort donc que le rythme des divisions à l'intérieur de l'apex, passe par deux maximums. L'un très accentué à 9 h du matin, l'autre moins accusé vers 21 h. Il paraît ne pas y avoir de minimum étroit, mais plutôt deux paliers, l'un horizontal pour 0 h, 3 h, 6 h, l'autre en pente légère pour 12 h, 15 h, 18 h.

L'existence du premier maximum avait été déjà reconnue sur plusieurs exemples [Karsten ([2]), Stålfelt ([3])], mais nos recherches nous ont permis de noter une recrudescence d'activité vers 21 h, recrudescence moins accusée que celle du matin, mais tout aussi nette et constante. Elle remet

([2]) *Z. Bot.*, 7, 1915, p. 1-34; *Z. Bot.*, 9, 1918, p. 14.

([3]) *Erscheinungen. Kungl. sven. Acad. Hardl.*, 62, 1921-1922, p. 36-48.

en question le rôle des conditions nocturnes dans l'interprétation des causes du maximum matinal.

Ce fonctionnement rythmique si évident chez *Vicia faba* reste donc à expliquer. Son déterminisme et ses conséquences seraient l'objet d'une étude physiologique appropriée. Insistons en terminant sur un trait qui nous semble remarquable : l'apex de *Vicia faba* montre deux « poussées » mitotiques plutôt que des alternances d'aspect sinusoïdal, c'est-à-dire deux maximums *étroits* dans le temps, séparés par de larges paliers.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Comportement des hybrides interspécifiques entre* Orysa sativa *L.* et O. Glaberrima *Steud.* Note de M. **Maurice Peltier**, présentée par M. Raoul Combes.

Des croisements entre divers types appartenant au prole *indica et japonica* de l'espèce *O. sativa* L. et deux variétés du riz africain *O. glaberrima* Steud. ont produit des hybrides très hautement stériles et confirment l'origine polyphylétique du genre *Oryza*.

Deux variétés, *Balaoulé* et *Sianiqué*, de l'espèce africaine de riz cultivée dans quelques régions de l'Afrique Occidentale Française, *Oryza glaberrima* Steud, ont été croisées avec des formes représentant les deux principaux groupes classiquement reconnus au sein de la sous-espèce *communis Gustch.* de l'espèce linnéenne *O. sativa.*

Sur huit croisements tentés en utilisant alternativement les deux espèces comme géniteurs mâles et femelles, six ont donné 28 graines sur 117 épillets castrés et pollinisés. Un examen des caryopses récoltés a montré que deux d'entre eux ne possédaient qu'un embryon rudimentaire et ils n'ont donné naissance à aucune plante. Les autres ont germé normalement, mais cinq pieds sont morts avant d'atteindre le stade de l'épiaison. Les 21 plantes vivantes à la floraison se sont révélées hybrides.

La dominance des caractères spécifiques parentaux chez ces individus de première génération paraît s'établir comme il suit : la pilosité des glumemmes d'*O. sativa* et le port dressé de la panicule d'*O. glaberrima* sont dominants sur l'absence de pilosité et la panicule retombante; la ligule est de taille intermédiaire entre celle d'*O. glaberrima*, courte, ne dépassant jamais 6 mm et celle des différentes variétés d'*O. sativa* utilisées, longue de plus de 15 mm.

Le cycle végétatif s'est montré jusqu'ici assez anormal. Suivant les croisements, la floraison des hybrides a débuté de 72 à 84 jours après le semis, de façon nettement plus précoce que chez les différents géniteurs, et elle se poursuit encore après 315 jours de végétation. Chaque plante a produit au minimum 70 talles, et de nouvelles se reforment continuelle-

ment à la base. Sur chaque talle, tous les nœuds à l'exception de celui qui porte la panicule terminale sont fertiles et produisent des inflorescences inégalement développées, les plus faibles se trouvant naturellement vers le sommet de la talle.

Un essai de multiplication végétative par éclat de touffe à partir d'un pied de chaque croisement a été fait après 200 jours de végétation. Les plantes qui en sont issues montrent une grande vigueur.

Bien que le nombre d'épillets formés ait été considérable, les hybrides sont restés totalement stériles pendant plus de neuf mois. Depuis, de très rares graines ont été obtenues de trois des croisements, le pourcentage de fécondation restant inférieur à 1 °/₀₀. La cause de cette stérilité semble complexe. Les premières observations cytologiques faites pendant la période de stérilité complète sur les anthères au stade de la méiose montraient une dégénérescence précoce d'un nombre important de cellules-mères des grains de pollen, et, pour celles qui subsistaient, des anomalies au cours de la méiose. On notait la coexistence de bivalents et de monovalents en diacinèse, suivie de la formation de grains de pollen anormaux dus à une répartition inéquationnelle des chromosomes au cours de l'anaphase. De nouvelles observations effectuées après la formation de quelques caryopses ont mis en évidence les mêmes anomalies méiotiques; les phénomènes de dégénérescence précoces des cellules-mères semblent moins nombreux.

La stérilité très élevée de ces hybrides interspécifiques et l'existence de monovalents au cours de la méiose semblent confirmer la théorie de l'origine polyphylétique du genre *Oryza* et permettent de penser que l'espèce *O. glaberrima Steud.* possède un génome qualitativement différent de celui d'*O. sativa L.*

BOTANIQUE. — *Évolution de la phyllotaxie et de la taille du point végétatif de* Cupressus macrocarpa *Hartw. pendant les trois premières années de son développement.* Note de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Raoul Combes.

1. *Évolution de la phyllotaxie.* — Pendant la première année du développement de *C. macrocarpa*, la tige principale porte, selon les individus, des verticilles de 3, 4, 5 ou 6 feuilles.

La duplicature des centres générateurs de feuilles, au niveau du second verticille postcotylédonaire ([1]), n'est généralement réalisée que pour les plantules pourvues de 3 cotylédons, qui montrent souvent des verticilles

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 171.

de 6 feuilles. Mais l'on n'observe pas de verticille de 8, 10 ou 12 feuilles chez les plantules comptant 4, 5 ou 6 cotylédons. Il semble donc exister dans le point végétatif une limite à la duplicature des centres générateurs de feuilles.

Les rameaux latéraux, formés pendant cette première année de développement, portent souvent des verticilles de 3 feuilles et rarement de 4 feuilles.

Au début, généralement, des seconde et troisième années du développement, on assiste à une diminution du nombre de feuilles par verticille, ceci pour la tige principale comme pour ses ramifications. Aussi à la fin de la troisième année, certains plants présentent des tiges principales portant déjà des verticilles de 2 feuilles. Quant aux rameaux et aux ramilles, la verticillation par deux est, pour eux, le cas général.

Ainsi l'évolution phyllotaxique de *C. macrocarpa*, pendant les premières années de son développement, est caractérisée par une *diminution du nombre des centres générateurs de feuilles* portés par le point végétatif des tiges, cette évolution s'effectuant plus lentement pour la tige principale que pour les ramifications.

2. *Évolution du point végétatif.* — Pendant la première année du développement, le point végétatif de la tige principale a une base large (diamètre 215 à 180 μ); l'anneau initial ceinture une moelle relativement très développée. *Cette taille est la même quel que soit le nombre des feuilles formées à chaque verticille.*

Les rameaux de second ordre ont, pour certains, un point végétatif dont la taille est comparable à celle du point végétatif de la tige principale, pour d'autres un point végétatif de taille réduite (diamètre : 105 à 85 μ) et ceci quel que soit le nombre de feuilles formées à chaque verticille.

Pendant les seconde et troisième années, on assiste à une réduction de la taille des points végétatifs, les points végétatifs de petite taille devenant les plus nombreux. Néanmoins la tige principale conserve généralement un point végétatif de grande taille, manifestant, tout comme pour l'évolution phyllotaxique, un certain retard par rapport à l'évolution des points végétatifs des rameaux latéraux.

3. *Conclusions.* — De l'étude simultanée, des variations phyllotaxiques d'une part, et de l'évolution de la taille des points végétatifs d'autre part, on peut tirer les conclusions suivantes :

a. Il y a *indépendance* des deux phénomènes.

1° On observe, sur des tiges ayant des points végétatifs de même dimension, des verticilles de 6, 5, 4 ou 3 feuilles :

2° La diminution de taille des points végétatifs n'entraîne pas obligatoirement une diminution du nombre des feuilles par verticille. On peut observer des points végétatifs de taille réduite portant un nombre de

feuilles par verticille (4 par exemple), supérieur à celui (3 feuilles par exemple) d'un point végétatif de grande taille;

3° Inversement, la diminution du nombre des feuilles par verticille n'est pas obligatoirement accompagnée d'une diminution de la taille du point végétatif.

b. Néanmoins la taille du point végétatif peut devenir un *facteur limitant* pour les variations phyllotaxiques.

La duplicature des centres générateurs au niveau du second verticille postcotylédonaire, si caractéristique des plantules de Cupressinées, se trouve chez *C. macrocarpa*, limitée par la taille du point végétatif. En effet, l'examen des coupes de point végétatif, pratiquées à ce niveau, montre que l'anneau initial est totalement utilisé pour la formation simultanée de 6 feuilles.

On peut d'ailleurs être informé de la réalité de la tendance à la duplicature : elle se manifeste chez des plantules à 4, 5 et 6 cotylédons, par la présence de feuilles doubles que le manque de place, sans doute, a empêchées de s'individualiser.

c. Mais lorsque des feuilles verticillées par deux (terme de l'évolution phyllotaxique) sont portées par un point végétatif demeuré de grande taille (stade primitif de l'évolution du point végétatif), on observe que les primordiums foliaires sont anormalement larges et correspondent à des feuilles doubles. Celles-ci peuvent être très nombreuses sur un même rameau sans qu'un verticille de 3 ou 4 feuilles distinctes apparaisse; le rameau conserve donc deux centres générateurs de feuilles seulement. Pourtant la grande taille persistante du point végétatif imposerait la réalisation de plus de deux centres générateurs de feuilles.

Ainsi se trouve confirmée l'indépendance des caractères phyllotaxiques et des caractères dimensionnels du point végétatif.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle des corps jaunes au cours de la gestation chez le Lézard vivipare*, Zootoca vivipara. Note (*) de M. **Maurice Panigel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux sur le rôle des formations lutéiniques au cours de la gestation de Reptiles vivipares ont souvent mené à des conclusions contradictoires. Nous exposons ici le résultat de recherches qui ont porté sur près de 200 Lézards femelles (*Zootoca vivipara*), à tous les stades de la gestation.

Une série d'ovariectomies bilatérales, effectuée en 1951, a montré que la survie de l'embryon peut être compatible avec une ovariectomie relativement précoce. Le développement embryonnaire se poursuit *in utero*,

(*) Séance du 16 février 1953.

après une ovariectomie bilatérale au cours de la deuxième moitié de la gestation. Les conditions d'élevage en captivité rendaient cependant les avortements, suivis de résorption intra-utérine des œufs, assez fréquents chez les femelles gardées comme témoins et, à plus forte raison, chez des femelles affaiblies par une opération.

Une deuxième série d'opérations (ovariectomies uni- et bilatérales, délutéinisations par cautérisation des corps jaunes, implants intra-abdominaux de progestérone purissime Roussel) a été entreprise en 1952, avec des méthodes opératoires et des conditions de captivité meilleures : mortalité et morbidité post-opératoires exceptionnelles; aucune femelle témoin non opérée ou ovariectomisée d'un seul côté ne montrant d'avortement ou de parturition anormale. Le stade atteint par la gestation (au début, surtout) est précisé soit par examen histologique des corps jaunes, soit en prélevant une ou plusieurs chambres incubatrices lors de l'opération.

La plupart des ovulations s'effectuèrent au cours de la troisième semaine de mai; les parturitions au début de juillet. La durée de la gestation est donc proche de sept semaines, légèrement plus courte à Paris en captivité que dans l'habitat naturel (Besse-en-Chandesse, 1000 m d'altitude, Puy-de-Dôme).

1. *Effet de l'ovariectomie bilatérale ou de la délutéinisation sur le développement embryonnaire* in utero. — 1° Le développement se poursuit dans tous les cas, même après ovariectomie bilatérale effectuée au tout début de la gestation (blastodermes aux premiers stades et corps jaunes au début). Chez quatre femelles, le développement s'est même poursuivi jusqu'au terme, mais du fait des anomalies de la parturition, il n'y eut mise-bas que de mort-nés.

2° Au milieu de la gestation (trois premières semaines de juin), ovariectomies bilatérales et délutéinisations n'ont pas arrêté le développement embryonnaire *in utero*, qui s'est, le plus souvent, poursuivi jusqu'au terme, aboutissant, dans un cas, à la mise-bas de nouveau-nés vivants.

3° A la fin de la gestation (fin juin-début juillet), tant ovariectomies que délutéinisations n'ont eu d'influence notable sur le développement fœtal.

2. *Effet des ovariectomies, délutéinisations et implants de progestérone sur le phénomène de parturition.* — 1° Comme nous l'avons constaté, la durée de la gestation dépend, chez *Z. vivipara*, dans une certaine mesure, des conditions extérieures (climatiques ou autres). Mais, dans tous les cas, la parturition des femelles normales ou ovariectomisées d'un seul côté a toujours amené l'expulsion de la totalité des œufs, suivie de l'éclosion, *dans la journée*, des nouveau-nés hors de la membrane coquillière. Chez les femelles ovariectomisées bilatéralement ou délutéinisées, nous avons, par contre, observé de nombreuses anomalies dans la parturition : partu-

ritions *prématurées* (amenant l'expulsion de fœtus vivants, avant-terme, ne se libérant pas dans les 48 h de leurs membranes ovulaires); parturitions « *retardées* » (s'effectuant plus d'une semaine après la dernière parturition normale et amenant la mise-bas de mort-nés ayant dépassé le terme); et surtout parturitions « *dissociées* », qui s'étalent sur plusieurs semaines et sont fréquemment suivies de rétentions ovulaires.

2° Les implants de progestérone (3 à 5 mg), vers la fin de la gestation, n'ont pas empêché le déroulement normal des parturitions. On observe toutefois un certain nombre de rétentions ovulaires après terme. Ces implants, effectués chez des femelles préalablement ovariectomisées (bilatéralement), sont suivis d'un retard marqué de la parturition et d'un fort pourcentage de rétentions ovulaires.

Conclusions. — La destruction des corps jaunes, pratiquée même au tout début de la gestation chez *Z. vivipara* n'arrête pas le développement embryonnaire et n'empêche pas la survie de l'embryon.

Tout en réservant le rôle du facteur hypophysaire encore à élucider, il est possible de suggérer l'importance des sécrétions ovariennes dans le déterminisme de la parturition chez les Reptiles. Ceci semble avoir, chez *Z. vivipara*, un intérêt particulier, les formations placentaires y étant des plus rudimentaires, tandis que les corps jaunes persistent jusqu'à la fin de la gestation.

GÉNÉTIQUE. — *Une anomalie héréditaire de l'ovaire conduisant à la stérilité.* Note de M. **Robert Linder**, transmise par M. Louis Blaringhem.

Chez *Oenothera missouriensis* Sims., une anomalie dont la transmission est monofactorielle, s'exprime chez les Homozygotes récessifs par le phénotype suivant : un buissonnement intense, des fleurs à ovaire aberrant avec fleur surnuméraire entre les placentas, l'absence totale de développement de fruits. La polyploïdie accentue le caractère en ce qui concerne la différenciation du bourgeon floral surnuméraire.

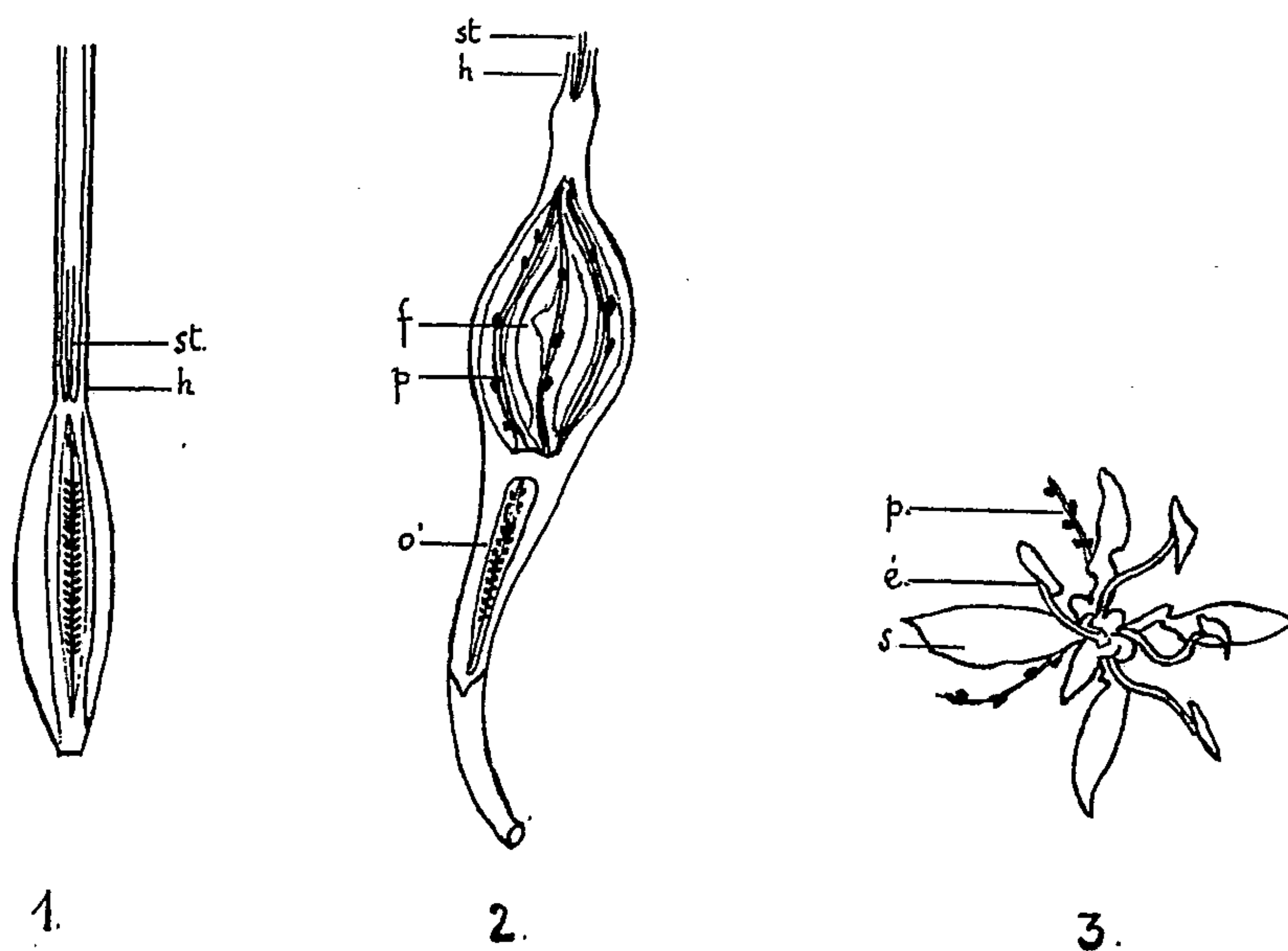
Au cours de l'étude du conditionnement génétique de l'Incompatibilité dans *Oenothera missouriensis* Sims., certaines populations en culture ont montré des plantes d'un type aberrant par leur morphologie qui les signale à première vue et par leur stérilité totale.

La plante entière a un port curieux, très buissonnant à ramifications plus nombreuses; il en résulte un feuillage plus dense et un nombre de fleurs plus important que dans le type normal. Malgré cette abondante floraison, aucune capsule ne se forme et aucune graine n'a pu être récoltée durant deux saisons consécutives.

La fleur en place présente un aspect particulier. Elle est portée par un pédoncule long, recourbé, alors que la fleur normale est presque sessile. De plus, l'ovaire est anormalement gonflé. Les pièces du périanthe et les

étamines sont normalement constituées. La particularité la plus remarquable est la longueur des lobes stigmatiques.

La dissection de l'ovaire révèle la présence d'une fleur surnuméraire entre les placentas. Cette fleur ne dépasse jamais le stade de bouton enfermé entre les colonnes placentaires écartées. Le développement de ce bouton floral se termine avec la chute de l'ovaire après la fanaison du périanthe de la fleur. Le stade atteint est d'ailleurs variable. Le maximum de déve-



1. Coupe longitudinale de la fleur normale dans la région de l'ovaire. — *h* : hypanthium; *st* : style.

2. Ovaire de fleur aberrante. — *p* : placenta écarté avec ovules; *f* : fleur surnuméraire; *o'* : ovaire de la fleur surnuméraire situé dans le pédoncule.

3. Dissection de la fleur surnuméraire. — *é* : étamine; *s* : sépale; (*p* : placenta avec ovules).

loppement correspond à la présence de quatre sépales, quatre étamines dont les anthères renferment du pollen d'aspect normal, un ovaire avec ovules qu'on retrouve à l'intérieur du pédoncule. La différenciation de ces pièces peut être moins poussée; pour certaines fleurs, on n'observe qu'un bourgeon indifférencié entre les placentas. Il est particulièrement intéressant de remarquer que l'anomalie ne se limite pas à la présence d'une seule fleur surnuméraire. Dans les cas où elle est à son maximum, l'ovaire de la fleur surnuméraire présente lui-même un bourgeon entre les placentas. Ce caractère étrange de morphogénèse aberrante correspond à un phénotype de toute la plante, qui se maintient d'une saison à l'autre.

Les plantes ont été observées pour la première fois en 1951 au nombre de 14 dans une population de 47 individus issus de croisement entre deux plantes à fleurs normales. La proportion, voisine du quart théorique, suggère que l'anomalie est monofactorielle et récessive. Les observations

faites dans d'autres familles appuient cette hypothèse. Au total, 134 plantes anormales ont été trouvées en 1951 et 1952 dans les 28 familles issues de parents normaux pour une population globale de 494 plantes. Dans chacune des familles, l'écart aux proportions théoriques est non significatif.

Des croisements-test de retour ont été effectués en fécondant les plantes parentes normales par du pollen de plantes à ovaires aberrants. Sur un total de 28 plantes réparties dans quatre familles, 13 plantes à ovaires aberrants ont été dénombrées. Ces résultats confirment que l'anomalie est due à un facteur récessif « ♀ *ab* ».

Par action de la colchicine il a été possible d'obtenir des polyploïdes appartenant à tous les types à l'étude, en particulier deux plantes tétraploïdes à ovaires aberrants. L'anomalie héréditaire des ovaires y est plus développée que dans tous les types diploïdes initiaux. La fleur surnuméraire est plus complète. Les pétales sont souvent visibles, le style peut exister et présenter quatre lobes stigmatiques. Ainsi la polyploïdie a des effets frappants : l'anomalie est plus poussée quant à la différenciation des pièces florales, le phénotype est plus apparent, le caractère est moins variable pour l'ensemble des fleurs d'une même plante.

Voilà une propriété héréditaire curieuse qui s'est manifestée dans la morphologie des plantes, l'organogénèse des fleurs, et dans la biologie par la stérilité. Il y a là une action d'un gène pléïotrope qui pourrait être défini soit comme gène pour le buissonnement, soit comme gène pour la formation de fleur surnuméraire, soit comme gène pour l'allongement des stigmates, soit encore comme gène pour la stérilité femelle. Que l'agent initial soit un facteur unique ou un groupe de facteurs étroitement liés, le retentissement de cette action héréditaire est si profond dans la vie de la plante qu'il s'impose de porter désormais l'attention sur les mécanismes physiologiques impliqués dans cette activité factorielle.

ZOOLOGIE. — *Sur une nouvelle classification des Démosponges.*

Note (*) de M. **Claude Lévi**, présentée par M. Louis Fage.

Depuis celles de Vosmaer et Lendenfeld, les nombreuses classifications des Démosponges, proposées jusqu'à ce jour, comprennent sensiblement les mêmes ordres dont seuls les relations réciproques et le groupement diffèrent profondément. On admet généralement que les Démosponges primitives sont les Tétractinellides à spicule tetraxone et que l'évolution s'est faite par réduction de ce spicule tétraxone en monaxone caractéristique des Monaxonides. Du groupe des Monaxonides seraient issues les éponges cornées sans spicules. C'est ce qu'énonce encore Brien (1943) après Schulze, Sollas, Minchin, Hentschel. Cependant, Schmidt et Lendenfeld (1884) pensent que les éponges cornées sont plus

(*) Séance du 16 février 1953.

primitives que les siliceuses et Dendy (1921) propose deux lignes évolutives distinctes divergeant à partir des Carnosa.

En réalité, tous les systèmes établis se heurtent à trois principales difficultés systématiques d'inégale valeur : ce sont les Dendrocératides, éponges cornées à squelette non réticulé, les Myxospongides sans squelette et les Halichondrides, siliceuses à spiculation simple.

Les Dendrodératides ont été isolées à l'état d'ordre ou réunies aux Dictyocératides pour former les Keratosa. On en a peu à peu rapproché les *Halisarca*, éponges sans squelette, à affinités douteuses, dont on savait seulement qu'elles étaient relativement primitives et qui, longtemps associées aux *Oscarella*, constituaient la classe des Myxospongides définie par des caractères négatifs. Les Halichondrides ont toujours constitué un groupe refuge pour toutes les éponges à spiculation simple composée d'oxes et de styles, à microsclères rares ou absents. On y trouve des éponges dressées ou cyathiformes, comme *Axinella* ou *Phakellia*, ou massives, telles *Hymeniacidon* et *Halichondria*. Mais, de nombreuses Halichondrides s'apparentent à tel point à certaines Épipolasides qu'elles ont été transférées, sous le nom d'*Axinellidæ*, d'un ordre à l'autre sans qu'aucune certitude ait été apportée sur leurs affinités véritables. Cela tient essentiellement à l'homogénéité de leur spiculation, mais il est probable que les spicules siliceux présentent une convergence de forme et qu'il existe au moins deux types d'oxes et de styles. Il est beaucoup plus raisonnable de penser, comme l'ont d'ailleurs fait Sollas et Topsent, que les Axinellides et familles annexes se rapprochent des Tétraxonides.

L'hétérogénéité des Myxospongides et des Halichondrides entre autres raisons, nous conduit à isoler deux groupes d'éponges qui correspondent aux Spiculispongiés et Cornacuspongiés de Vosmaer, exception faite pour les *Axinellidæ* et familles voisines qui rentrent dans les Spiculispongiés.

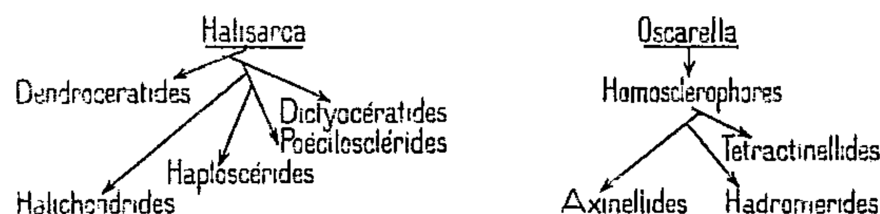
Indépendamment de toute systématique spiculaire, l'embryologie nous conduit au même résultat. Nous savons maintenant (Lévi, 1951) que le genre *Halisarca* est le plus primitif des genres à larve parenchymula et qu'il s'apparente étroitement aux Dendrocératides plus évolués. On est donc conduit à admettre pour les Démosponges une double origine : l'une voisine du genre *Halisarca*, l'autre classique, du genre *Oscarella* et à les diviser, en conséquence, en deux groupes importants.

À partir du genre *Halisarca*, plusieurs tendances se manifestent au sein du premier groupe que représentent les ordres des Dendrocératides, Dictyocératides, Haplosclérides, Pœciloscérides et Halichondrides. Des renseignements nombreux histologiques et embryologiques montrent amplement leurs relations réciproques. Des Halisarcidés aux Spongillidés qui sont les familles extrêmes de ce groupe, la larve parenchymula et la viviparité sont de règle.

Le deuxième groupe réunit des éponges ayant évolué en directions variées à partir d'une souche voisine des *Oscarella* et Homosclérophores à larve amphiblastula. Ce sont les Tétractinellides à sexualité encore inconnue, malgré des observations continues portant sur plusieurs années, les Hadromérides et Axinellides (*Raspailidæ* comprises), généralement ovipares et dont la larve est à peine connue; enfin, deux ordres à démembrer : les Épipolasides et les Lithistides, qui réunissent des éponges apparentées aux ordres précédents (certaines Lithistides appartenant même à l'autre groupe).

Ainsi, la nouvelle classification des Démosponges, tout en conservant presqu'intacts les grands ordres établis, se singularise par sa double origine qui rend plus cohérentes les données systématiques et embryologiques et diffère fondamentalement à cet égard de toutes les précédentes. Elle présente un double avantage : celui d'écarter la théorie générale de réduction du spicule tétraxone en spicule monaxone (ce qui a pu se produire dans des cas rares et limités, mais Sollas admettait déjà l'évolution inverse). Ensuite, elle donne aux éponges cornées une position initiale qui, d'un côté, permet de comprendre l'existence de réseaux de spongine et la présence de fibres cornées dans les familles les plus diverses d'éponges siliceuses et, d'autre part, écarte le fait que des éponges siliceuses à larves si variées aient pu évoluer indépendamment en éponges cornées à larves si homogènes.

Il est possible de schématiser de la façon suivante la classification proposée :



Les Démosponges peuvent ainsi être classées en deux sous-classes que nous nommerons : *Céractinomorphes* (groupe *Halisarca*) et *Tétractinomorphes* (groupe *Oscarella*).

BIOLOGIE. — *Cultures pures* d'Hydatina senta : *premiers résultats*. Note (*) de Mme **Madeleine Bazire**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Me proposant d'étudier le déterminisme de la sexualité chez les Rotifères et plus spécialement chez *Hydatina senta*, j'ai dû rechercher des conditions de culture rigoureusement définies et le plus possible constantes. Elles sont réalisées dans les cultures pures mixtes du Rotifère et du Protiste lui

(*) Séance du 16 février 1953.

servant de nourriture à l'exclusion de tout autre organisme, même bactérien.

Deux espèces de Flagellés ont été jusqu'à présent utilisées comme nourriture : *Euglena gracilis*, *Polytomella coeca*. Elles sont cultivées sur un milieu synthétique (sels minéraux, peptone, facteurs de croissance et, pour *Polytomella*, source carbonée indépendante) réparti à raison de 30 cm^3 par tube, en tubes à essais de 25 mm de diamètre, stérilisés avant l'ensemencement.

La jeune femelle d'Hydatine ou l'œuf immédiat femelle renfermant un embryon mobile sont introduits dans la culture nourricière au moment du développement maximum de cette dernière. Il se situe au vingtième jour à partir de l'ensemencement pour l'Euglène, au troisième pour la Polytomelle. Toutes les manipulations sont faites selon les méthodes de la bactériologie; l'aseptie des cultures avant et après l'introduction de l'Hydatine est vérifiée périodiquement par ensemencement sur gélose nutritive, gélose de Sabouraud, gélose Veillon en culot, bouillon Martin.

Afin que soit assurée la continuité des lignées parthénogénétiques d'un tube à l'autre, chaque culture est repiquée dès l'apparition des mâles, avant toute production d'œufs durables. Ces derniers peuvent éclore spontanément au bout d'un temps plus ou moins long, donnant des femelles morphologiquement indiscernables des femelles issues de lignées amictiques.

Cinq souches d'Hydatines récoltées dans des régions différentes sont entretenues soit sur Euglènes, soit sur Polytomelles, soit sur un mélange des deux (la Polytomelle qui se multiplie très rapidement permet une plus longue durée des cultures et subsiste dans ces dernières bien après la disparition de toutes les Euglènes) : *MB* (région parisienne, avril 1951); *C* (région parisienne, septembre 1951); *R* (Roscoff, novembre 1951); *K* (Ariège, octobre 1952); *M* (Dordogne, octobre 1952).

La durée des cultures est sensiblement la même pour toutes les souches : de 30 à 60 jours. Elle est évidemment fonction de la nourriture disponible. C'est ainsi que *C*, 31.X.51, sur Polytomelles a pu se maintenir 138 jours grâce à un équilibre qui s'est réalisé dès le 20ᵉ jour entre la population peu nombreuse d'Hydatines et les Polytomelles; la multiplication rapide des Flagellés compensait leur destruction par le Rotifère. Cependant, la raréfaction de la nourriture survient en général du 9ᵉ au 20ᵉ jour après le départ de la culture. C'est dans ces limites que se situe également le maximum de densité des populations d'Hydatines. Ainsi la culture *MB*, 28.X.52, sur Euglènes, maintenue à 15-17° C, arrêtée au 12ᵉ jour et dénombrée, renfermait 1396 femelles thélytoques et 230 œufs non éclos.

Toutes les souches ont produit en plus ou moins grand nombre et à chaque repiquage des femelles arrhénotoques (ce qui semble exclure l'exis-

tence d'un cycle interne prédéterminé), exception faite de *MB* qui depuis le 31 janvier 1951, est exclusivement thélytoque.

Des dénombrements, faits après l'extinction des cultures, de femelles, de mâles, d'œufs durables et d'œufs immédiats non éclos, tenant compte du nombre moyen d'œufs pondus par des populations de femelles isolées en cellule, donnent, en valeur relative, les pourcentages suivants de femelles mictiques : *C* de 1,1 à 18,7 %; *MB*, de 0,06 à 5,92 %; *R*, de 0,94 à 2,77 %. (Les souches *K* et *M* n'ont pas encore fait l'objet de dénombrement des mictiqus.)

Ceci confirme la constatation, faite par Shull (1915) et par Withney (1912), sur la même Hydatine, que des lignées de provenance différente ont des proportions d'arrhénotoques différentes.

L'apparition des arrhénotoques se produit du 9ᵉ au 19ᵉ jour, à dater du repiquage de la culture. Ce sont sensiblement les limites entre lesquelles on peut observer une raréfaction de la nourriture et une densité maximum de la population de Rotifères. Mais je n'ai pas pu établir de rapport constant entre ces trois faits, la production d'arrhénotoques pouvant se faire aussi bien avant qu'après le maximum de densité de population et coïncider avec la raréfaction de la nourriture, la précéder ou la suivre. La première apparition de mâles est suivie de plusieurs autres alors que la nourriture est devenue rare, la population peu dense. Dans des cultures ayant atteint un certain équilibre, comme il a été dit plus haut, telle *C*, 26.X.51, sur Polytomelles, j'ai pu constater après une première apparition de mâles, le 6ᵉ jour, des apparitions successives les 17ᵉ, 32ᵉ, 48ᵉ, 76ᵉ, 87ᵉ, 117ᵉ, 130ᵉ jours.

Dans ces conditions, il est difficile de conclure de façon certaine que l'apparition d'arrhénotoques est due, soit au jeûne comme a cru le constater Mitchell sur *Asplanchna amphora* (1913), soit au confinement et à l'accumulation de déchets qui s'ensuit.

C, *MB* et *R*, entretenues sur Euglènes ou sur le mélange Euglènes Polytomelles ont donné de plus ou moins fortes proportions d'œufs durables :

C. Sur	770	femelles mictiques ou non donne	857	œufs durables;
	982	»	645	»
	470	»	525	»
M.	741	»	77	»
R.	1444	»	15	»

J'ai pu constater l'éclosion spontanée de nombreux œufs durables (*C* : 212 sur 857; 329 sur 954) dans les 10 à 20 jours qui suivent leur ponte. On peut donc nier la nécessité d'une macération des œufs durables dans une eau riche en bactéries, macération qui favoriserait leur éclosion (Lite et Withney chez *Brachionus bakeri*, 1925).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substances choliniques chez* Patella vulgata ; *variations saisonnières.* Note de Mme **Jacqueline Étienne-Petitfils**, présentée par M. Maurice Javillier.

Recherchant un matériel riche en « choline hydrosoluble combinée », et capable de fournir cette substance en quantité suffisante, E. Kahane et Jeanne Lévy avaient trouvé dans la Patelle une matière première de choix. Le muscle de la Patelle de Roscoff, sur laquelle avaient porté leurs observations, contenait jusqu'à 2,5 mg de choline par gramme, sous forme d'ester hydrosoluble (1). Des résultats analogues étaient obtenus sur la Patelle provenant à la même saison d'autres stations, mais un taux beaucoup plus faible était observé sur des Patelles expédiées dans le cours de l'année. Ainsi, en mars, les Patelles ne renferment que 110 γ/g de choline hydrosoluble totale, alors qu'en juin et en juillet, le taux atteint 1 200 et même 1 400 γ/g.

Nos dosages ont été faits par des méthodes plus précises et plus sûres que celles de 1938-1939 : dosage de la choline, par la méthode au periodure, sur l'animal entier après attaque nitrique (choline totale, CT), et sur l'extrait de l'animal broyé et traité par défécation ferrique. Sur ce dernier extrait, le dosage direct fournit la choline libre (CL) et le dosage après hydrolyse nitrique, la choline hydrosoluble totale (CHT). La choline hydrosoluble combinée (CHC) est calculée par différence entre CHT et CL ; la choline lipidique (C lip.), par différence entre CT et CHT (2). Les résultats sont exprimés en ion cholinium = 104, en γ/g de poids frais d'animal sans coquille.

Les expériences ont porté sur des lots de 10 à 20 animaux, expédiés de Roscoff par chemin de fer, et reçus vivants. Dans ces conditions, le transport et la conservation, s'ils interviennent dans les résultats, ont sensiblement la même influence dans tous les cas. Cette cause n'est d'ailleurs pas le facteur essentiel du phénomène observé, car les variations sont considérables, régulières et ont le caractère d'un cycle annuel.

Tableau I.

	(γ par gramme).				(γ par gramme).		
Dates.	CT.	CHC.	C. lip.	Dates.	CT.	CHC.	C. lip.
30 janvier 1952......	–	190	–	25 juillet 1952.......	2164	1378	786
18 février »	603	124	479	11 septembre 1952...	–	1200	–
13 mars »	–	318	–	23 septembre » ...	1257	560	697
24 mars »	824	335	489	26 octobre » ...	1038	244	794
6 mai »	1404	708	696	17 décembre » ...	730	–	–
18 juin »	1670	922	738	13 janvier 1953......	770	180	590

(1) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 747 ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, **21**, 1939, p. 256.

(2) E. Kahane et Jacqueline Petitfils, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **32**, 1950, p. 982.

Nous ne trouvons jamais de traces dosables de choline libre, alors que E. Kahane et Jeanne Lévy, opérant immédiatement après la récolte, en avaient trouvé de 0 à 200 γ; cette différence est peut-être l'effet de la conservation. La choline totale atteint son minimum durant l'hiver : 600-800 γ par g, s'élève au printemps pour atteindre 2 mg environ par g en été et tomber au début de l'automne. La choline lipidique varie dans le même sens, mais avec une amplitude beaucoup plus faible : de 500 γ en hiver à 800 γ en été, car ces variations étant peut-être dues au poids relatif des viscères et du muscle, diffèrent suivant la saison. La choline hydrosoluble combinée, inférieure à 200 γ en hiver, croît progressivement au printemps, atteint son maximum, 1200 à 1400 γ, en été et décroît rapidement au début de l'automne. Le chiffre maximum retient notre attention, car il est sensiblement plus élevé que les moyennes relevées sur les documents non publiés de E. Kahane et J. Lévy : 5 préparations portant sur un total de 37 kg : 670 γ; 11 dosages individuels sur des Patelles à l'émersion : 745 γ; 9 dosages individuels sur des Patelles à l'immersion : 750 γ. Il y a lieu pour nous de rechercher si le transport ou la conservation n'entraînent pas un développement de CHC.

Quoi qu'il en soit, le cycle saisonnier est nettement caractérisé. Il ne semble pas en corrélation avec l'état sexuel des animaux. En effet, nous avons analysé les formes mâles et femelles, anatomiquement très distinctes, sans observer de différences importantes. Les organes sexuels sont d'ailleurs plus pauvres en choline hydrosoluble et beaucoup plus riches en choline lipidique que le reste de l'organisme.

Notons que ce cycle n'est pas en corrélation avec la taille des animaux, car nous avons opéré sur des patelles de taille moyenne, 3 à 6 g sans coquille. Notons aussi que des expériences inédites de E. Kahane et J. Lévy (juillet-août 1939) ne montrent pas avec netteté une influence des conditions d'immersion plus ou moins prolongées, ni celle de la récolte en période d'immersion ou d'émersion : la moyenne des chiffres était de 750 γ à l'immersion et de 745 γ à l'émersion commençantes.

Considérant que la CHC s'identifie dans plusieurs cas avec la glycérylphosphorylcholine, nous avons dosé le phosphore total et l'azote total dans plusieurs de nos extraits aqueux. Les chiffres du tableau II donnent les teneurs en P et N des extraits déféqués à l'hydroxyde ferrique naissant, en γ/g de tissus frais. Ils donnent également le rapport stœchiométrique du phosphure et de l'azote à la CHC.

Les taux d'azote extractible varient peu au cours du cycle annuel : 2 à 3 mg d'azote par gramme d'animal. Par contre, les variations du phosphore sont parallèles à celles de la CHC. De plus, le rapport de ces constituants est constamment voisin de 1, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un ester analogue à la glycerylphosphorylcholine, et prouve que cet ester est le seul constituant phosphoré de l'extrait obtenu dans ces conditions.

TABLEAU II.

Dates.	En γ par gramme. CHC.	P.	N.	P/CHC.	N/CHC.
30 janvier 1952.........	190	57	2940	1	114
22 février 1952.........	266	100	3250	1,2	76
26 mars 1952...........	700	230	–	1	–
6 mai 1952.............	708	250	2300	1,04	24
18 juin 1952...........	922	342	2026	1,23	14
11 septembre 1952......	1200	336	3081	0,95	19
23 septembre 1952......	560	163	1894	0,97	26
13 janvier 1953.........	180	50	1850	0,93	76

Conclusion. — La choline hydrosoluble combinée est le seul ester phosphorique présent dans les extraits aqueux, déféqués à l'hydroxyde de fer, des tissus de la Patelle. Son taux présente des variations saisonnières très amples, allant de 200 γ/g en hiver à 1400 γ/g en été.

MICROBIOLOGIE. — *Modifications de l'ascorbie tissulaire chez des animaux surrénalectomisés, intoxiqués par une endotoxine bactérienne.* Note de Mme **Françoise Lacronique**, MM. **Albert Delaunay** et **Florian Delbarre**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré qu'une injection d'endotoxine typhique, chez des rats blancs pubères, provoque de notables modifications de l'ascorbie tissulaire. En particulier se produisent, peu après l'injection du poison bactérien, une chute de l'ascorbie surrénale et une augmentation légère mais nette des ascorbies testiculaire et thymique. Il nous a paru intéressant de préciser si les variations de l'ascorbie testiculaire et thymique étaient liées, ou non, au « stress » déclenché, chez l'animal, par l'endotoxine. D'où les nouvelles expériences rapportées ici

I. Rats blancs pubères (race Whistar) de 200 à 300 g. Sexe mâle. Six animaux surrénalectomisés reçoivent, par voie intrapéritonéale, une injection d'endotoxine typhique en solution aqueuse. Dose injectée : 0,2 mg de produit sec pour 100 g d'animal. Sacrifice 1 h ou 2 h 30 après l'injection. Six autres rats, également surrénalectomisés et témoins des précédents, reçoivent dans les mêmes conditions 1 ml d'eau physiologique. Sacrifice 1 h et 4 h plus tard. Six rats enfin, surrénalectomisés ou non, qui n'avaient été soumis à aucun traitement, sont sacrifiés en même temps que les premiers. Ils doivent servir de témoins de groupe. A l'autopsie, prélèvement du thymus et des deux testicules. Dosages d'acide ascorbique et études histologiques exécutées comme précédemment ([1]).

Résultats : A. — *Dosages d'acide ascorbique* (exprimés en milligrammes d'acide pour 100 g de tissu). 1° *Dans les testicules* (droit et gauche, dosages faits séparément). *a.*

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 757.

Animaux du premier lot. α. témoins non surrénalectomisés, sacrifiés au début de l'expérience; moyenne : 30. β. témoins surrénalectomisés, également sacrifiés au début de l'expérience; moyenne : 31. *b*. A. du second lot (surrénalectomisés, traités par l'endotoxine, sacrifiés au bout de 1 h); moyenne : 30. *c*. A. du troisième lot (surrénalectomisés, traités par l'endotoxine, sacrifiés au bout de 2 h 30); moyenne : 32. *d*. A. du quatrième lot (surrénalectomisés, traités par l'eau physiologique, sacrifiés au bout de 1 h); moyenne : 29. *e*. A. du cinquième lot (surrénalectomisés, traités par l'eau physiologique sacrifiés au bout de 4 h); moyenne : 31.

2° *Dans le thymus a*. A. du premier lot (surrénalectomisés); moyenne : 51. *b*. A du second lot; moyenne : 63. *c*. A. du troisième lot; moyenne : 56. *d*. animaux du quatrième lot; moyenne : 58. *e*. A. du cinquième lot; moyenne : 54.

B. *Examens histologiques*. — Aucune lésion digne d'être mentionnée.

Conclusions. — 1° Chez les rats surrénalectomisés, contrairement à ce qui se passe chez des rats normaux, l'ascorbie testiculaire n'est pas sensiblement modifiée par des injections intrapéritonéales d'eau physiologique et surtout d'endotoxine. 2° L'ascorbie thymique, en revanche, semble subir une légère hausse et, cela, quelle que soit la nature de la solution injectée. Nous tenons, toutefois, à faire ici quelques réserves, les chiffres fournis par nos différents dosages ayant été très dispersés.

II. Par une seconde série d'expériences, nous avons voulu : 1° étendre les résultats que nous venons d'exposer; 2° savoir si 18 h après une injection subléthale d'endotoxine, c'est-à-dire à un moment où les lésions histologiques ne font pratiquement jamais défaut, existent en même temps des modifications des ascorbies testiculaire et thymique.

Rats blancs de race Whistar, normaux ou surrénalectomisés. Tous ces animaux ont été traités par une injection intrapéritonéale d'endotoxine, la dose subléthale injectée étant, chez les surrénalectomisés, dix fois plus faible que celle utilisée chez les témoins non opérés. Six surrénalectomisés et six témoins, traités dans ces conditions ont été sacrifiés 18 h après l'injection. Autopsie. Prélèvement des deux testicules et du thymus. Dosages d'acide ascorbutique et examens histologiques faits dans les conditions habituelles.

Résultats : A. *Dosages d'acide ascorbique*. — 1° *Dans les testicules* (droit et gauche, dosages faits séparément). *a*. Animaux du premier lot (témoins, non opérés, sacrifiés au début de l'expérience); moyenne : 25. *b*. A. du second lot (rats, non opérés, sacrifiés 18 h après l'injection d'endotoxine); moyenne : 28. *c*. A. du troisième lot (surrénalectomisés, sacrifiés également 18 h après l'injection d'endotoxine); moyenne : 26,4.

2° *Dans le thymus*. — Chez les rats non opérés, sacrifiés 18 h après l'injection d'endotoxine; moyenne : 44. Ascorbie proportionnellement augmentée (moyenne : 49) après la même injection chez les rats surrénalectomisés.

B. *Examens histologiques*. — Importantes lésions pycnotiques dans les testicules et le thymus (surtout chez les animaux surrénalectomisés).

Conclusions. — Coexistant avec les lésions importantes des testicules et du thymus qui sont produites chez le Rat au bout de 18 h par une injection d'endotoxine typhique, il y a dans ces organes une légère augmentation de l'ascorbie. Celle-ci est proportionnellement diminuée après surrénalectomie, du moins en ce qui concerne le testicule.

BACTÉRIOLOGIE. — *Essais de dessoufrage des pétroles par les bactéries.*
Note de MM. **Jean Brisou** et **Roland Paquet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les essais de dessoufrage des pétroles par des procédés biologiques ont été décevants. En s'adressant à des bactéries du sol ou de l'air, en particulier à un microsporum (*M. gypseum*), on arrive à des résultats qui jusqu'ici n'avaient jamais été atteints. Des pétroles bruts titrant 3 % de soufre sont tombés à 2,2 % sous l'action de ce microorganisme.

La microbiologie des pétroles et des fonds marins est actuellement en plein essort. Si l'on a beaucoup étudié le rôle des microbes dans l'élaboration des naphtes et obtenu de substantiels résultats tant en France avec Laigret qu'en Amérique avec Zobell et ses collaborateurs, les essais de dessoufrage des pétroles sont toujours restés décevants.

Le problème nous ayant été posé, nous résumons un certain nombre d'expériences pour en tirer les premières conclusions pratiques :

Le pétrole brut titre fréquemment 3 % de soufre lié directement au carbone des hydrocarbures. Il est illusoire de s'adresser aux anaérobies qui sont eux-mêmes les artisans de ces naphtes soufrés pour en éliminer le métalloïde indésirable. Dans le sol, les matières organiques en décomposition à l'air libre, les marécages, où pullulent les aérobies, le taux de soufre ne dépasse guère 1 %. Il oscille même le plus souvent aux environs de 0,5 % si l'on s'en tient aux chiffres de Starkey [1].

Les microbes aérobies banaux : *pseudomonas*, *serratia*, *flavobacterium*, *achromobacter*, *microsporum*, etc., ont donc plus particulièrement retenu notre attention.

Une série de cultures en milieu synthétique additionné de thio composés dans lesquels le soufre est directement lié au carbone nous montra l'excellent comportement de ces germes en présence de produits tels que : thiophène, xanthate de potassium, diéthylidthiocarbamate, rhodamine, dithizone, thiourée.

Des cultures en milieu aéré liquide en présence d'une couche de pétrole furent cependant décevantes. Nous n'obtenions qu'une très faible diminution des pourcentages de soufre. La raison en est que les enzymes de dessulfuration sont probablement du type adaptatif; les microbes ne les mettent en œuvre que dans des conditions tout à fait exceptionnelles de disette, ce qui était le cas des milieux synthétiques où les thiocomposés représentaient la seule matière organique mise à la disposition des bactéries.

On s'est alors adressé à des *Microsporum* dont on connaît l'affinité

(1) *Soil Science*, 70, 1950, p. 55.

particulière pour les liaisons : C-S (Stahl et collaborateurs, Hockenhull) [2], [3].

Ayant à notre disposition une souche de *M. gypseum* particulièrement bien étudiée en 1949, par Stahl, B. M. Que, Mandels et G. H. Siu [2] à l'occasion de dégâts qu'elle provoqua dans un stock de laine, nous avons tenté la mise à profit de son pouvoir désulfurant.

Ce *microsporum*, aérobie de prédilection, cultiva cependant sous une mince couche de pétrole brut et l'on voit dans le tableau d'ensemble que sous son influence, le taux de soufre est passé de 3 % à 2,5 puis 2,2 %, ce qui représente une chute de près de 30 %, résultat qui dépasse largement les 12 % obtenus par Strawinsky en 1950 [5].

Le problème n'est certes pas résolu, mais on peut espérer arriver à des résultats meilleurs en perfectionnant les techniques. Un certain nombre de dispositifs sont actuellement en cours de réalisation pour contrôler l'action des *microsporum* et de différentes moisissures sur les pétroles. Ces microorganismes semblent être jusqu'à présent les meilleurs agents de scission des liaisons C-S dont on puisse disposer. Il paraît donc indiqué d'orienter les recherches en s'adressant à ces microorganismes. C'est ce que nous avons tenu à souligner ici.

Tableau des résultats obtenus.

Germes.	Temps de contact en jours.	Taux de S après action microbienne (au départ 3 à 3,1 %) (%).
Pseudomonas Ærug.	11	2,90
Alcaligenes fecalis	11	2,91
Psed. æruginosa	19	3,01
Serratia marescens	19	2,99
	10	3,0
Alcaligenes feclis	4	2,96
	23	2,92
	60	3
Serratia marescens	–	2,96
Proteus mirabilis	–	2,9
Pseudomonas ærug	–	3,01
	–	2,87
Microsp. gypseum	–	2,7
Mélanges variés de bactéries, en lits bactériens	90	2,9
	–	3
	–	3
	–	3,8
M. gypseum	–	2,5
	–	2,2

(2) *Arch. of Biochem.*, **20**, 1949, p. 422.
(3) *Bioch. and Biophys. Acta*, **3**, 1949, p. 326.
(5) *Texaco Dev. Corp.*, U. S. P. **2.521.761**, 12 septembre 1950.

VIROLOGIE. — *Activité de la thiosemicarbazone de la p-acétamidobenzaldéhyde sur le virus de la grippe cultivé sur embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Claude Hannoun**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La thiosemicarbazone de la *p*-acétamidobenzaldéhyde a une action inhibitrice très marquée vis-à-vis de la multiplication du virus de la grippe sur embryon de poulet. Cette substance n'a pas d'action virulicide directe.

A la suite de la mise en évidence du pouvoir virustatique de certaines thiosemicarbazones vis-à-vis du virus vaccinal, nous avons entrepris une étude de l'activité de ces substances vis-à-vis du virus grippal.

Nous rapportons ici les résultats obtenus avec la thiosemicarbazone de la *p*-acétamidobenzaldéhyde.

Dans ces expériences, nous injectons, par voie allantoïque, 100 doses infectantes de virus grippal A (souche PR 8) à des œufs en incubation depuis 11 jours, et nous inoculons le produit étudié au bout d'une demi-heure par le même orifice, en solution ou en suspension dans de l'éthylène glycol à 15 % dans l'eau physiologique; tous les œufs d'une même expérience reçoivent la même quantité de liquide, y compris les témoins auxquels nous injectons de l'eau physiologique contenant 15 % d'éthylène glycol; chaque lot comprend en général huit œufs. Après 30 h d'incubation, nous prélevons les liquides allantoïques dont nous titrons le pouvoir hémoagglutinant, puis nous calculons *le nombre d'unités agglutinantes produites par œuf* dans chaque lot.

Les résultats de quelques expériences avec la *p*-acétamido-BTSC sont donnés dans le tableau ci-contre.

Expérience n°.	*p*-acétamido-BTSC injectée (mg).	Pourcentage d'inhibition par rapport aux témoins.
87	0,00	–
	1,00	89
88	0,00	–
	0,25	73
	0,50	86
	1,00	90
96	0,00	–
	0,15	46

On voit, d'après ces résultats que des doses faibles de produit inhibent notablement la multiplication du virus grippal. On peut cependant noter

(*) Séance du 16 février 1953.

qu'à partir d'une certaine dose (voisine de 0,5 mg) il est inutile d'augmenter la quantité de produit car l'effet supplémentaire est très faible. C'est ainsi que la dose de 1 mg donne des résultats équivalents à 0,5 mg. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible solubilité de ce composé : en effet, c'est à peu près à partir de 0,25 mg qu'il devient impossible d'injecter (même sous le volume de 0,5 cm^3) le produit dissout; au delà on ne peut injecter qu'une suspension et le produit ne peut agir. Aux fortes doses, on retrouve le produit non altéré dans la cavité allantoïque lors du prélèvement.

Nous avons recherché un éventuel pouvoir virulicide de la *p*-acétamido-BTSC vis-à-vis du virus grippal. Après une nuit de contact à la glacière avec 0,20 mg de produit par centimètre cube, aucune diminution significative du titre infectant d'une préparation de virus n'a pu être mise en évidence. L'action doit donc avoir lieu indirectement sans doute par une interférence avec certains stades de la synthèse du virus dans les cellules; des travaux en cours ont pour but de préciser le mécanisme de cette action. Nous recherchons également une activité analogue sur le cours de l'infection grippale expérimentale de la Souris.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 22 décembre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Hubert de Lesse,* Quelques formules chromosomiques chez les *Lycænidæ* (Lépidoptères Rhopalocères) :

Page 1693, sur l'échelle des figures, *au lieu de* 10 et 20 μ, *lire* 5 et 10 μ.

Note présentée le même jour, de MM. *Marcel Fétizon* et *Marc Julia,* Sur le nitrile chloro-4 pentène-3 oïque et quelques composés apparentés :

Page 1655, formule (I), *au lieu de*



$CH_3-CCl\equiv CH-CH_2-CN$,

lire



$CH_3-CCl=CH-CH_2-CN$.

(*Comptes rendus* du 19 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raoul Lecoq*, Recherches sur le mode d'action de l'émétine dans la réaction émétine-alcool, préconisée en thérapeutique antialcoolique :

Page 336, 6e et 7e lignes, *au lieu de* chlorhydrate d'apomorphine, *lire* chlorhydrate d'émétine.

(*Comptes rendus* du 26 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Jean Nicolas*, Sur le kaolin d'origine hydrothermale de Ploëmeur (Morbihan) :

Page 402, 1re ligne en remontant, *au lieu de* les travaux de Rogers et Kerr, *lire* les travaux de Ross et Kerr.

(*Comptes rendus* du 2 février 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *André Charrueau*, Sur certaines suites et certains cycles de projectivités :

Page 455, 14e ligne, *au lieu de*

$$\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_{21}(\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^3 = \mathfrak{T}_{21}\mathfrak{T}_{12},$$

lire

$$\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_{21}, \qquad (\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2)^3 = \mathfrak{T}_{21}\mathfrak{T}_{12}.$$

Page 456, 7e ligne en remontant, *au lieu de* $\mathfrak{T}_1$, 1, $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2$, *lire* $\mathfrak{T}_2$, 1, $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_1\mathfrak{T}_2$.

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Le Bot* et *Serge Le Montagner*, Nouvelle méthode de mesure de la constante diélectrique complexe des solides et liquides en ondes centimétriques :

Page 471, 10e ligne, *au lieu de*

$$G = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{i} - 1}},$$

lire

$$G = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{i}} - 1}.$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1953 (*suite et fin*).

Documentation mathématique. Fasc. 23. *Glossaire de mathématiques élémentaires.* Deuxième partie : *Rudiments de géométrie analytique et d'analyse*, par Armand Buquet. Paris. Secrétariat mathématique, 1952; 1 fasc. polycopié 28 cm.

Encyclopédie mycologique. XXII. *Les champignons*, par Fernand Moreau. T. I. *Physiologie, Morphologie et Développement.* Paris, Paul Lechevalier, 1952; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

Destruction et protection de la nature, par Roger Heim. Paris, Armand Colin, 1952; 1 vol. 16,5 cm.

Muscinées, par Mme S. Jovet-Ast, in *Cryptogamie.* Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur, 1952; 1 fasc. 22 cm (présenté par M. R. Heim).

Louis de Broglie physicien et penseur. Paris, Éditions Albin Michel, 1952; 1 vol. 20,5 cm.

Anatomie régionale des animaux domestiques. IV. *Carnivores, chien et chat*, par E. Bourdelle, Clément Bressou. Paris, Librairie J.-Baillère, 1953; 1 vol. 27 cm.

L'aménagement du territoire. Deuxième rapport. Paris, Ministère de la reconstruction et de l'urbanisme, 1952; 1 fasc. 23 cm.

Observations of Colour temperature of Stars. Vol. II. *Relative gradients.* Made at the Royal Observatory, Greenwich, in the years 1926-1938, under the direction of Sir Frank Dyson and H. Spencer Jones. London, Her Majesty's Stationery Office, 1952; 1 fasc. 30,5 cm.

Recherches récentes sur le fonctionnement des grands ouvrages hydrauliques. Conférence prononcée le 6 mai 1952 sous les auspices de la Fédération des Associations d'ingénieurs de Tunisie, par Léopold Escande. Extrait du *Bulletin* de la *Confédération générale du Commerce et de l'Industrie de Tunisie*, n° 35, 1 fasc. 27,5 cm.

Symbolæ botanicæ Upsalienses XII : 1. *Foliicolous lichens I a revision of the taxonomy of the obligately foliicolous, lichenized funge*, by Rolf Santesson. Uppsala, A.-B. Lundequistska bokhandeln, 1952; 1 vol. 25,5 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. XXXI fiera campionaria internazionale di Milano. 3. Giornata della scienza, Milano, 12-16 aprile 1953. *Problemi dell' alimentazione convegno sulle vitamine. Programma preliminare.* Roma, Consiglio nazionale delle ricerche, 1953; 1 fasc. 21 cm.

A spectrophotometric Study of Polymethyl methacrylate. Construction of a recording Raman spectrograph, by Der-Olof Kinell. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Université de Paris. *Le Palais de la Découverte présente une exposition d'astronomie : Les systèmes de l'Univers.* Paris, 27 juin-30 septembre 1952; 1 fasc. 21 cm.

Id. — *Le planétarium du Palais de la Découverte. Éléments d'astronomie*, par Paul Couderc; 1 fasc. 21 cm.

Id. — Les conférences du Palais de la Découverte. Série D, nos 8 à 14 : *L'astronomie en France au* XVIIe *siècle*, par Pierre Humbert. *La science européenne au tribunal astronomique de Pékin* (XVIIe-XIXe *siècles*), par Henri Bernard-Maitre, S. J. *Esprit et civilisation techniques au moyen-âge*, par Bertrand Gille. *Nouvelles découvertes sur les mathématiques babyloniennes*, par E. M. Bruins. *Leonard de Vinci homme de science*, par Pierre Sergescu. *Les prolongements modernes de l'histoire de la notion de force*, par Jean Ullmo. *La naissance et le développement de la géométrie*, par Lucien Godeaux; 7 fasc. 18 cm.

Id. — Série A, nos 156 à 171 : *Toujours du larynx au cerveau : la neuro-phoniatrie*, par C.-J. Garde. *Voyages aux terres du Sud (Australie, Nouvelle-Zélande, Nouvelle-Calédonie)*, par Roger Heim. *Les marées terrestres et la variation des latitudes*, par Jean Coulomb. *Génétique des bactéries et des bactériophages*, par H. Heslot. *Conséquences sociales de quelques découvertes biologiques de notre temps*, par André Mayer. *La production photochimique des substances douées de pouvoir rotatoire*, par J.-P. Mathieu. *De la nidification à la viviparité chez les Poissons*, par Léon Bertin. *Les prévisions en physique moderne*, par Jean-Louis Destouches. *Sur les aspects physico-chimiques du graissage*, par Aubert. *Le problème biologique de l'immunité dans la syphilis expérimentale*, par Pierre Gastinel. *Phénomènes de chimiotactisme chez les insectes*, par P. Grison. *Où en est le problème de l'orientation lointaine ?*, par Henri Piéron. *Les substances radioactives naturelles. Leurs modes de répartition et de transformation dans l'écorce terrestre*, par Jean Orcel. *Génétique et origine des rayons cosmiques*, par Alexandre Dauvillier. *La phytotoxicologie, Son importance dans la lutte contre les parasites des végétaux*, par René Fabre. *Chimie et défense nationale*, par Henri Moureu; 16 fasc. 18 cm.

Anthropology today an Encyclopedic Inventory, by A. L. Kroeber. Chicago, the University of Chicago Press, 1953; 1 vol. 25 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 MARS 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** s'exprime en ces termes :

Nous avons appris, ces jours derniers, la mort de notre confrère **Serge N. Winogradsky**, associé étranger de l'Académie des Sciences. Il est décédé à l'âge de 96 ans, le 24 février 1953, à Brie-Comte-Robert où il résidait depuis une trentaine d'années et où il poursuivait ses recherches sur les microbes nitrifiants et sur la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique.

Les travaux de Winogradsky portent sur les sulfobactéries, sur la nitrification du sol, sur la microflore de la terre arable, sur la décomposition de la cellulose dans le sol et sur quantité d'autres sujets qui établissent un lien entre la fertilité du sol et l'importance des bactéries qui y vivent. De tels travaux ont une portée considérable pour la science et l'agriculture. Dans un Mémoire intitulé : *Histoire d'un grand bactériologiste*, paru en 1946, dans la Revue *Soil Science* à l'occasion du 90e anniversaire de la naissance de Winogradsky, Selman A. Waksmann montre l'étendue des travaux de notre confrère, publiés presque tous en français et notamment dans nos *Comptes rendus* et dans les *Annales de l'Institut Pasteur*; ces travaux n'ont pas eu, particulièrement en Pédologie, la notoriété qu'ils méritaient.

Serge Winogradsky naquit à Kiew, en Russie, dans l'Ukraine, le 1er septembre 1856. Il vint à Saint-Pétersbourg de 1881 à 1884, et y commença sa carrière scientifique. Il voyagea ensuite à travers l'Europe pour se mettre au courant des recherches bactériologiques se rapportant aux sols et aux eaux.

Il séjourna à Strasbourg de 1885 à 1888 et travailla dans le laboratoire botanique d'Anton de Bary. De 1888 à 1891, il est à Zurich et entreprend l'étude des organismes de la nitrification.

Il rentre ensuite à Saint-Pétersbourg et y demeure plusieurs années. Il est attaché de 1891 à 1905 à l'Institut impérial de médecine expérimentale. C'est à ce moment que commencent ses importantes recherches sur la fixation de l'azote de l'air; le 10 mars 1902, il est élu correspondant de notre Compagnie, pour la Section d'Économie rurale. En 1905, ayant demandé sa mise à la retraite, il se retire dans ses propriétés des environs de Kiev, où il se consacre à l'agriculture. Mais durant les débuts de la Révolution, sa vie est bouleversée, il vient alors se réfugier en France. En 1922, l'Institut Pasteur fait appel à sa collaboration. Au lieu de vivre à Paris, il s'installe avec sa famille dans une petite ville du département de Seine-et-Marne, à 18 km de Melun, dans une plaine fertile, riche par ses cultures de céréales. Là, pendant près de 25 ans, Winogradsky trouvera, dans des terres agricoles, les bactéries qui déterminent la nitrification nécessaire à la vie des plantes.

L'Institut Pasteur devient le pivot de ses travaux et crée pour lui un Service de recherches. Il entre à l'Académie d'Agriculture.

La *Royal Society* de Londres le désigne en 1925 comme membre étranger, ses travaux sur la nitrification ayant atteint une renommée mondiale.

Un an auparavant, le 7 avril 1924, il avait été nommé associé étranger de l'Académie des Sciences. Il avait déjà 68 ans, mais il était encore en pleine activité scientifique.

Winogradsky avait débuté par des recherches sur les *Beggiatoa*, bactéries des eaux sulfureuses qui se chargent de grains de soufre. Dans les eaux séléniteuses où elles vivent, l'acide sulfurique du plâtre est réduit par des bactéries anaérobies en hydrogène sulfuré. Les *Beggiatoa* oxydent celui-ci et emmagasinent le soufre. Si l'acide sulfhydrique vient à leur manquer, elles brûlent leur provision de soufre : l'acide sulfurique formé se combine avec la chaux des carbonates contenus dans l'eau et le plâtre est reconstitué.

Il attache une grande importance au *Nitrosomonas* qui produit de l'acide nitreux, puis au *Nitrobacter* qui transforme l'acide nitreux en acide nitrique. Le *Nitrosomonas*, qui existe dans les terres de tous les pays, croît en l'absence de toute matière organique; il emprunte le carbone qui lui est nécessaire au carbonate de chaux. Cet être, vivant sans chlorophylle, est capable sans le secours des rayons solaires, de décomposer l'acide carbonique et de combiner le carbone avec des éléments organiques.

Une autre découverte qui a été le point de départ de nombreux travaux est celle de *Clostridium Pastorianum*, bactérie sporulée anaérobie qui a le pouvoir de fixer l'azote sous forme gazeuse.

On doit aussi à Winogradsky des travaux sur les Bactéries ferrugineuses

qui puisent leur énergie en oxydant le protoxyde de fer en dissolution dans certaines eaux, et en amenant ainsi dans le sol le dépôt de sesquioxyde de fer; celui-ci imprègne les matières glaireuses qui servent de gaîne aux bactéries. Ces bactéries ferrugineuses sont surtout très actives dans divers pays tropicaux déboisés; il ne semble pas douteux que ce sont ces bactéries qui produisent la latérisation et la formation des croûtes ferrugineuses qui recouvrent le sol, notamment en Guinée; elles le rendent stérile, mais donnent par contre d'épaisses carapaces assez riches en oxyde de fer pour être exploitées.

Quel dommage que Winogradsky n'ait pas pu visiter les pays tropicaux où se forment les latérites et les carapaces ferrugineuses! Il n'en est pas moins l'un des plus illustres bactériographes des sols.

Il nous faudrait encore passer en revue de nombreux travaux sur la transformation des sols par divers organismes bactériens. Serge Winogradsky fut bien l'un des premiers chercheurs de la biologie du sol, il y découvrit les premiers microbes dont l'activité permet aux plantes de vivre aussi bien sur les terres épuisées que sur celles qui sont encore fertiles.

De 1930 à 1941, il publia les Mémoires suivants :

Nouvelles recherches sur la nitrification;

Sur le dégagement de l'ammoniac par les nodosités des racines de Légumineuses;

Nouvelles recherches sur la morphologie et la physiologie des Azotobacter *du sol.*

En 1941, il écrivait encore, en collaboration avec M[me] Hélène Winogradsky, une Note sur le nodule radiculaire des Légumineuses comme producteur d'ammoniac.

A l'heure actuelle, une science nouvelle : la Pédologie, aurait grand intérêt à prendre comme base de recherches les travaux de Winogradsky, car ils en forment la charpente. Il était déjà cité, en 1924, par une Commission composée de MM. Bigourdan, Picard, Lacroix, Brillouin, Molliard et E. Roux comme « le plus illustre représentant de la science biologique du sol dont le développement promet à l'agriculture de nouveaux progrès », et M. Selman Waksman dans la revue *Soil Science* citée plus haut le mettait dans la science bactériologique au même rang que Louis Pasteur, Ferdinand Cohn et Robert Koch.

Je souhaite, en terminant, qu'un spécialiste français fasse connaître bientôt l'œuvre complète de ce savant russe, qui trouva en France l'hospitalité et jeta sur notre Institut Pasteur un éclat particulier.

A sa famille nous adressons nos condoléances les plus sincères.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Mésons κ lents émis dans des « étoiles cosmiques »*. Note de MM. **Jean Crussard, Louis Leprince-Ringuet, Daniel Morellet,** Mlle **Agnès Orkin-Lecourtois** et M. **Jacques Trembley.**

Jusqu'à ce jour, en utilisant les émulsions photographiques, trois mésons κ sortant d' « étoiles cosmiques » et se terminant dans l'émulsion, ont été observés. Les mesures de masse effectuées sur ces trajectoires ont donné les résultats suivants (en masses électroniques) :

$M = 1020 \pm 200$ (trajectoire de 14000μ, dont 7000 pratiquement utilisés) (1),
$M = 1040 \pm 90$ (» » 5260μ) (2),
$M = 1380 \pm 210$ (» » 1885μ) (2).

En recherchant systématiquement les mésons κ s'arrêtant dans l'émulsion dans un volume de $13\,cm^3$ exposé à 25 000 m d'altitude pendant onze heures, la plus grande partie sous 3 cm de cuivre, nous avons trouvé trois mésons κ ayant leur origine dans une étoile et leur extrémité dans l'émulsion.

Voici tout d'abord l'ensemble des diverses mesures sur les particules que nous désignons K_{p2}, K_{p3}, K_{p4}

		Caractéristiques du κ					Secondaire	
	Type (*) de l'étoile	Longueur en microns	Angle d'émission par rapport au primaire prolongé	Masse par scattering en fin de parcours	Masse par ionisation	Valeur combinée de la masse	Longueur en microns	Ionisation rapportée au plateau
K_{p2}...	$13+18p$	4950	119°	850 ± 150	902 ± 80	890 ± 70	155	$0{,}85 \pm 0{,}2$
K_{p3}...	$9+2p$	6040	79°	1065 ± 160	1015 ± 85	1025 ± 75	{ quelques grains }	
K_{p4}...	$6+1p$	9000	30°	920 ± 130	910 ± 75	913 ± 65	850	$1{,}0 \pm 0{,}1$

(*) Rappelons la définition du type d'étoile $A+Bp$ communément adoptée : étoile à primaire p ionisant contenant B branches au minimum d'ionisation et A branches plus ionisantes.

Les mesures appellent les observations suivantes :

a. Les mesures de « scattering » ont été faites sur chaque cas par deux observateurs au moins. L'un utilise la méthode de Bristol en opérant sur les 7/8 de la trace avec une constante P calculée à partir de la valeur 5,06 pour les mésons π. L'autre utilise une méthode à cellules variables avec élimination

(1) Isachsen, Vangen et Sörensen, *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 224.
(2) Levi-Setti et Tomasini, *Nuovo Cimento*, 9, 1953, p. 1244.

du « scattering accidentel » entre deux cellules de longueurs différentes. Les résultats sont concordants.

b. La détermination de la masse par ionisation a été obtenue au moyen d'un dispositif utilisant un photomultiplicateur ([3]) ([4]), en prenant, dans chaque cas, comme élément de comparaison, une mesure effectuée sur trois protons longs s'arrêtant dans l'émulsion.

c. L'étoile contenant le K_{p3} présente une particularité intéressante : les deux seules branches au minimum de l'étoile constituent une paire d'électrons sortant du centre même de l'étoile : les énergies de ces électrons sont de l'ordre de 80 MeV et l'angle de la paire d'environ 1°, ce qui est compatible avec une paire émise par un photon.

Par ailleurs, l'unique particule au minimum de l'étoile contenant le K_{p4} (6 000 μ de long) présente les caractéristiques suivantes :

$$p\beta c = 853 \pm 200 \text{ MeV}, \qquad \frac{I}{I_0} = 0,98 \pm 0,06.$$

Elle n'est donc pas un proton, mais peut être un π de 710 MeV, ou un $\varkappa$ de 560 MeV d'énergie cinétique.

d. Les secondaires sont malheureusement courts. Néanmoins, en supposant que ce sont des mésons π ou μ, la valeur de l'ionisation indique une énergie supérieure à 490 MeV. Ils peuvent donc se trouver dans la bande d'énergie des secondaires des éventuels mésons χ ([5]), ([6]).

Masse du méson $\varkappa$. — Il est remarquable de constater que les six $\varkappa$ lents sortant d'étoiles et se terminant dans l'émulsion ont des masses bien groupées. Nous pouvons donc admettre qu'il s'agit d'une même particule et chercher la valeur de sa masse.

a. La combinaison de nos mesures sur nos trois $\varkappa$ donne :

ensemble des mesures d'ionisation : 939 ± 46;

ensemble des mesures de scattering : 941 ± 84;

ce qui donne en combinant ces deux résultats, une masse

$$M_{\varkappa} = 940 \pm 40.$$

b. Les mesures effectuées par les auteurs précités sont compatibles avec cette valeur; c'est le cas en particulier du méson le plus long de Levi-Setti, de longueur comparable aux nôtres (5260 microns). Pour le méson de Isachsen et alias, la valeur indiquée est considérée comme provisoire par les auteurs.

c. Il est intéressant de noter que la valeur trouvée ici, qui est assez bien définie, est proche de celle du méson τ, calculée dans l'hypothèse de sa désin

---

([3]) KAYAS et MORELLET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1359.

([4]) KAYAS et MORELLET, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

([5]) Congrès de Copenhague, 1952.

([6]) MENON, *Thèse*, 1952 (Université de Bristol).

tégration en trois π :

$$M = 978 \pm 7 \quad (^6).$$

Un méson τ a été également observé sortant directement d'une étoile ([7]).

Les mésons K_{p2}, K_{p3}, K_{p4} ont été observés respectivement par M[lles] S. J. Merrens, J. Oneur et M. Clavel.

CYTOPATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude par microcinématographie en contraste de phase des cellules ayant phagocyté des poussières minérales du groupe des micas.* Note de MM. **Albert Policard** et **André Collet.**

Les histiocytes (Rat) qui ont phagocyté des particules très fines de divers micas présentent des altérations spéciales, révélées par la microcinématographie en contraste de phase et consistant dans l'apparition de vacuoles claires contre lesquelles s'appliquent les particules. Les déplacements cellulaires sont arrêtés mais non les mouvements internes du cytoplasma.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons montré l'intérêt de l'étude microcinématographique en contraste de phase des cellules vivantes pour préciser l'action nocive exercée sur elles par les poussières de divers minéraux, spécialement en ce qui concerne la pathogénie des pneumoconioses.

Au cours de recherches récentes, nous avons pu constater les effets singuliers exercés par des particules très fines (3 μ et au-dessous) de divers micas : biotite (mica ferrugineux), phlogopite (mica magnésien) et muscovite, sur les histiocytes qui les ont phagocytées.

Quelle que soit leur variété minéralogique, les micas montrent une nocivité certaine pour ce type de cellules, nocivité manifestée par les phénomènes suivants.

Les cellules qui ont phagocyté une ou deux particules de mica conservent d'abord leurs capacités de déplacement et leurs mouvements cytoplasmiques internes. Les particules minérales sont logées dans le cytoplasma sans que celui-ci apparaisse à ce moment modifié dans sa structure et son comportement physiologique.

Après un temps difficile à apprécier, il apparaît dans le cytoplasma au contact même des particules des sphères très régulières, à contenu homogène et clair, ayant l'aspect de vacuoles. Leur contenu paraît épais, car elles ne se déforment que très peu au cours de leur brassage par les courants cytoplasmiques. Leur dimension, au début, est petite, de l'ordre de 1 à 2 μ; elle atteint, assez vite semble-t-il, 5 à 6 μ. La particule de mica n'est jamais contenue dans l'intérieur de la vacuole; elle est toujours extérieure à elle, disposée tangentiellement à sa surface.

([7]) Catarelli, Dellaporta, Merlin, Rostagni, Congrès de Londres, 1953,

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 680.

Ces vacuoles ne montrent jamais de déversement de leur contenu hors de la cellule, par éclatement à l'extérieur. Sur des frottis colorés au Giemsa par la technique habituelle, ce contenu apparaît toujours homogène, clair et non coloré. Sa nature n'a pu encore être précisée.

Les cellules renfermant de telles vacuoles sphériques se montrent constamment privées de toute capacité de déplacement. Elles sont incapables d'envoyer des pseudopodes adhérant au support. Par contre, elles continuent à émettre de courtes expansions de leur surface, à l'exception cependant de ces petites sphérules, souvent greffées les unes sur les autres, qui caractérisent le phénomène du « bubbling » si souvent observé dans les cellules vivantes.

Les mouvements internes du cytoplasma demeurent toujours très actifs dans ces cellules, cependant privées de toute capacité de déplacement.

Certaines cellules peuvent renfermer plusieurs de ces sphères, correspondant à autant de particules, habituellement trois ou quatre, quelquefois six ou huit, de tailles inégales souvent, mais généralement assez grosses. Le cytoplasma apparaît alors bourré de telles sphères transparentes. Malgré cela, il présente encore des mouvements de brassage interne très nets bien que lents.

Finalement, vient un moment où ces mouvements cessent. Toute la cellule est immobile. A la différence de ce qui se passe souvent dans la phase terminale habituelle des cellules en voie d'altération, le cytoplasma des cellules à poussières de mica paraît demeurer à l'état de gel jusqu'à la mort de l'élément. On ne constate pas l'agitation brownienne montrée par le cytoplasma transformé en sol.

Les cellules lésées par le mica ne présentent pas de phénomènes de pinocytose terminale [Zollinger (2)], avec émission de « blisters ».

Jusqu'à présent, parmi les minéraux étudiés par cette méthode microcinématographique, les micas seuls ont montré une telle action sur les cellules phagocytaires.

Les mécanismes de cette action nocive si spéciale du mica demeurent encore indéterminés.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un fascicule émanant de l'Institut français de Mayence et intitulé : *La classe de français. Revue pour l'enseignement du français*, n° 4, dans lequel il a écrit plusieurs articles.

M. **Émile Borel** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie d'un petit Livre : *Les nombres premiers*, que je viens de publier dans la Collection *Que sais-je ?* J'ai essayé d'y

(2) *Amer. J. Pathol.*, 24, 1948, p. 545, 569, 797, 1039.

exposer les propriétés essentielles des nombres premiers pouvant être obtenues d'une manière élémentaire, sans faire appel à la théorie des fonctions. J'y ai donné également des statistiques inédites déduites de tables de nombres premiers, effectuées sur ma demande par Z. Sougarev en 1938 et 1939. Cette publication complète les résultats donnés dans ma Note sur le théorème de Goldbach ([1]). Certaines de ces statistiques devraient être complétées et pourraient fournir des suggestions intéressantes sur les intervalles qui séparent deux nombres premiers consécutifs.

M. **Jean Chazy** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un petit livre que je viens de publier dans la Collection *Euclide*. Ce livre réunit et développe différentes questions qui constituent une sorte de partie fixe du Cours de *Mécanique céleste* de la Sorbonne.

On peut dire que, depuis soixante ans, presque tous les astronomes de position de tous les pays du monde ont appris la Mécanique céleste dans les quatre tomes de Tisserand; aujourd'hui quelques chapitres de Tisserand ont vieilli, sont dépassés; certains sont à peu près intacts. D'autre part Poincaré a développé dans ses six volumes une Mécanique céleste d'application moins immédiate que celle de Tisserand, et qui prolonge et domine les problèmes de la pratique, parfois en donne une solution simple; il semble d'ailleurs que bien des chapitres de Poincaré soient insuffisamment exploités. Il n'est pas facile en Mécanique céleste, à partir de ces œuvres immenses de deux Confrères illustres, de sortir de leur ombre; j'ai voulu cependant sur plusieurs points importants présenter quelques simplifications ou quelques éléments nouveaux. Je n'ai retenu dans le sous-titre : Équations canoniques et variation des constantes, que les deux questions où j'ai fait les mises au point les plus originales.

M. **Emmanuel de Margerie** fait hommage à l'Académie d'une Notice en langue anglaise sur *François-Antoine-Alfred Lacroix* (1863-1948), parue dans les *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*.

M. **Maurice Caullery** fait hommage à l'Académie, au nom de M. **Constantin Dawydoff**, du supplément XXXVII du *Bulletin biologique de France et de Belgique* contenant un Mémoire de ce Savant : *Contribution à l'étude des invertébrés de la faune marine benthique de l'Indochine*.

M. **Jules Rouch** fait hommage d'un Mémoire intitulé : *Solitudes dans les régions polaires*, extrait du *Bulletin de la Section de Géographie* du Comité des travaux historiques et scientifiques 1951.

([1]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 317.

CORRESPONDANCE.

M. **Georges Teissier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, par le décès de M. *Charles Pérez*.

M. **Philibert Guinier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Annuaire du Muséum national d'histoire naturelle pour l'année* 1953.

2° H. Poisson et G. Barbier. *Le Cinquantenaire de l'Académie malgache*.

3° Ministère des Colonies du Royaume de Belgique. Commission de Géologie. *Esquisse tectonique du Congo belge et du Ruanda-Urundi à l'échelle du* 1/3 000 000, dressée par L. Cahen, et *Notice explicative*.

4° João de Carvalho e Vasconcellos. *Formas cultivadas de arroz existentes em Portugal* (*Seu estudo botânico e classificação*), avec *Apêndice I et II*.

5° Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe, n° 1. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Greifswald*.

6° *Soap, Perfumery and Cosmetics. Year Book and Buyer's Guide* 1953, edited by F. V. Wells.

7° Česká Akademie věd a uměni v Praze. *Zoologie bezobratlých*, par Julius Komárek.

8° Id. *Úvod do plasmatologie*, par F. K. Studnička.

ALGÈBRE. — *Sur les matrices quasi inverses et les matrices quasi-unités.* Note de M. **Mirko Stojakovic**, présentée par M. Paul Montel.

Dans un article récent [1], nous avons introduit la méthode d'inversion des matrices rectangulaires par le procédé des déterminants rectangulaires. Nous donnons ici quelques théorèmes concernant cette classe nouvelle de matrices inverses.

Il est facile de vérifier tout d'abord le

Théorème 1. — *Soit donnée la matrice* A *d'ordre* $l \times k$, $l \leqq k$ (*ou* $l \geqq k$) *de*

(1) Mirko Stojakovic, *Bull. de la Soc. des Math. et Phys. de la R. P. de Serbie*, 4, nos 1-2, 1952.

rang l (ou k). La matrice $A'(AA')^{-1}$ *ou* $(A'A)^{-1}A'$ *est la matrice inverse à droite (à gauche) de la matrice* A [2].

Sous les mêmes conditions sur l'ordre et le rang de la matrice A, on a aussi le

THÉORÈME 2. — *Si* $\text{dét}\,A \neq 0$, *on aura une matrice inverse à droite (à gauche) de la matrice* A, *en prenant pour ses éléments les valeurs* $A_{ij}/\text{dét}\,A$ *au lieu des éléments* a_{ji} *de la matrice* A (*où* A_{ij} *est le cofacteur complémentaire de* a_{ij} *dans le développement laplacien de* A') [1].

Les deux expressions de la matrice inverse données par le théorème 1 et par le thèorème 2 ne coïncident pas en général. Par exemple, la matrice

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} \tag{1}$$

a pour inverse à droite, d'après le théorème 1, la matrice

$$\frac{1}{21}\begin{bmatrix} 9 & -1 \\ 3 & 2 \\ -6 & 10 \end{bmatrix}$$

et, d'après le théorème 2, la matrice

$$\frac{1}{7}\begin{bmatrix} 3 & -1 \\ 1 & 2 \\ -2 & 3 \end{bmatrix}.$$

On pouvait le prévoir, parce que, en général, la condition $AA^{-1} = I$ (ou $A^{-1}A = I$) est équivalente aux l^2 (ou k^2) équations avec $lk \geqq l^2$ (ou $lk \geqq k^2$) inconnues et, par conséquent, on peut avoir $\infty^{l(k-l)}$ (ou $\infty^{k(l-k)}$) inversions différentes pour la matrice A.

Définition 1. — Si la matrice A^{-1} est une des matrices inverses à droite (à gauche) de la matrice A, elle est la matrice quasi-inverse à gauche (à droite) de la matrice A.

Définition 2. — Si la matrice A^{-1} est une des matrices inverses à droite (à gauche) de la matrice A, la matrice $A^{-1}A$ (ou AA^{-1}) est la matrice quasi-unité par rapport à la matrice A.

On peut justifier ces dénominations en vérifiant les relations suivantes :

(*a*) $AE = A \qquad (EA = A)$,

(*b*) $EA^{-1} = A^{-1} \qquad (A^{-1}E = A^{-1})$,

(*c*) $EE = E^2 = E \qquad (E^n = E,\ n = 1, 2, \ldots)$,

(*d*) $E(E - I) = 0$.

Si l'on prend la matrice inverse d'après le théorème 1 on a de plus

(*e*) $EA' = A' \qquad (A'E = A')$.

---

[2] A. BJERHAMMAR, *Bull. géod. Paris*, n° 20, 1951.

Nous avons démontré le théorème suivant :

THÉORÈME 3. — *Si* A^{-1} *est une matrice inverse à droite (à gauche) de la matrice* A, *la matrice* $E = A^{-1}A$ (*ou* $E = AA^{-1}$) *vérifie la relation*

$$\mathrm{tr}_i = \binom{l}{i} \qquad \left[\text{ou } \mathrm{tr}_i E = \binom{k}{i}\right] \qquad [i = 1, 2, \ldots, \max(l, k)],$$

où $\mathrm{tr}_i E$ *est la somme de tous les déterminants des mineurs principaux d'ordre* i *de la matrice* A.

On peut vérifier ce théorème en l'appliquant au cas trivial où l'on a $E = I$ (c'est-à-dire en prenant une matrice carrée A) mais la démonstration générale n'en est pas aussi évidente.

Par exemple, en prenant encore la matrice (1), on a

$$\mathrm{tr}_1 E = 2 = \binom{2}{1}, \qquad \mathrm{tr}_2 = 1 = \binom{2}{2}, \qquad \mathrm{tr}_3 E = 0 = \binom{2}{3}.$$

Du théorème 3, on peut déduire immédiatement le

THÉORÈME 4. — *Le polynome caractéristique de toute matrice quasi-unité de la matrice* A *est de la forme*

$$\lambda^l(\lambda - 1)^{k-l} \qquad [\text{ou } \lambda^k(\lambda - 1)^{l-k}].$$

On a aussi le

THÉORÈME 5. — *Le rang de la matrice* E *est égal au rang de la matrice* A.

Nous avons trouvé aussi quelques applications de ces théorèmes pour l'étude des systèmes d'équations linéaires.

ALGÈBRE. — *Sur la dérivation totale par rapport à une forme quadratique régulière dans l'algèbre extérieure de degré* $2n$. Note (*) de M. **MARCEL VIVIER**, présentée par M. Joseph Pérès.

Exposé d'une méthode de dérivation qui permet de retrouver certains résultats concernant la décomposition d'une forme extérieure F selon les puissances croissantes d'une forme quadratique régulière Δ (1) et surtout de calculer effectivement les éléments de cette décomposition. On explicite en particulier la condition imposée à F pour être divisible par Δ et l'on détermine le quotient.

1. Soient $X_1, \ldots, X_m$ des indéterminées à multiplication extérieure, K le corps commutatif associé des formes de degré zéro, a_i les monomes de degré p en $X_k\left[i = 1, \ldots, \binom{m}{p}\right]$ et α un monome quelconque de degré x (en X_k). Si l'on peut écrire $\alpha f = a_i$ on dit que f est la dérivée de a_i par rapport à α et l'on pose $f = \partial a_i / \partial\alpha$. Si f n'existe pas on pose $\partial a_i / \partial\alpha = 0$.

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) *Cf.* TH. H. LEPAGE, *Sur certains idéaux de l'algèbre extérieure de degré* $2r$. *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 1950, **24**, *Algèbre et théorie des nombres* p. 181-186.

Pour une forme de degré p : $F_p = \sum_i \lambda_i a_i (\lambda_i \in K)$, on pose

$$\frac{\partial F_p}{\partial \alpha} = \sum \lambda_i \frac{\partial a_i}{\partial \alpha} \qquad \text{d'où} \qquad \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{\partial F_p}{\partial \alpha}\right) = \frac{\partial F_p}{\partial(\alpha\,\beta)}.$$

2. Si $\alpha_{j1}, \ldots, \alpha_{jN_j}$ sont tous les monomes du degré j en les éléments de α avec $\alpha'_{jt} = \partial\alpha/\partial\alpha_{jt}$; $(\alpha_{01} = 1, \alpha'_{01} = \alpha)$; U et V étant des formes en X_i de degrés u et v, on a

$$(1) \qquad \frac{\partial(U, V)}{\partial \alpha} = \sum_{j=0}^{j=x} \sum_{t=1}^{t=N_j} (-1)^{(u-j)(x-j)} \frac{\partial U}{\partial \alpha_{jt}} \frac{\partial V}{\partial \alpha'_{jt}}.$$

En particulier si $\alpha = X_1 X_2$, il vient

$$(2) \qquad \frac{\partial(U, V)}{\partial \alpha} = \frac{\partial U}{\partial \alpha} V + U \frac{\partial V}{\partial \alpha} + (-1)^{u-1}\left[\frac{\partial U}{\partial X_1}\frac{\partial V}{\partial X_2} - \frac{\partial U}{\partial X_2}\frac{\partial V}{\partial X_1}\right].$$

3. Théorème. — *Si la forme de degré pair* P *est telle que* $P.P\ldots P = P^h \neq 0$ *l'équation* $PF_p = 0$ *entraîne* $F_p = 0$ *pour* $p < h$ *car, par des dérivations successives, de* $PF_p = 0$ *on tire* $P^{p+1}\lambda_i = 0$ *d'où* $\lambda_i = 0$ *quel que soit* i, *si* $p + 1 \leqq h$.

Avec $r = 2$, $m = 2n$ on retrouve ainsi le premier théorème de M. Lepage.

4. *Nous supposons désormais que* $m = 2n$ et nous considérons une forme quadratique $\Delta = \sum_{(ij)} p_{ij} X_i X_j$, $(p_{ij} \in K)$ régulière en ce sens que la matrice (p_{ij}) est inversible.

On pose $(p_{ij})^{-1} = (p^{ij})$. J'appelle *dérivée totale* par rapport à Δ d'une forme extérieure quelconque F, la quantité

$$\frac{dF}{d\Delta} = \sum_{(ij)} p^{ij} \frac{\partial F}{\partial X_j X_i}.$$

On tire alors de (2) :

$$(3) \qquad \boxed{\frac{d(\Delta F_p)}{d\Delta} = (n-p)F_p + \Delta \frac{dF_p}{d\Delta}.}$$

Si F_p est de degré un ou zéro (3) s'applique encore avec $dF/d\Delta = 0$. Nous convenons d'écrire $(d/d\Delta)(dF/d\Delta) = d^2F/d\Delta^2$, En dérivant r fois la quantité $\Delta^x F_p$, $(r \leqq x)$ il vient

$$(4) \qquad \frac{d^r(\Delta^x F_p)}{d\Delta^r} = \xi^p_{r,x} \Delta^{x-r} F_p + \Delta^{x-r+1} \Phi_{p-2},$$

avec

$$(5) \qquad \xi^p_{r,x} = \frac{x!}{(x-r)!} \frac{(n-p-x+r)!}{(n-p-x)!}.$$

En particulier pour $x = r$ [avec $\Delta^0 = 1$ dans (4)]

$$(6) \qquad \xi^p_{x,x} = x! \frac{(n-p)!}{(n-p-x)!}.$$

5. $\xi^p_{r\,x}$ n'est pas nul suivant que $p + x \leqq n$ ou $p + x > n + r$.

Conséquences. — *a.* avec $F_p = 1$, $r = x = n$, $\xi^0_{nn} = (n!)^2$ donc $\Delta^n \neq 0$ et en application du théorème (§ 3) $\Delta^x F = 0$ entraîne $F = 0$ *quand* $p + x \leqq n$;

b. si $p \leqq n$, les conditions $dF_p/d\Delta = 0$ et $\Delta^{n-p+1} F_p = 0$ sont équivalentes; $\partial F/\partial\Delta = 0$ implique que Δ *ne peut pas diviser* F_p;

c. si $p > n$, F est toujours divisible par Δ (second théorème de M. Lepage).

6. $2s$ étant le plus grand nombre pair contenu dans p il résulte de *b* que les formes d'ordre p : $a_{p-2x}\Delta^x$, $(x = 0, 1, \ldots, s)$ sont linéairement indépendantes si $a_{p-2x} \neq 0$ et $da_{p-2x}/d\Delta = 0$ et que le développement éventuel

$$(7) \qquad F = \sum_{x=0}^{x=s} a_{p-2x}\Delta^x \quad \text{est unique.}$$

Les quantités $\Delta^x(d^x F_p/d\Delta^x)$ s'expriment linéairement en les $a_{p-2x}\Delta^x$ à l'aide d'une matrice triangulaire inversible. Ces deux suites de formes ont donc le même rang. On peut poser

$$x!\,\frac{(n-p+2x)!}{(n-p+x)!}\,a_{p-2x} = \frac{d^x F}{d\Delta^x} + \sum_{i=1}^{i=s-x} \Delta^i \frac{d^{x+i}F}{d\Delta^{x+i}} y_i^{p-2x} \qquad (\text{pour } x = 0, \ldots, s).$$

Les coefficients $y \in K$ se calculent par récurrence *en écrivant que les équations* $da_{p-2x}/d\Delta = 0$ *sont identiquement vérifiées.* Pour $x = 0$ en faisant $x! = 1$, $d^0 F/d\Delta^0 = F$ dans la formule précédente on trouve en particulier (avec $\beta = n - p$)

$$(9) \qquad a_p = F_p + (\beta+1)!\sum_{i=1}^{i=s} \frac{(-\Delta)^i}{i!(\beta+i+1)!}\,\frac{d^i F_p}{d\Delta^i}.$$

Toute forme F s'exprime donc comme en (7) et les polynomes a se calculent par la méthode exposée ci-dessus. Notamment pour que F_p *soit divisible par* Δ, *il faut et il suffit que le second membre de* (9) *s'annule.* (9) *fournit alors immédiatement le quotient* F/Δ.

7. Si $p = n + h$, $F_p = \Delta^h \Phi_{n-h}$; Φ_{n-h} ayant *a priori* la forme canonique (7). L'élément de degré i (en Δ) dans $d^h F_p/d\Delta^h$ est égal au produit de son homologue dans Φ par $[(h+i)!/i!]^2$. Il en résulte qu'en développant $d^h F/d\Delta^h$ comme au paragraphe 6 on retrouvera les éléments de F_p. (On notera que $d^x F/d\Delta^x = 0$, pour $x = s, \ldots, h$, entraînerait $F = 0$.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines suites itérées.*

Note (*) de M. **Mahmud Bajraktarevic**, présentée par M. Gaston Julia.

Étude d'une solution de l'équation fonctionnelle $f[g(2x)] = g(x)$.

1. Soit $f(x)(-a \leqq x \leqq a)$ une fonction qui satisfait aux conditions :

$$(1) \qquad \begin{cases} f(x_1) \leqq f(x_2)\,(x_1 < x_2), \quad f(-a) \geqq 0, \quad f(x) > x\,(x < a), \\ f(a) = a, \quad f(x) \to \omega\,(x \uparrow \omega,\ 0 \leqq \omega \leqq a) \end{cases}$$

(*) Séance du 16 février 1953.

ω étant le plus petit nombre de cette propriété. A tout nombre z du segment $I = (0, 2)$ représenté dans le système binaire par $z = d_0, d_1 d_2 \ldots$, correspond une suite unique $x_\nu(z, 0) = \varepsilon_0 f\{\varepsilon_1 f[\ldots(\varepsilon_\nu f(0))\ldots]\}[\nu = 0, 1, 2, \ldots;$ $\varepsilon_\nu = (1 - 2d_\nu)/(1 - 2d_{\nu-1}),\ d_{-1} = 0]$, en admettant que les deux suites qui correspondent au nombre $z = p/2^q$ (p et q entiers, $0 < p < 2^{q+1}$, $q \geqq 0$), ne constituent qu'un élément de l'ensemble des suites $[x_\nu(z, 0)]$.

On a les résultats suivants :

A. Chaque suite $[x_\nu(z, 0)]$ a tout au plus deux points d'accumulation : le point d'accumulation supérieur $\bar{\xi}(z)$ et le point d'accumulation inférieur $\underline{\xi}(z)$.

B. $\omega \geqq \bar{\xi}(z) \geqq \underline{\xi}(z) \geqq \bar{\xi}(\bar{z}) \geqq \underline{\xi}(\bar{z}) \geqq -\omega\ (0 \leqq z < \bar{z} \leqq 2)$.

C. On a $\bar{\xi}(z) + \underline{\xi}(2 - z) = 0\ (0 \leqq z \leqq 2)$.

D. Si $z \downarrow z_0\ (0 \leqq z_0 < 2)$, $\underline{\xi}(z)$ et $\bar{\xi}(z)$ tendent vers $\underline{\xi}(z_0)$; si $z \uparrow z_0\ (0 < z_0 \leqq 2)$, elles tendent vers $\bar{\xi}(z_0)$. Si l'on a $\underline{\xi}(z) = \bar{\xi}(z)$ pour chaque z de I, cette fonction est continue dans I. Dans ce cas on a $f(-a) = f(-\omega) = 0$.

2. Si $f(x)$ satisfaisant aux conditions (1) est continue et strictement croissante, on a :

1° Les fonctions $\underline{\xi}(z)$ et $\bar{\xi}(z)$ sont strictement décroissantes.

2° S'il existe un seul point z de I tel que $\underline{\xi}(z) < \bar{\xi}(z)$, les points de discontinuité de $\underline{\xi}(z)$ et $\bar{\xi}(z)$ sont partout denses dans I.

3° Pour que $\underline{\xi}(z)$ soit continue dans I : A. Il faut et il suffit que l'on ait : $f(-a) = 0$, $x_{\nu+1}(z, 0) - x_\nu(z, 0) \to 0\ (\nu \to \infty)$; B. Il faut que l'équation $t = -f[-f(t)]\ (-a < t < 0)$ ait une solution unique.

Si $f(x)$ a une dérivée $f'(x)\ (-a < x < a)$ et si $f(-a) = 0$, on a :

C. $-\underline{\xi}(z)$ sera continue lorsque $f'(x) \leqq q < 1\ (-a < x < a,\ q > 0)$.

D. Si $f(x)$ est convexe pour $-a \leqq x \leqq a$, $\xi(z)$ est continue dans I.

Si $f(x)$ est concave, alors $\underline{\xi}(z)$ sera une fonction continue :

E. Lorsque $f'\{-f(\overset{1}{f}[\ldots(\overset{n}{f}(0))\ldots])\}.[f'(0)]^n \leqq q < 1\ (n = 0, 1, 2, \ldots)$;

F. Ou, lorsque $f'(x) \leqq q.f'(0).(1 + x/a)^\varkappa\{0 < q < 1;\ -a \leqq x \leqq -a[1 - f'(a)];$ $\varkappa = [-\log f'(0)/\log f'(a)]\}$.

3. Considérons maintenant la suite $x_n(z, t) = \varepsilon_0 f\{\ldots[\varepsilon_n f(t)]\ldots\}$ $(n = 0, 1, 2, \ldots;\ -a \leqq t \leqq a;\ 0 \leqq z \leqq 2)$, z et t étant deux nombres déterminés. Si $f(x)$ satisfait aux conditions (1), la suite $[x_n(z, t)]$ a la propriété : Posant (pour $n \to \infty$) $\lim x_n(z, t) = \xi(z, t)$ dans le cas où cette limite existe, on a

$$\limsup x_n(z, t) = \bar{\xi}(z, t), \qquad \liminf x_n(z, t) = \underline{\xi}(z, t),$$

$$\xi(z, t) = \xi(z, 0) \qquad \text{ou} \qquad \bar{\xi}(z, t) = \bar{\xi}(z. 0),\ \underline{\xi}(z, t) = \underline{\xi}(z, 0)\ (-a \leqq t \leqq a),$$

sauf le cas où l'on a simultanément $\omega \leqq t \leqq a$, $z = p/2^q$ et alors

$$\bar{\xi}(z, 0) \geqq \bar{\xi}(z, t) \geqq x_{q-1}(z, 0) \geqq \underline{\xi}(z, t) \geqq \underline{\xi}(z, 0),$$

4. Soit $f(x)$ une fonction quelconque définie sur le segment $-a \leqq x \leqq a$ et soumise à la seule condition $-a \leqq f(x) \leqq a$. Dans ce cas $x_n(z, t)$, considérée comme fonction uniquement de z, possède les propriétés suivantes :

A. Si $z'_{\nu,n}, z''_{\nu,n}$ $(n = 0, 1, 2, \ldots; \nu = 1, 2, \ldots, 2^{n+1} - 1)$ indiquent les deux formes du nombre $\nu/2^n$ représenté dans le système binaire, la première de période 0, la deuxième de période 1, on a :

$$\lim_{n \to \infty} \frac{1}{2^n} \sum_{\nu=1}^{p} x_n(z''_{\nu,n}, 0) = \int_0^z \xi(t, 0)\, dt \qquad (p = [2^n z],\ 0 \leqq z \leqq 2),$$

l'intégrale étant prise dans le sens de Riemann ou celui de Lebesgue suivant que $\xi(z, 0)$ est intégrable dans le sens de Riemann ou non.

B. — En admettant que $f(x)$ satisfait aux conditions (1), on obtient le résultat : Pour que la fonction limite $\xi(z)$ de $[x_\nu(z, 0)]$ soit continue dans J, il faut et il suffit qu'on puisse trouver, pour chaque $\varepsilon > 0$, un nombre $N(\varepsilon)$ tel que $x_n(z''_{\nu,n}, 0) - x_n(z'_{\nu,n}, 0) < \varepsilon$ pour chaque $n > N(\varepsilon)$ et $\nu = 1, 2, \ldots, 2^{n+1} - 1$.

5. — Donnons enfin une réciproque des propriétés annoncées en 1.

A toute fonction $g(z)$ définie et continue du côté gauche (droit) sur le segment $(0 \leqq z \leqq 2)$, décroissante et telle que : $g(0) = -g(2) = a > 0$, $[g(z) + g(2-z)] \to 0 (z \uparrow z_1, 0 < z_1 \leqq 2)$, $g(2z_1) = g(2z_2)$ entraîne $g(z_1) = g(z_2)$, correspond toujours une fonction $f(x)$ et une seule, définie sur l'ensemble E des valeurs de $g(z)$ et jouissant des propriétés (1) $(\omega = a)$ telle que la fonction limite $\bar{\xi}(z)$ [ou $\xi(z)$] de la suite $[x_\nu(z, 0)]$ correspondante est égale à $g(z)$. Sur l'ensemble $\bar{C}(E) = (-a, +a) - E$ la fonction $f(x)$ peut être définie arbitrairement. D'après les résultats cités dans 1. et 5. il existe une correspondance biunivoque entre $f(x)$ satisfaisant à (1) et $g(z)$ égale à $\bar{\xi}(z)$ [ou à $\underline{\xi}(z)$], réalisée par l'intermédiaire de la suite $[x_\nu(z, 0)]$. Cette correspondance a son expression analytique dans l'équation fonctionnelle $f[g(2z)] = g(z)$ $(0 \leqq z \leqq 1)$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Prolongement analytique par la méthode de la transformation généralisée de série en série.* Note (*) de M. **Michaël Maschler**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(z)$ représentée par la série

(1) $$c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots, \qquad |z| < R.$$

et soit

$$a_{n,k} = \binom{k}{n} \lambda^{k-n} (1-\lambda)^n \qquad (n, k = 0, 1, 2, \ldots),$$

où λ est un nombre complexe.

(*) Séance du 11 août 1952.

M. P. Vermes [1] a montré que la série $\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} a_{n,k} c_k z^k$ converge dans un certain domaine $D(\lambda)$ et que la somme est $f(z)$. L'union des domaines $D(\lambda)$ pour toutes les valeurs de λ est l'ensemble de tous les points jusqu'auxquels la série peut être prolongée par un seul « pas » de la méthode des séries de Taylor.

Le but de cette Note est de généraliser la méthode de M. Vermes en employant une sommation « $(s+1)$-uple ». On arrivera de la série (1) à une autre série qui converge dans un certain domaine vers l'une des « vraies valeurs » de $f(z)$. On peut arriver aussi à un point de ce domaine en s « pas » de la méthode de Taylor.

THÉORÈME 1. — *Soit $f(z)$ représentée par la série $c_0+c_1(z-z_0)+c_2(z-z_0)^2+\ldots$ dans le cercle Γ_0 de centre z_0 et de rayon positif. Considérons le prolongement analytique de cette série dans les cercles $\Gamma_1, \Gamma_2, \ldots, \Gamma_s$ de centres $z_1, z_2, \ldots, z_s$; respectivement, $z_1 \in \Gamma_0$, $z_2 \in \Gamma_1, \ldots, z_s \in \Gamma_{s-1}$.*

Soit $z_{s+1} \neq 0$ un point du cercle Γ_s. Alors

$$f(z_{s+1})=\sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_0}^{\infty} \cdots \sum_{n_s=n_{s-1}}^{\infty} \left[\binom{n_1}{n_0}\binom{n_2}{n_1}\cdots\binom{n_s}{n_{s-1}}(\lambda_1-\lambda_0)^{n_s-n_{s-1}} \times (\lambda_2-\lambda_1)^{n_{s-1}-n_{s-2}}\ldots(\lambda_s-\lambda_{s-1})^{n_1-n_0}(1-\lambda_s)^{n_0} c_{n_s} z_{s+1}^{n_s}\right].$$

où

$$\lambda_\nu=\frac{z_\nu}{z_{s+1}} \qquad (\nu=0, 1, 2, \ldots, s).$$

La démonstration s'obtient par induction.

COROLLAIRE 1. — *$f(z_{s+1})$ dépend de $z_\nu/z_{s+1}=\lambda_\nu$ et non des z_ν seuls.*

COROLLAIRE 2. — *Si $f(z)$ est représentée par (1), on a*

$$f(z_{s+1})=\sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_0}^{\infty} \cdots \sum_{n_s=n_{s-1}}^{\infty} \left[\binom{n_1}{n_0}\binom{n_2}{n_1}\cdots\binom{n_s}{n_{s-1}}\lambda_1^{n_s-n_{s-1}} \times (\lambda_2-\lambda_1)^{n_{s-1}-n_{s-2}}\ldots(\lambda_s-\lambda_{s-1})^{n_1-n_0}(1-\lambda_s)^{n_0} c_{n_s} z_{n_s}^{s+1}\right].$$

$$z_{s+1} \neq 0, \qquad \lambda_\nu=\frac{z_0}{z_{s+1}} \qquad (\nu=1, 2, \ldots, s).$$

THÉORÈME 2. — *Si $f(z)$ est holomorphe en tout point fini du plan z, sauf en $z=1$, et est représentée par (1) dans le cercle-unité, alors la série infinie*

$$\sum_{n_0=0}^{\infty} \sum_{n_1=n_0}^{\infty} \cdots \sum_{n_s=n_{s-1}}^{\infty} a_{n_0, n_1, \ldots, n_s} c_{n_s} z^{n_s}, \tag{2}$$

où

$$a_{n_0, n_1, \ldots, n_s}=\binom{n_1}{n_0}\binom{n_2}{n_1}\cdots\binom{n_s}{n_{s-1}}\lambda_1^{n_s-n_{s-1}}(\lambda_2-\lambda_1)^{n_{s-1}-n_{s-2}}\ldots(\lambda_s-\lambda_{s-1})^{n_1-n_0}(1-\lambda_s)^{n_0},$$

---

(1) P. VERMES, Series to series transformation and analytic continuation by matrix méthods (*Amer. Journ. of Math.*, 1949).

λ_ν *étant des nombres complexes arbitraires, convergera pour toute valeur de z qui satisfait à toutes les inégalités*

$$(3)\quad |\lambda_1| < \frac{1}{|z|};\quad |\lambda_\nu - \lambda_{\nu-1}| < \left|\frac{1}{z} - \lambda_{\nu-1}\right| \quad (\nu = 2, 3, \ldots, s);\quad |1-\lambda_s| < \left|\frac{1}{z} - \lambda_s\right|.$$

L'ensemble de tous ces z, qui contient le point $z=0$, est un domaine. La valeur de la série dans ce domaine est une « vraie valeur » de $f(z)$.

La démonstration est analogue à celle de M. Vermes pour le cas de $s=1$.

Soit $D(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_s) \equiv D$ le domaine (3). On reconnaît immédiatement ses propriétés : il est formé des points communs à des cercles (sur la sphère de Riemann). $z=1$ n'appartient pas à D. Il n'est pas nécessaire que D soit un domaine étoilé par rapport à l'origine. (D'après M. Vermes, D est étoilé par rapport à l'origine, pour $s=1$).

Définition. — La partie commune à tous les domaines ζD, qui correspondent à tous les points singuliers ζ de $f(z)$, forme un domaine que nous désignons par $\Pi\zeta D$. Nous l'appellerons « domaine d'efficacité de $f(z)$ correspondant à D ».

Théorème III. — *Si $f(z)$ est représentée par* (1), *la série* (2) *converge vers une « vraie valeur » de $f(z)$ dans $\Pi\zeta D$, où $D \equiv D(\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_s)$.*

La démonstration est analogue à celle de M. Vermes pour le cas de $s=1$.

Corollaire. — *Si w_1 est une des valeurs de $f(z)$ pour $z = z_1 \neq 0$, il existe des nombres λ_ν tels que la somme de* (2) *soit égale à w_1.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques théorèmes de Hille et Tamarkin.* Note de M. Udita Narayana Singh, présentée par M. Paul Montel.

1\. On désigne par $C(k)$ la classe des fonctions f qui sont intégrables au sens de Lebesgue dans chaque intervalle fini et qui satisfont à la condition

$$(1.1)\qquad \int_0^x |f(\xi)|\,d\xi = O(|x|^k) \qquad \text{pour } |x| \to \infty,$$

où k désigne un nombre positif fini.

La classe des fonctions f satisfaisant à la condition supplémentaire

$$(1.2)\qquad \int_0^x |f(\xi)|\,d\xi = O(|x|^k) \qquad \text{pour } |x| \to 0$$

sera désignée par $C'(k)$.

On voit facilement que les classes $C(0)$ et $C'(0)$ sont, toutes les deux, identiques à la classe L_1, et, si $f \in L_p (1 < p < \infty)$, que $f \in C'(1/q)$, $(1/p + 1/q = 1)$. Par contre, on trouve des fonctions de la classe $C'(k)$, $(0 < k < 1)$, qui n'appartiennent à aucune classe L_p.

Carleman ([1]) a démontré que, à chaque fonction $f(x)$ de la classe $C(k)$, on peut faire correspondre un couple de fonctions analytiques $f_1(z)$ et $f_2(z)$, régulières respectivement pour $I(z) > 0$ et $I(z) < 0$, et telles qu'on ait

$$(1.3) \qquad \lim_{y \to +0} \int_{x'}^{x''} \{f_1(x+iy) - f_2(x-iy)\}\, dx = \int_{x'}^{x''} f(x)\, dx$$

uniformément dans chaque intervalle $a \leq x' \leq x'' \leq b$, a et b étant finis quelconques. On peut aussi affirmer que $\lim_{y \to +0} \{f_1(x+iy) - f_2(x-iy)\} = f(x)$ presque partout. Les fonctions $f_1(z)$ et $f_2(z)$ sont déterminées d'une manière unique à un polynome près.

Si $f \in C'(k)$, $(0 \leq k < 1)$, les fonctions $f_1(z)$ et $f_2(z)$ sont déterminées par la relation

$$(1.4) \qquad \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(\xi)}{\xi - z}\, d\xi = \begin{cases} f_1(z) & \text{pour } I(z) > 0, \\ f_2(z) & \text{pour } I(z) < 0. \end{cases}$$

Nous appellerons l'intégrale figurant dans (1.4) l'intégrale de Cauchy de f.

S'il existe une fonction analytique $f(z)$, régulière dans le demi-plan supérieur, telle qu'on ait $\lim_{y \to +0} f(x+iy) = f(x)$ presque partout, nous dirons que $f(x)$ est la fonction limite de $f(z)$.

On désigne aussi par $g_1(z)$ et $g_2(z)$ le couple de fonctions analytiques, régulières respectivement pour $I(z) > 0$ et $I(z) < 0$, qui représente la transformée de Fourier généralisée au sens de Carleman ([2]) d'une fonction f [ou bien du couple (f_1, f_2) correspondant à f] de la classe $C(k)$.

2. Nous avons démontré les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *Soit f une fonction de la classe $C'(k)$, $(0 \leq k < 1)$. Une condition nécessaire et suffisante pour que $f(x)$ soit la fonction limite d'une fonction analytique $f(z)$, régulière pour $I(z) > 0$ et représentée par l'intégrale de Cauchy de f, est que*

$$(2.1) \qquad \lim_{y \to +0} \{g_1(x+iy) - g_2(x-iy)\} = 0$$

uniformément dans chaque intervalle fini fermé de l'axe réel négatif $(a \leq x \leq b < 0)$.

Ce théorème est une généralisation d'un théorème de Hille et Tamarkin ([3]).

Théorème. 2. — *Soit f une fonction de la classe $C'(k)$, $(0 \leq k < 1)$ et soit (f_1, f_2) le couple de fonctions analytiques [régulières respectivement pour $I(z) > 0$ et $I(z) < 0$] représentant f. Il existe alors un autre couple de fonctions analytiques, (g_1, g_2) [régulières respectivement pour $I(z) > 0$ et $I(z) < 0$], dont la transformée de Fourier généralisée est le couple (f_1, f_2). Une condition nécessaire et suffisante*

([1]) *L'intégrale de Fourier et questions qui s'y rattachent*, Uppsala, 1944, p. 42-47.

([2]) *Loc. cit.*, p. 49.

([3]) *Ann., Math.*, (2), 34, 1933, p. 606-614.

pour que la fonction $f(x)$ soit la fonction limite d'une fonction analytique $f(z)$ régulière dans le demi-plan $I(z) > 0$ et qu'elle soit représentée par l'intégrale de Cauchy de f, est que

(2.2) $$\lim_{y \to +0} |g_1(x+iy) - g_2(x-iy)| = 0$$

uniformément dans chaque intervalle fini fermé de l'axe réel positif $(0 < a \leq x \leq b)$.

Le théorème 2 est une généralisation d'un autre théorème de Hille et Tamarkin ([4]).

THÉORÈME 3. — *Soit* $\Phi(x) \geq 0$ *(mais* $\not\equiv 0$*) une fonction de la classe* $L_p(1 \leq p < \infty)$. *La condition*

(2.3) $$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\operatorname{Log}\Phi(x)|}{1+x^2} dx < \infty$$

est nécessaire et suffisante pour qu'il existe une fonction $f(x) \in L_p$ *telle que*

(i) $$|f(x)| = \Phi(x) \quad \text{presque partout}$$

et

(ii) $$\lim_{y \to +0} |g_1(x+iy) - g_2(x-iy)| = 0$$

uniformément dans chaque intervalle fini fermé de l'axe réel négatif.

Paley et Wiener ont démontré ([5]) ce théorème pour la classe L_2 et Hille et Tamarkin ([6]) pour les classes $L_p(1 \leq p \leq 2)$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Classes de fonctions indéfiniment dérivables sommes de séries de Fourier lacunaires.* Note de M. **Pierre Lalaguë**, présentée par M. Paul Montel.

Adaptation du procédé de régularisation convexe à l'étude des bornes des dérivées successives de fonctions sommes de séries de Fourier lacunaires.

Soient E, une suite de nombres réels croissants $\lambda_i (i = 1, 2, \ldots)$ tels que $\lambda_1 > 1$, $\lim_{i \to \infty} \lambda_i = +\infty$, et $\{M_n\}$ une suite de nombres positifs $M_n (n = 1, 2, \ldots)$ tels qu'une infinité de M_n soient finis et que $\lim_{n \to \infty} M_n^{\frac{1}{n}} = +\infty$.

Définissons la suite $\{M_n^E\}$, *régularisée de* $\{M_n\}$ *par rapport à l'ensemble* E, *par* $T(r) = \overline{\text{borne}}_{n \geq 1}\, r^n/M_n$, $r \geq 1$, *et* $M_n^E = \overline{\text{borne}}_{i \geq 1}\, \lambda_i^n / T(\lambda_i)$.

Géométriquement, les points de coordonnées $(n, \log M_n^E)$ sont sur la plus haute ligne polygonale convexe formée de segments de pente $\log \lambda_i$ qui ne

---

([4]) *Compositio Mathematicae*, 1, 1934-35, p. 98-102.

([5]) *Fourier transforms in the Complex domain*, 1934, p. 16-17.

([6]) *Loc. cit.* ([5]).

laisse au-dessous d'elle aucun point $(n, \log M_n)$. Analytiquement, soient, pour $r \geqq 1$, $T_1(r) = \overline{\text{borne}}_{n\geqq 1}\, r^n/M_n^E$, et $N(r)$, resp. $N_1(r)$, le plus grand entier tel que $T(r) = r^{N(r)}/M_{N(r)}$, resp. $T_1(r) = r^{N_1(r)}/M^E_{N_1(r)}$.

Posons $N_i = \log(\lambda_i/\lambda_{i+1})\int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} N(r)\, r^{-1}\, dr$. Pour tout i, $T_1(\lambda_i) = T(\lambda_i)$.

Pour $\lambda_i \leqq r < \lambda_{i+1}$, on a $|N_1(r) - N_i| < 1$. Si $\{M_n^c\}$ est la suite régularisée convexe de $\{M_n\}$, $M_n^c = \overline{\text{borne}}_{r\geqq 1}\, r^n/T(r)$. On a $M_n^E \leqq M_n^c \leqq M_n$, $M^E_{N(\lambda_i)} = M^c_{N(\lambda_i)} = M_{N(\lambda_i)}$. Si $\overline{\lim}_{i\to\infty}(\lambda_{i+1}/\lambda_i) \leqq A < +\infty$, $A^n M_n^E \geqq M_n^c$.

DÉFINITION. — *Les suites* $E(\lambda_i$ *entiers croissant vers* $+\infty)$ *et* $\{M_n\}(M_n > 0)$ *étant données, soit* $C^E\{M_n\}$ *la classe des fonctions* $f(x)$ *indéfiniment dérivables sur* $[0, 2\pi]$, *telles que* $|f^{(n)}(x)| \leqq K^n M_n\, (n = 1, 2, \ldots)$, K *ne dépendant que de* f, *et* $f(x) = a_0 + \sum_{i=1}^{\infty}(a_{\lambda_i}\cos\lambda_i x + b_{\lambda_i}\sin\lambda_i x)$.

On dira que $C^E\{M'_n\}$ contient $C^E\{M_n\}$ si toute fonction de $C^E\{M_n\}$ appartient à $C^E\{M'_n\}$, que $C^E\{M_n\}$ est analytique si elle ne contient que des fonctions analytiques, dérivable si la dérivée de toute fonction de $C^E\{M_n\}$ appartient à $C^E\{M_n\}$, quasi analytique si toute fonction de $C^E\{M_n\}$ nulle en un point ainsi que toutes ses dérivées est identiquement nulle.

Comme $|a_{\lambda_i}| \leqq 1/T(K^{-1}\lambda_i)$, $C^E\{M_n\} \subset C^E\{M^E_{n+2}\}$. On peut donc appliquer aux $C^E\{M_n\}$ certains théorèmes, énoncés par M. Mandelbrojt pour les classes trigonométriques de fonctions, en remplaçant M_n^c par M_n^E, ce qui est avantageux si les λ_i présentent une infinité de lacunes assez grandes $\left[\text{telles que, notamment, } \overline{\lim}_{i\to\infty}(\lambda_{i+1}/\lambda_i) = +\infty\right]$. On peut de plus exprimer les résultats au moyen de $T(r)$ ou de $N(r)$, ce qui distingue mieux les rôles de $\{M_n\}$ et de E.

THÉORÈME. — *Si* $\lim_{n\to\infty} M_n^{\frac{1}{n}} = +\infty$, *les conditions équivalentes* $\overline{\lim}_{n\to\infty}(M^E_{n+1}/M^E_n)^{\frac{1}{n}} < \infty$ $\underline{\lim}_{i\to\infty}(\log\lambda_i)^{-2}\log T(\lambda_i) > 0$, *sont nécessaires et suffisantes pour que* $C^E\{M_n\}$ *soit dérivable.*

La fonction $F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n}[T(\lambda_{i_n})]^{-1}\cos(\lambda_{i_n}x + \pi/4)$, où λ_{i_n} est tel que $M_n^E = \lambda_{i_n}^n/T(\lambda_{i_n})$, permet de montrer la nécessité de la condition.

THÉORÈME. — *Si* $\lim_{n\to\infty} M_n^{\frac{1}{n}} = \lim_{n\to\infty} M'^{\frac{1}{n}}_n = +\infty$, *la condition* $(M_n^E)^{\frac{1}{n}} = O\left(M'^{\frac{1}{n}}_n\right)$, $n \to \infty$, *est nécessaire pour que* $C^E\{M_n\} \subset C^E\{M'_n\}$, *suffisante si* $C^E\{M_n\}$ *ou* $C^E\{M'_n\}$ *est dérivable.*

Pour que $C^E\{M_n\}$ soit analytique, il faut et suffit que $\underline{\lim}_{i\to\infty}\lambda_i^{-1}\log T(\lambda_i) > 0$.

THÉORÈME. — *Les conditions équivalentes* $\sum^{\infty} M_n^E/M^E_{n+1} = +\infty$ *et* $\sum^{\infty} N_i(\lambda_i^{-1} - \lambda_{i+1}^{-1}) = +\infty$ *suffisent pour que* $C^E\{M_n\}$ *soit quasi analytique.*

THÉORÈME. — *Soit σ l'exposant de convergence de* $E = \{\lambda_i\}$.

Si $\sigma < \overline{\lim}_{i \to \infty} (\log N_i / \log \lambda_i) < 1$, $C^E\{M_n\}$ *est quasi analytique.*

Il en résulte que, $\{M_n\}$ étant une suite positive donnée quelconque, on peut choisir des λ_i tels que $C^E\{M_n\}$ soit quasi analytique.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul de l'épaisseur des ondes de choc dans l'argon.* Note de M. **SERGE TRAVERS**, présentée par M. Joseph Pérès.

Compte tenu surtout de l'augmentation de la viscosité avec la température, et accessoirement de la majoration des coefficients de transport suivant les formules de Chapman pour les gaz non uniformes, les épaisseurs calculées sont assez voisines des épaisseurs mesurées à quinze pour cent d'erreur possible.

Caractérisant l'onde par son nombre de Mach M, j'emploie le diagramme d'état, où le volume relatif ω en abscisse représente aussi la vitesse relative d'écoulement, et où la température relative θ en ordonnée donne l'anisotropie $\alpha = (\theta_N - \theta)/\theta = (p_{n-p})/p$. Les trajectoires extrêmes sont les paraboles θ_N sans viscosité et sans conductibilité θ_A, qui se coupent au point initial $\omega = 1$, et au point final $\omega = \omega_1$; la trajectoire réelle du gaz monoatomique est vraisemblablement comprise entre la parabole de Becker, qui divise la différence des ordonnées extrêmes dans le rapport 3/2 pour $\alpha_B = \alpha$, et la parabole de Mott Smith, qui la divise par moitié pour $\alpha_B = 1{,}2\,\alpha$.

J'admets que le maximum de gradient se produit au point de Becker $\omega_B = \sqrt{\omega_1} = 1/2\sqrt{1 + 3|M^2}$, après avoir vérifié par un autre calcul que le gradient n'était jamais supérieur d'un pour cent jusqu'au point moyen $2\omega_m = 1 + \omega_1$.

2° Dans tout le domaine des mesures d'épaisseur, et même pour $M = 3$, j'interpole la viscosité dans les tables de Landolt (d'après Trautz et Zink). Au-dessus de 1100°K, j'extrapole avec la loi vraisemblable :

$$\log 10^7\eta - \log 5632 = 0{,}7(\log T - \log 1100).$$

La température conventionnelle T est prise supérieure d'environ dix pour cent à $T_B = 298(M^2 + 3)/4$ pour tenir compte du relèvement de la trajectoire réelle.

3° Le facteur de Becker $f_B = (1 + \sqrt{\omega_1})/M(1 - \sqrt{\omega_1})$ est calculé soigneusement en contrôlant $(M - 1)f_B$ minimum à 2,45 pour $M \sim 2$. Ce facteur doit être multiplié par un facteur f_η d'augmentation dynamique de viscosité, puis par un facteur f'_χ d'augmentation relative de conductibilité, le rapport de la conductibilité à la viscosité dépassant d'autant plus le rapport $20c/9$ de Becker, que l'onde est plus énergique.

4° Ces deux derniers facteurs dépendant de l'anisotropie α du gaz non uniforme, l'anisotropie de Becker $\alpha_B = (\theta_N - \theta_B)/\theta_B = 4/3(1 - \sqrt{\omega_1})^2/\sqrt{\omega_1}$

calculée pour $\omega_B = \sqrt{\omega_1}$ est réduite par tâtonnements dans le rapport f'_χ, c'est-à-dire en moyenne d'environ dix pour cent, et au maximum de vingt pour cent, pour tenir compte du relèvement de la trajectoire $\alpha_B = \alpha f'_\chi$ par l'augmentation relative de conductibilité.

5° Les formules rectifiées récemment par Chapman sont appliquées en négligeant les dérivées secondes au voisinage du maximum de gradient, et en gardant $dT/T = (2/3)/(d\omega/\omega) = (2/5)(dp/p)$ au voisinage de la trajectoire de Becker $\theta_B - 1 = M^2/3\,(1-\omega^2)$ en $\omega_B = \sqrt{\omega_1}$.

Pour un gaz maxwellien, l'anisotropie α et le flux de chaleur Φ s'écrivent en fonction de $(\eta/p)(du/dx)$ et dT/dx

$$\alpha = -\frac{4}{3}\frac{\eta}{p}\frac{du}{dx} + \frac{20}{9}\left(\frac{\eta}{p}\frac{du}{dx}\right)^2 + \frac{2\eta^2}{\rho_0 T^2}\left(\frac{dT}{dx}\right)^2 \sim -\frac{4}{3}\frac{\eta}{p}\frac{du}{dx} + 2{,}75\left(\frac{\eta}{p}\frac{du}{dx}\right)^2,$$

$$\Phi = -\chi\frac{dT}{dx} + 23{,}2\,\frac{\eta^2}{\rho T^2}\frac{dT}{dx}\frac{du}{dx} - \frac{2\eta^2}{p\rho}\frac{dp}{dx}\frac{du}{dx} \sim -\chi\frac{dT}{dx} + 18\,\frac{\eta^2}{\rho T}\frac{dT}{dx}\frac{du}{dx}$$

Donc

$$f_\eta = \frac{\eta_d}{\eta} = 1 + 0{,}5\left[(1+6\alpha)^{\frac{1}{2}} - 1\right], \qquad f_\chi = \frac{\chi_d}{\chi} = 1 + 1{,}2\left[(1+6\alpha)^{\frac{1}{2}} - 1\right].$$

J'arrondis ici, les coefficients augmentant peu pour $(T\,d\eta/\eta\,dT) = 0{,}75$ au lieu de l'unité.

6° A l'état normal, le rapport $\chi/\eta c = 2{,}53$ dépasse déjà de 15 %, le rapport 20/9 correspondant à la trajectoire de Becker. Pour calculer l'anisotropie réelle α, il faut donc prendre le rapport $k = 1{,}15\,(f_\chi/f_\eta)$ avec un coefficient de réduction $r \sim 1 - [(\alpha_B - \alpha)/\alpha_B](1 - 1/M^2)$ tenant compte de la diminution de la pente $d\theta/d\omega$ en $\omega_B = \sqrt{\omega_1}$. Le facteur de majoration par conductibilité f'_χ égale $(3 + 2kr)/5 = \alpha_B/\alpha$.

7° A la formule de Becker pour l'épaisseur

$$\varepsilon_B = \frac{5}{3}\frac{v_0}{A_0}\frac{\eta}{M}\frac{1+\sqrt{\omega_1}}{1-\sqrt{\omega_1}}$$

il suffit en somme d'ajouter les facteurs $f_\eta f'_\chi$ dont le produit diffère peu de $1{,}06 + 1{,}5\,\alpha$.

Pour l'argon à 298 °K sous pression atmosphérique, avec une vitesse normale du son de 308 m/sec la formule $10\,\varepsilon = 3{,}15\,\eta f_B f_\eta f'_\chi$ équivaut à dix pour cent près à $10^5\varepsilon \sim 2/(M-1) + 1{,}5\sqrt{M-1}$, avec un minimum d'environ 3,2 pour $M \sim 3$, comme le montre le tableau suivant, calculé à 1 % près.

M.	T.	$10^4\,\eta$.	f_B.	f_η.	f'_χ.	$10^5\,\varepsilon$.
1,215	334	2,50	11,93	1,035	1,08	10,5
1,377	367	2,66	6,66	1,08	1,10	6,65
2,085	565	3,65	2,26	1,26	1,16	3,80
3	952	5,14	1,24	1,38	1,17	3,25
5	2253	9,3	0,65	1,48	1,18	3,35
10	8564	23,7	0,306	1,53	1,18	4,2

Les trois valeurs mesurées ([1]) par Greene et Hornig à $M = 1,215$, $1,377$, $2,085$ étant de $11,2$, $7,8$, $4,6$ ne dépassent nos valeurs calculées pas plus que ne l'expliquerait l'erreur de mesure possible estimée par Greene à ± 15 % pour les deux premières et ± 25 % pour la troisième. L'écart serait très réduit si les mesures étaient systématiquement trop fortes de 10 % pour les ondes énergiques, ou si les coefficients de Chapman était doublés.

HYDRAULIQUE. — *Mesures de surpressions dans les canaux de fuite fonctionnant en charge.* Note (*) de MM. **Léopold Escande**, **Jean Nougaro** et **Michel de Reynal**, transmise par M. Charles Camichel.

L'expérience confirme les résultats théoriques concernant les grandes surpressions susceptibles de prendre naissance dans les canaux de fuite fonctionnant en charge, en l'absence de cheminée d'équilibre.

Dans trois Notes antérieures ([1]) nous avons exposé les méthodes de calcul permettant d'évaluer les surpressions engendrées par l'arrêt des turbines dans les canaux de fuite en charge, en l'absence de cheminée d'équilibre.

Dans la présente Note, nous exposons les résultats obtenus dans une série de recherches expérimentales concernant les coups de bélier produits dans un modèle réduit de canal de fuite en charge, par l'arrêt instantané du débit des turbines.

Les expériences ont été effectuées sur une conduite horizontale en tôle, de diamètre 0,20 m et de longueur 25 m, à joints de caoutchouc, dans laquelle la célérité a des ondes, mesurée par la méthode de la dépression brusque due à M. Camichel, est de 780 m/s.

Le bassin aval, dans lequel le niveau est maintenu pratiquement constant par un déversoir dont le seuil a une grande longueur, correspond à la valeur moyenne $y_0 = 0,217$ m de la pression statique.

La perte de charge, sensiblement quadratique, est de 0,038 m pour un débit de 14,2 l/s.

La mesure des pressions est effectuée au moyen d'un manomètre réalisé par le laboratoire : celui-ci comprend essentiellement une plaque métallique

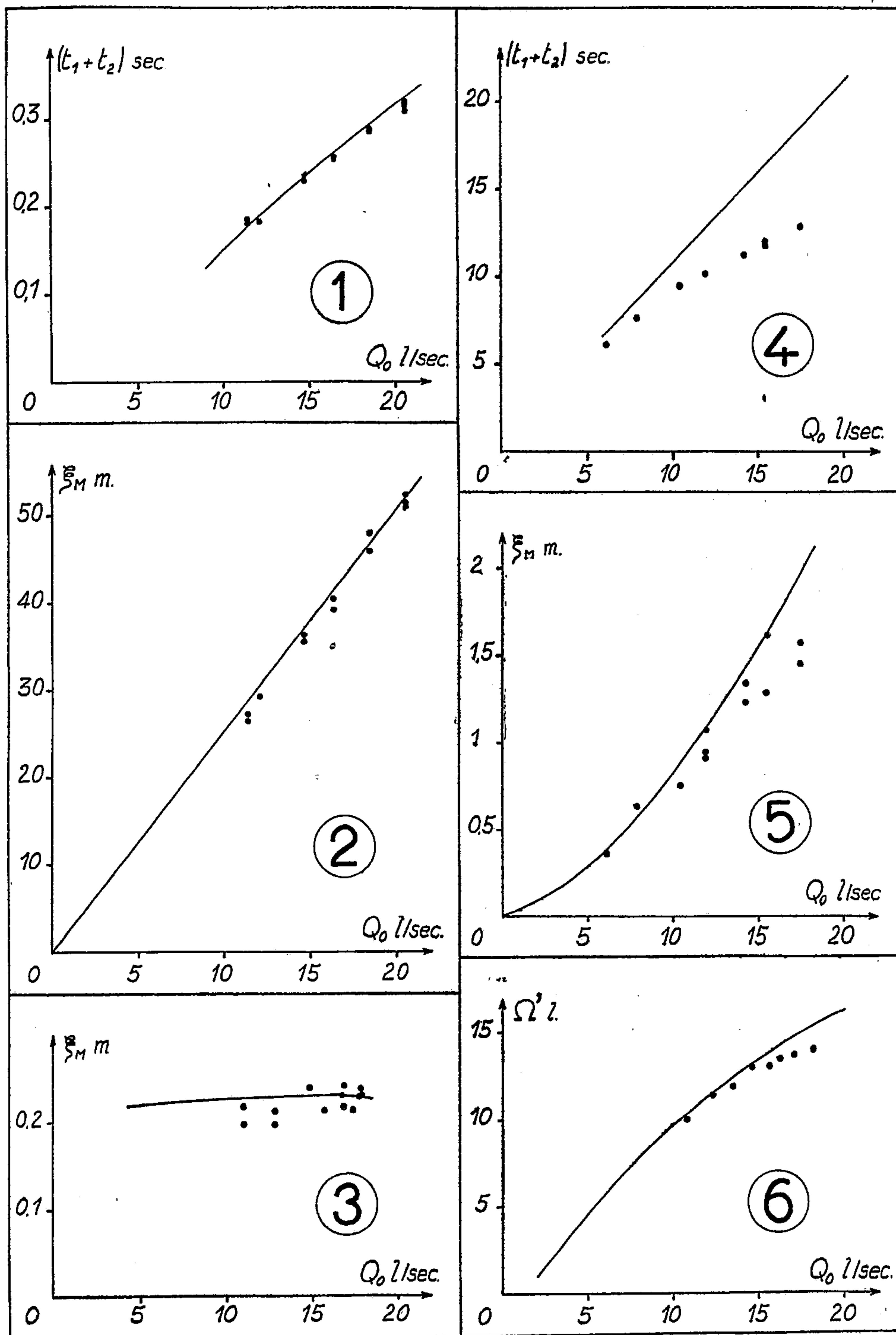
---

([1]) Cowan et Hornig, *J. Chemical Physics*, **18**, août 1950, p. 1008 ; Greene, Cowan et Hornig, *The Thickness of Shock Fronts in Argon and Nitrogen, and rotational heat capacity lags* (*J. C. P.*, **19**, avril 1951, p. 427 ; Greene et Hornig, *The Shape and Thickness of Shock Fronts in Argon, Hydrogen, Nitrogen and Oxygen*, à paraître dans le J. C. P.

(*) Séance du 23 février 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1737 et 1949; **236**, 1953, p. 775.

très mince dont les déformations sont mesurées au moyen de deux extensomètres à fil résistant; l'enregistrement s'effectue sur un graphique, en



même temps que les indications d'un chronographe permettant une mesure précise du temps.

La mesure des débits est effectuée au moyen d'un déversoir type de Bazin, à mince paroi et lame aérée par dessous, placé en série avec l'installation étudiée.

A l'amont de la conduite, à son départ du bassin d'alimentation, une vanne à guillotine, commandée par la chute d'un poids, permet de réaliser des fermetures complètes en une durée de l'ordre du centième de seconde

A. *Cas où il n'existe aucun dispositif d'aération.* — Les figures 1 et 2 donnent la courbe théorique et les points expérimentaux fournissant les valeurs respectives de la durée d'existence $t_1 + t_2$ de la cavité et de la surpression maximum ξ_M, en fonction du débit Q_0 du régime permanent initial : on observe la très bonne concordance obtenue.

B. *Cas du canal muni du dispositif de clapet imaginé par M. A. Caquot.* — Nous rappelons que ce clapet permet l'entrée de l'air extérieur à partir du moment où la pression devient inférieure à la pression atmosphérique, et qu'il se referme dès qu'elle dépasse cette valeur.

La figure 3 permet de comparer, en fonction de Q_0, la courbe théorique et les valeurs expérimentales de la surpression maximum ξ_M. Ici encore la concordance est pratiquement réalisée.

C. *Cas où intervient un puits d'aération.* — Les figures 4, 5 et 6 donnent, en fonction de Q_0, les courbes théoriques et les valeurs expérimentales de la durée d'existence $t_1 + t_2$ de la poche d'air, de la surpression maximum ξ_M et du volume total déversé Ω'.

La coïncidence entre la théorie et l'expérience est moins bonne pour les durées $t_1 + t_2$ que pour les surpressions ξ_M et les volumes déversés Ω' : les écarts s'accentuent, même pour ces deux derniers éléments, dans le cas des forts débits, pour lesquels une petite aspiration d'air a d'ailleurs pu, dans certains cas, se produire par la cheminée, dans le régime permanent initial.

Les divergences constatées sont dans le sens de la sécurité, les surpressions mesurées et les débits déversés étant plus faibles que les valeurs prévues par le calcul.

Conclusion. — On peut conclure de l'ensemble des expériences dont les principales viennent d'être résumées dans ce qui précède, que les résultats fournis par les formules théoriques mises en évidence dans nos travaux antérieurs, concordent pratiquement avec les mesures expérimentales, en ce qui concerne les éléments essentiels pour les applications, c'est-à-dire la surpression et, dans le cas du puits d'aération, le volume total déversé.

ASTROPHYSIQUE. — *La condition de continuité du flux.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

Ayant étudié dans de précédentes Notes (1) les conditions de raccord d'une zone radiative et d'une zone convective en équilibre adiabatique, nous montrons ici que la méthode proposée est indépendante de toute hypothèse faite sur la structure de la zone convective et peut s'appliquer au raccord de deux zones quel que soit l'état de l'équilibre qui y règne.

L'instabilité radiative apparaît dans une atmosphère dès que le gradient adiabatique devient inférieur au gradient radiatif. La forte valeur du nombre de Rayleigh (2)

$$R_\alpha = \alpha g \frac{D^4}{\nu K} \Delta \nabla T.$$

(ν, viscosité cinématique, K, coefficient de conductibilité thermométrique) fait que cette instabilité se traduit par de forts courants de convection.

N'ayant aucun moyen expérimental de connaître la structure de la zone convective, on en est réduit à faire une des deux hypothèses extrêmes, la zone est en équilibre radiatif ou bien en équilibre adiabatique. Nous avions adopté (1) cette dernière hypothèse et étudié le raccord zone radiative-zone adiabatique. Nous allons montrer que les conditions établies pour le raccord sont générales et indépendantes de l'état d'équilibre de la zone convective. Elles peuvent se résumer en

$$(1) \qquad B_R(\tau_1) = B_C(\tau_1),$$

$$(2) \qquad \frac{dB_R}{d\tau}(\tau_1) = \frac{dB_C}{d\tau}(\tau_1),$$

(3) continuité du flux.

Cette dernière condition entraîne, en particulier, la continuité du flux positif

$$(4) \qquad \int_{\tau_1}^{\infty} B_R(t)\, K_2(t-\tau)\, dt = \int_{\tau_1}^{\infty} B_C(t)\, K_2(t-\tau)\, dt,$$

où K_2 est la fonction intégro-exponentielle d'ordre 2.

En développant en série $B_R(t)$ et $B_C(t)$ au voisinage du point τ_1 (série supposée rapidement convergente, ce qui est vérifié par les calculs entrepris)

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) C. Pecker, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 932, 1065 et 1285.

(2) *Phil. Mag.*, 6, n° 32, p. 529.

et en tenant compte de (1) et (2), (4) devient

$$(5)\quad \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2 B_C}{d\tau^2}\right)_{\tau_1}\int_{\tau_1}^{\infty} K_2(t-\tau)\,dt + \frac{1}{3!}\left(\frac{d^3 B_C}{d\tau^3}\right)_{\tau_1}\int_{\tau_1}^{\infty}(t-\tau)\,K_2(t-\tau)\,dt + \ldots$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 B_R}{d\tau^2}\right)_{\tau_1}\int_{\tau_1}^{\infty} K_2(t-\tau)\,dt + \ldots$$

qui finalement donne

$$(6)\quad \frac{1}{2.2!}\left(\frac{d^2 B_C}{d\tau^2} - \frac{d^2 B_R}{d\tau^2}\right)_1 + \frac{1}{3.3!}\left(\frac{d^3 B_C}{d\tau^3} - \frac{d^3 B_R}{d\tau^3}\right) + \ldots = 0.$$

Cette équation peut se simplifier si le raccord n'a pas lieu près de la surface $\tau_1 > 1$. On peut alors négliger les dérivées d'ordre supérieur à deux et par conséquent (3) revient à

$$(7)\quad \frac{d^2 B_R}{d\tau^2}(\tau_1) = \frac{d^2 B_C}{d\tau^2}(\tau_1).$$

Sachant que d'autre part

$$\frac{d^2 B}{d\tau^2} = \frac{dB}{d\tau}\,\frac{g}{\varkappa P}\left(4y - 1 - \frac{d\log\varkappa}{d\log P} + \frac{d\log y}{d\log P}\right),$$

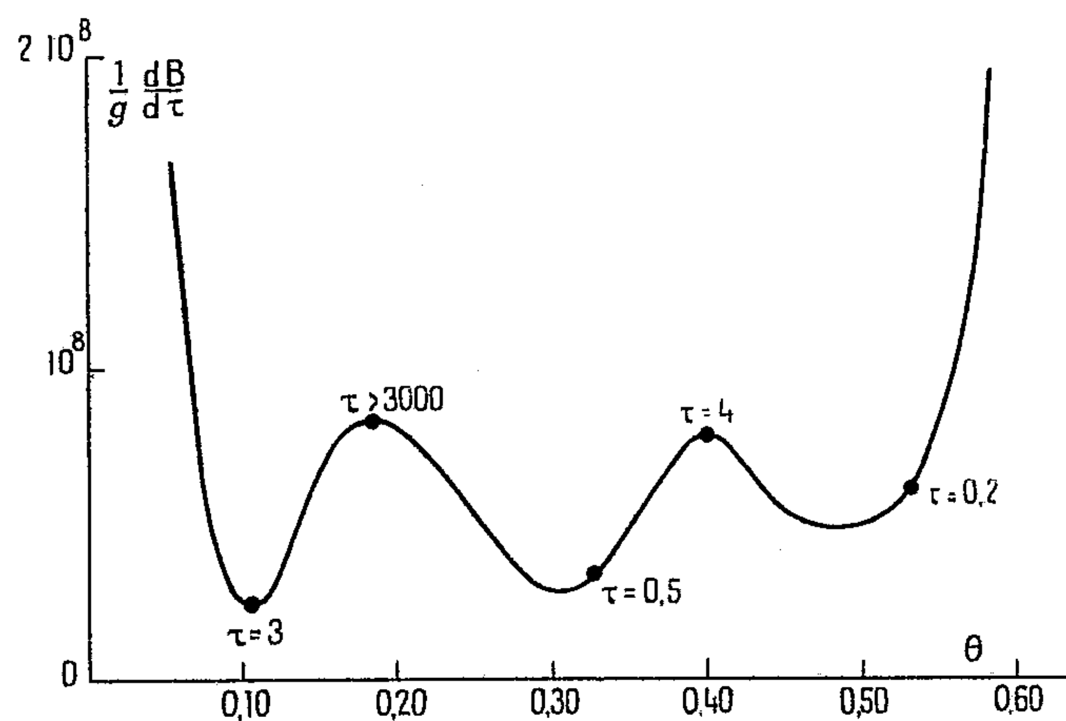
où l'on a posé

$$y = \frac{d\log T}{d\log P},$$

(7) revient à dire qu'au point de raccord des deux zones envisagées, les deux gradients dans les zones radiative et convective sont tangents

$$d\log y_R = d\log y_C.$$

D'autre part, si la zone radiative superficielle est profonde, la fonction $B_R(\tau)$ peut être linéaire en τ et finalement (7) donne $d^2 B_C/d\tau^2 = 0$. Le point de raccord se trouve donc à un maximum ou un minimum de la fonction $dB/d\tau$ le long de la zone convective.



Les approximations ainsi faites si $\tau_1 > 1$ ont pu être justifiées par les calculs entrepris dans le cas où la zone convective est en équilibre adiabatique.

Finalement, si l'on peut connaître la relation T(P) dans la zone convective (donnée de F_c/F ou de $d\log T/d\log P$, ...) on peut trouver la structure d'un modèle composé de la façon suivante :

A. *Zone radiative*, de $\tau = 0$ à $\tau = \tau_1$;

en τ_1 : $(d\log T/d\log P)_a = (d\log T/d\log P)_{rad}$ commencement de la zone convective.

B. *Zone convective* :

en équilibre radiatif de τ_1 à τ_2;

en équilibre intermédiaire de τ_2 à τ_3;

en équilibre adiabatique à partir de τ_3.

Ce modèle beaucoup plus proche de la réalité devra vérifier en τ_2 et τ_3 les trois équations (1), (2) et (7).

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'assombrissement centre-bord du Soleil entre* 6000 Å *et* 23000 Å. Note (*) de M. **Roger Peyturaux**, présentée par M. André Danjon.

Généralités. — Nous avons publié récemment [1] le compte rendu de mesures d'assombrissement centre-bord du Soleil entre 6 700 et 23 000 Å. Nous avons insisté sur le caractère provisoire des résultats obtenus. L'été dernier, nous avons effectué de nouvelles mesures en utilisant du matériel nouveau étudié et construit en tenant compte de l'expérience acquise.

Le principe des méthodes d'observation est resté le même.

Indications sur le dispositif expérimental. — Un des éléments essentiels du dispositif expérimental est le monochromateur. Celui que nous avons utilisé et dont une description détaillée sera publiée ultérieurement permet une résolution pratique suffisante pour isoler dans de bonnes conditions les « fenêtres » sur le fond continu. Ces fenêtres ont été choisies sur l'atlas de O. C. Mohler, A. K. Pierce, R. R. Mac Math, L. Goldberg, aux longueurs d'onde suivantes : 6 071, 6 689, 7 766, 8 638, 9 970, 10 647, 12 475, 15 573, 16 265, 17 182, 20 958, 21325, 22184, 23130.

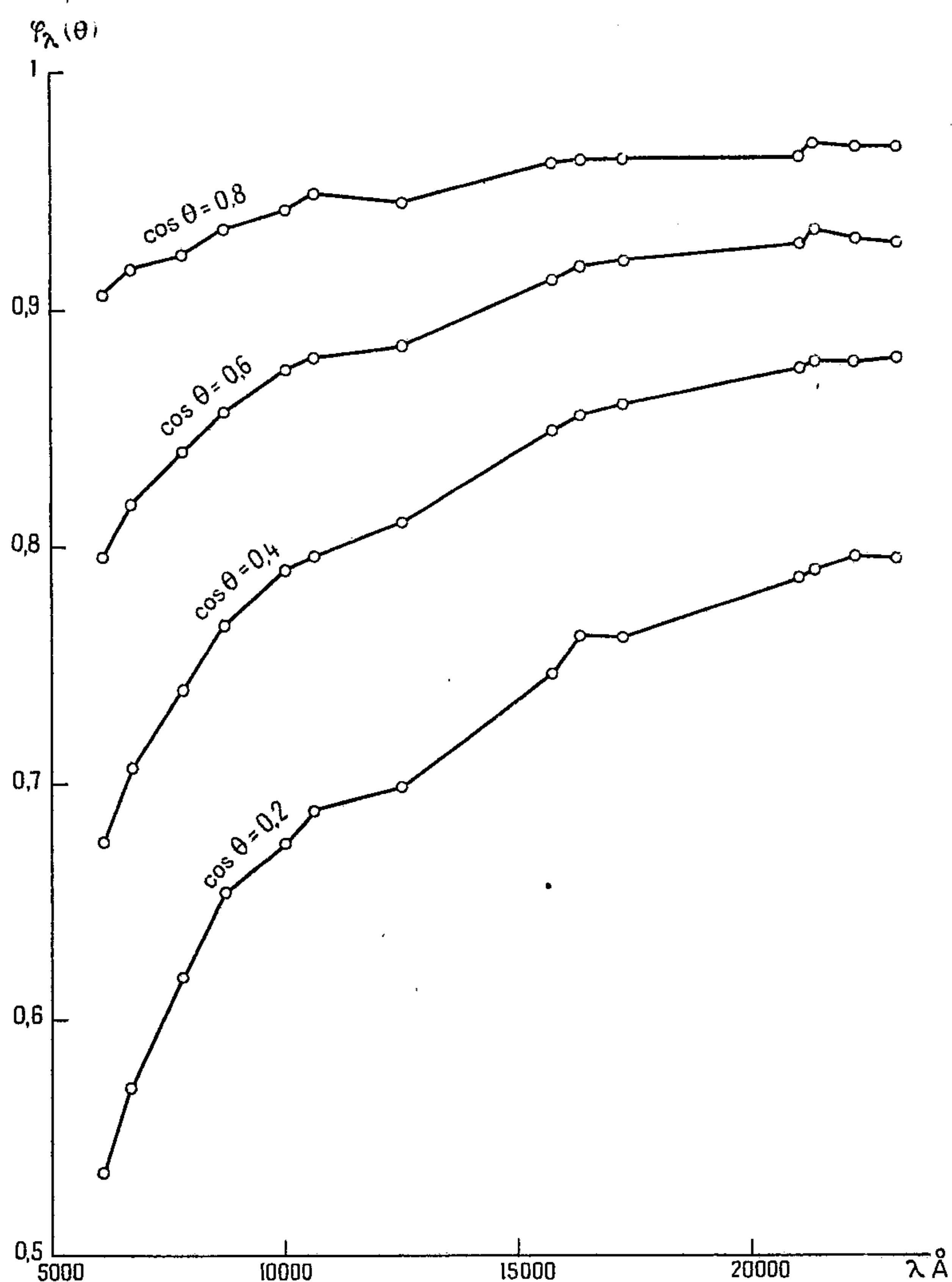
La trajectoire de l'image du Soleil a été rendue horizontale à l'aide d'un dispositif qui réalise avec des miroirs les conditions du prisme reverseur de Wollaston. Le mouvement d'entraînement du sidérostat a été modifié pour que l'image du Soleil décrive son diamètre en 4 m. Enfin, nous avons utilisé un amplificateur dont la courbe de réponse en énergie est linéaire.

Résultats. — Nous avons sélectionné 140 enregistrements à peu près uniformément répartis sur les 14 longueurs d'onde. Les mesures ont été

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) *Ann. Astroph.*, 15, n° 3, 1952, p. 302.

faites jusqu'à 0,985 du rayon solaire. L'erreur probable interne varie de 0,001 à 0,003, quand on passe du centre au bord. La figure représente quelques résultats obtenus.



Dans l'ensemble, il y a peu d'accidents locaux et ceux qui existent sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Nous remarquons un affaissement des courbes entre 10 000 Å et 15 000 Å. Cet accident existe chez tous les auteurs précédents. Il est dû vraisemblablement à l'absorption sélective de H^-.

Nous pensons effectuer des mesures très prochainement dans la région 3 000 Å-8 000 Å. Après achèvement, tous les résultats seront publiés *in extenso*.

ÉLECTRICITÉ. — *Établissement du pouvoir thermoélectrique pour les très faibles différences de température*. Note (*) de M. **Jean Savornin** et Mme **France Savornin** présentée par M. Gustave Ribaud.

Mesures du pouvoir thermoélectrique $\Delta E/\Delta t$ d'un échantillon de silicium P, pour des valeurs de Δt de plus en plus faibles. Les nombres obtenus (au voisinage de 15°C) sont constants, même si Δt descend a 0°,01; les résultats sont donc différents de ceux qu'à publié T. Sato sur un alliage semi-conducteur Bi-Sn.

Dans une publication récente (1) T. Sato a montré expérimentalement que le pouvoir thermoélectrique d'un alliage semi-conducteur Bi-Sn s'établit progressivement lorsqu'on augmente peu à peu la différence de température entre les extrémités de l'échantillon. Pour une différence de 0°,5 C (la plus faible étudié par cet auteur) le pouvoir thermoélectrique aux environs de 16° n'est que les 75/100 du pouvoir (60 μV/°C) obtenu pour une différence de 3°.

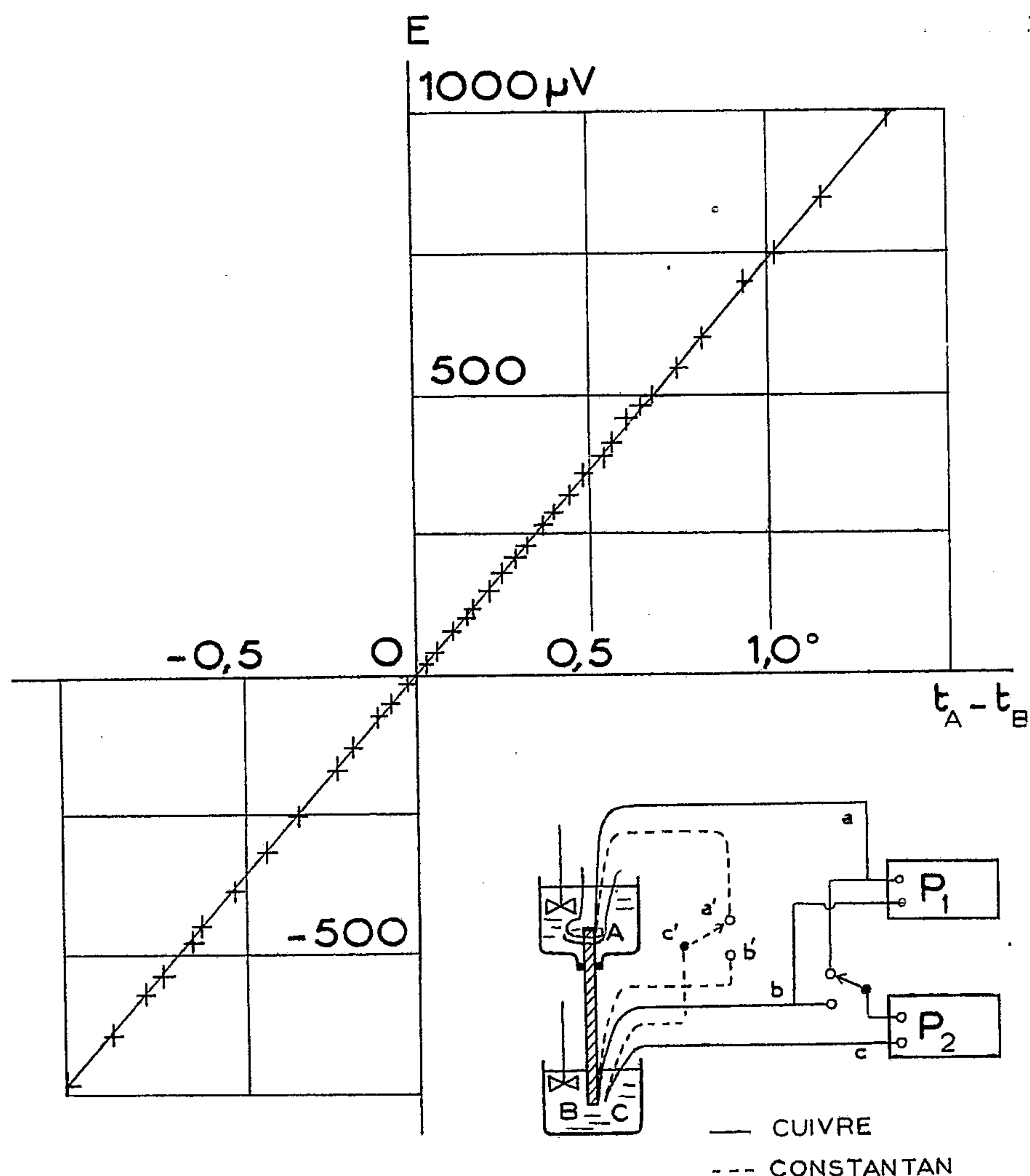
Nous avons entrepris de rechercher si cet effet existe pour le silicium semi-conducteur du type P; l'échantillon utilisé est un barreau de dimensions 175×10×6 mm (99,8 % de Si; impuretés : Al, Fe). Les mesures sont très délicates, par suite de la difficulté d'évaluer exactement la différence de température entre les soudures *elles-mêmes*, et non entre des points voisins. Après de nombreux essais, nous avons adopté le montage qu'indique la figure. Le barreau de silicium AB est mastiqué à la picéine à travers un thermostat en pyrex contenant de l'huile isolante; un second thermostat placé sous le premier contient l'extrémité B. Des agitateurs uniformisent les températures, une spirale chauffante permet d'augmenter progressivement l'écart de température entre A et B. Sur les extrémités du barreau sont serrées les soudures de couples thermoélectriques cuivre-constantan (aAa' et bBb'); un troisième couple cCc' est placé au voisinage immédiat de B (à 3 mm). Le potentiomètre P_1 mesure *sans débit* la f. é. m. du couple $aABb$ (silicium-cuivre); son galvanomètre dévie de 1 mm pour 2 μV. Le potentiomètre P_2 mesure alternativement la f. é. m. des couples cuivre-constantan $aAa'c'Cc$ (cas de la figure) et $bBb'c'Cc$; il dévie de 1 mm pour 0,12 μV. Ces trois couples fournissent respectivement : la f. é. m. E du couple silicium-cuivre, pour l'écart de température $(t_A - t_B)$; la différence de température $(t_A - t_C)$; et le très faible écart de température $(t_B - t_C)$. On obtient $(t_A - t_B)$ en retranchant l'une de l'autre les deux dernières indications.

Au cours de nos mesures, les températures des points B et C différaient de 2 à 10/100 de degré : il arrivait que parfois $(t_B - t_C)$ était ainsi supérieur à $(t_A - t_B)$.

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) *J. Phys. Soc. Jap.*, 6. 1951, p. 125-127.

Il est indispensable d'éviter la création dans le circuit de f. é. m. thermoélectriques parasites : c'est pour cette raison que les contacts $c'a'$ ou $c'b'$ étaient établis par une pince en plexiglas serrant fortement l'un contre l'autre les fils de constantan, sans interposition de cuivre.

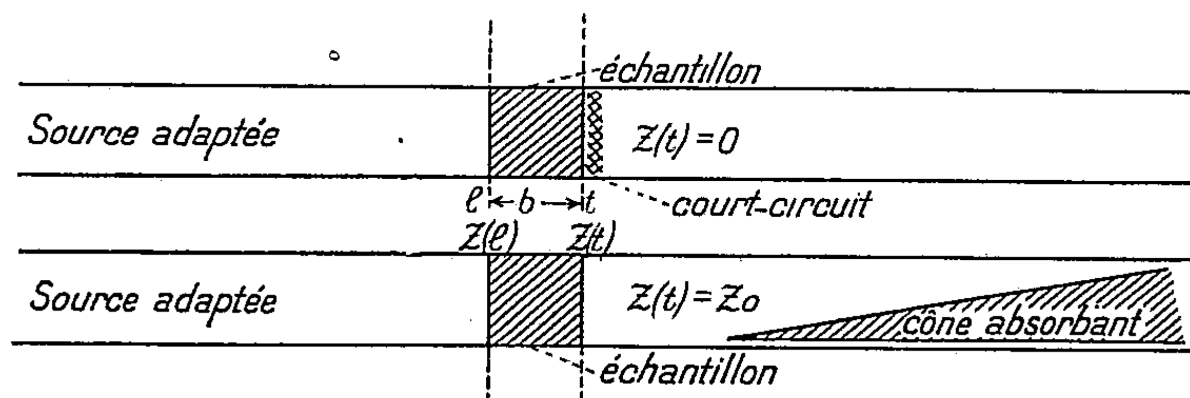


Les valeurs obtenues pour E en fonction de $(t_A - t_B)$ se placent sur une droite de pente 740 μV/°C ; les mesures ont été effectuées au voisinage de la température du laboratoire (15° C), la température de A étant tantôt supérieure, tantôt inférieure à celle de B.

Il résulte de nos pointés qu'à une température donnée, le pouvoir thermoélectrique du silicium calculé pour un écart de température très faible entre les soudures est indépendant des valeurs de cet écart : nos mesures ont porté sur des différences de température variant de 0,01 à 5° C.

Remarquons que les thermomètres utilisés sont des couples cuivre-constantan (fournissant $40\,\mu$.V/degré d'écart) : notre méthode revient donc à comparer les propriétés thermoélectriques du silicium à celles du constantan.

ÉLECTROMAGNÉTISME — *Une méthode de mesure de la constante diélectrique et de la perméabilité complexe dans la bande des hyperfréquences.* Note (*) de M. **Aron Surduts**, présentée par M. Jean Cabannes.



Soient Z_0, l'impédance caractéristique du guide d'onde vide,
Z_x, l'impédance caractéristique du guide d'onde rempli de la substance étudiée,
$Z(l)$, l'impédance pour le plan « l »,
$Z(t)$, l'impédance pour le plan « t » ou terminale,
$\gamma_x = \alpha_x + i\beta_x$, la constante de propagation de l'échantillon étudié,
$\gamma_0 = \alpha_0 + i\beta_0$, la constante de propagation du guide d'onde vide,
b, l'épaisseur de l'échantillon.

On peut formuler pour le plan de référence « l » deux relations. Une exprimant l'impédance $Z(l)$ en termes généraux; en fonction de Z_x, $Z(t)$ et $\text{th}(\gamma_x b)$.

L'autre relie $Z(l)$ aux quantités mesurables ou connues, notamment $S = E_{min}/E_{max}$ rapport du minimum au maximum d'amplitudes du champ électrique des ondes stationnaires; l_{min} distance du premier minimum du plan « l » et Z_0, impédance caractéristique du guide d'onde vide, c'est-à-dire :

$$(1) \qquad Z(l) = Z_x \frac{Z(t) + Z_x \text{th}(\gamma_x b)}{Z_x + Z(t)\,\text{th}(\gamma_x b)} = Z_0 \frac{S - i\,\text{tg}(\beta_0 l_{min})}{1 - iS\,\text{tg}(\beta_0 l_{min})} = Z_0(A_1 + iB_1).$$

Dans le cas le plus simple où la perméabilité de l'échantillon est égale à celle du guide d'onde vide c'est-à-dire pour $\mu = \mu_0$ (ou $\mu = 1$ en unités C. G. S.) on trouvera facilement γ_x et ensuite ε_x en réalisant $Z(t) = 0$. Pour cela on met un court-circuit derrière l'échantillon. C'est la méthode conçue par Roberts et von Hippel [1]

(*) Séance du 23 février 1953.

[1] *J. Applied Phys.*, 17, 1946, p. 610.

On obtient notamment :

$$Z_x \operatorname{th}(\gamma_x b) = Z_0(A_1 + iB_1) \tag{2}$$

Puisque $Z_x = i\omega\mu_x/\gamma_x$, on aura

$$\left(\frac{i\omega\mu_x}{\gamma_x}\right)\operatorname{th}(\gamma_x b) = \left(\frac{i\omega\mu_0}{\gamma_0}\right)(A_1 + iB_1) \quad \text{et} \quad \frac{\operatorname{th}(\gamma_x b)}{\gamma_x b} = \frac{A_1 + iB_1}{\gamma_0 b}.$$

On tire $\gamma_x b$ à l'aide des abaques; ensuite, b étant connu, on trouve $\gamma_x = \alpha_x + i\beta_x$. Les relations $\gamma_x^2 = (2\pi/\lambda_c)^2 - \omega^2\mu_x\varepsilon_x$; $\gamma_0^2 = (2\pi/\lambda_c)^2 - \omega^2\mu_0\varepsilon_0$ nous donnent enfin la constante diélectrique cherchée : avec $\lambda_0 = [(1/\lambda_c)^2 + (1/\lambda g_0)^2]^{-1}$

$$\varepsilon' = (\beta_x^2 - \alpha_x^2)\left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2, \qquad \varepsilon'' = 2\alpha_x\beta_x\left(\frac{\lambda_0}{2\pi}\right)^2.$$

Dans le cas général d'une perméabilité complexe $\mu_x = \mu_0(\mu' - i\mu'')$ on a besoin d'une deuxième relation analytique nécessitant un arrangement expérimental supplémentaire. Nous mettons un circuit adapté derrière l'échantillon c'est-à-dire un tronçon de guide d'onde ayant la même impédance caractéristique Z_0 que le guide d'onde vide devant l'échantillon; cela à l'aide d'un cône absorbant, éliminant l'onde réfléchie. L'expression analytique sera

$$Z_0\frac{S_2 - i\operatorname{tg}(\beta_0 l_{\min_2})}{1 - iS\operatorname{tg}(\beta_0 l_{\min_2})} = Z_x\frac{Z_0 + Z_x\operatorname{th}(\gamma_x b)}{Z_x + Z_0\operatorname{th}(\gamma_x b)} = Z_0(A_2 + iB_2). \tag{3}$$

L'équation (2) nous fournit

$$\left(\frac{Z_x}{Z_0}\right)\operatorname{th}(\gamma_x b) = (A_1 + iB_1) \tag{2a}$$

D'autre part l'équation (3) peut se présenter sous la forme

$$\frac{1 + \left(\dfrac{Z_x}{Z_0}\right)\operatorname{th}(\gamma_x b)}{1 + \left(\dfrac{Z_0}{Z_x}\right)\operatorname{th}(\gamma_x b)} = A_2 + iB_2 \tag{3a}$$

et en combinant l'équation (2a) avec l'équation (3a) on trouvera

$$\operatorname{th}(\gamma_x b) = \sqrt{\frac{[1 + A_1 + iB_1 - (A_2 + iB_2)][A_1 + iB_1]}{A_2 + iB_2}}$$

d'où $\gamma_x b$ et $\gamma_x = \alpha_x + i\beta_x$. Mais

$$\frac{Z_x}{Z_0} = \frac{i\omega\mu_x}{\gamma_x} : \frac{i\omega\mu_0}{\gamma_0} = \frac{\mu_x\gamma_0}{\mu_0\gamma_x} = \sqrt{\frac{(A_1 + iB_1)(A_2 + iB_2)}{1 + (A_1 + iB_1) - (A_2 + iB_2)}} = \frac{A_1 + iB_1}{\operatorname{th}(\gamma_x b)}.$$

La perméabilité et la constante diélectrique sont ainsi :

$$\frac{\mu_x}{\mu_0} = \mu' - i\mu'' = \frac{\gamma_x}{\gamma_0}\sqrt{\frac{(A_1 + iB_1)(A_2 + iB_2)}{1 + (A_1 + iB_1) - (A_2 + iB_2)}},$$

$$\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{\mu' - i\mu''}\left[\frac{1}{\lambda_c^2} + \left(\frac{\gamma_x}{2\pi}\right)^2\right]\lambda_0^2.$$

La méthode décrite qui utilise un circuit adapté réalisé par un cône absorbant (par exemple en se servant de Polyiron on peut obtenir un taux d'ondes stationnaires de 1,01 dans une bande de fréquences de 3,13 à 3,53 cm) est peu sensible aux variations de la fréquence de la source. De plus elle évite une très grande impédance derrière l'échantillon. Par contre la méthode qui combine un circuit fermé avec un circuit ouvert demande des retouches de $\lambda_g/4$ avec des changements de la fréquence de la source. En outre elle introduit une impédance très grande (théoriquement une impédance infinie) derrière l'échantillon, ce qu'évite notre méthode. Les inconvénients de la méthode qui travaille avec différentes épaisseurs (simple et double) de l'échantillon sont surtout prononcés chez les élastomers ou des substances pas assez homogènes en introduisant des causes d'erreurs non contrôlables.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Lentilles électrostatiques permettant la focalisation des particules de grande énergie : Calcul des trajectoires.* Note de M. **Michel Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons ci-dessous des formules nouvelles permettant le calcul de la trajectoire d'un ion dans les récentes lentilles à forte convergence, destinées à la focalisation des particules de haute énergie. Nous avons étudié la distribution des champs dans une Note antérieure ([1]). On constate que, toutes choses égales par ailleurs, la convergence obtenue est plus élevée qu'avec les autres types de lentilles électrostatiques.

1. Nous conservons les notations de la Note précédente. Les équations du mouvement, au premier ordre en x et y, sont

$$(Mx')' = -2e\Phi_1 k_1(z)x, \qquad (My')' = +2e\Phi_1 k_1(z)y, \qquad (Mz')' = 0.$$

Au cours du mouvement, la composante de la vitesse sur l'axe Oz reste constante, et égale à sa valeur initiale

$$z' = \sqrt{\frac{2e\Phi_0}{M}}\left[1 - \frac{3}{4}\frac{e\Phi_0}{Mc^2}\right],$$

Φ_0 étant le potentiel correspondant à la vitesse initiale de la particule, de charge e et de masse M. Les équations de la trajectoire sont, en éliminant le temps

$$\frac{d^2x}{dz^2} + \sigma k_1(z)x = 0, \tag{1}$$

$$\frac{d^2y}{dz^2} - \sigma k_1(z)y = 0, \tag{2}$$

$$\sigma = \frac{\Phi_1}{\Phi_0}\left[1 + \frac{3}{2}\frac{e\Phi_0}{Mc^2}\right].$$

([1]) M.-Y. Bernard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 185.

Nous cherchons à stabiliser la trajectoire d'une particule lourde dans un accélérateur linéaire. Le potentiel Φ_0 équivalent à la vitesse dépassera rarement une dizaine de mégavolts. On peut donc se limiter à la Mécanique newtonnienne, sans commettre d'erreur sensible.

2. Nous déterminerons deux solutions particulières de (1), en prenant comme conditions :

$$T_1(-\infty)=1, \qquad T'_1(-\infty)=0, \qquad T_2(+\infty)=1, \qquad T'_2(+\infty)=0.$$

Nous aurons en même temps deux solutions de (2), car il suffit de changer z en $-z$ pour transformer l'équation (2) en l'équation (1), la fonction $k_1(z)$ étant impaire.

A partir de ces solutions, il est possible de calculer la trajectoire d'une particule quelconque issue du point x_0, y_0, z_0, dans la direction x'_0, y'_0. Pratiquement, il suffit de connaître la portion rectiligne émergente. Il faudra donc déterminer les portions rectilignes des trajectoires fondamentales. Elles seront connues si l'on se donne les abscisses des foyers dans les plans de symétrie :

$$z_{F\,ix}=b, \qquad z_{F\,iy}=b', \qquad z_{F\,ox}=-z_{F\,iy}=-b', \qquad z_{F\,oy}=-z_{F\,ix}=-b,$$

ainsi que les pentes des asymptotes aux trajectoires

$$T'_1(+\infty)=c', \qquad T'_2(-\infty)=c,$$

c' est d'ailleurs égal à $-c$, en vertu de la relation classique $T_1 T'_2 - T_1 T'_2 = \text{const.}$ existant entre deux solutions d'une équation linéaire. La matrice de transformation du système est alors

$$\begin{Vmatrix} x_1 \\ x'_1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} c(b-z_1) & \frac{1}{c}+c(z_0+b')(z_1-b) \\ -c & c(z_0+b') \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} x_0 \\ x'_0 \end{Vmatrix},$$

$$\begin{Vmatrix} y_1 \\ y'_1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} c(b'-z_1) & \frac{1}{c}+c(z_0+b)(z_1-b') \\ -c & c(z_0+b) \end{Vmatrix} \begin{Vmatrix} y_0 \\ y'_0 \end{Vmatrix}.$$

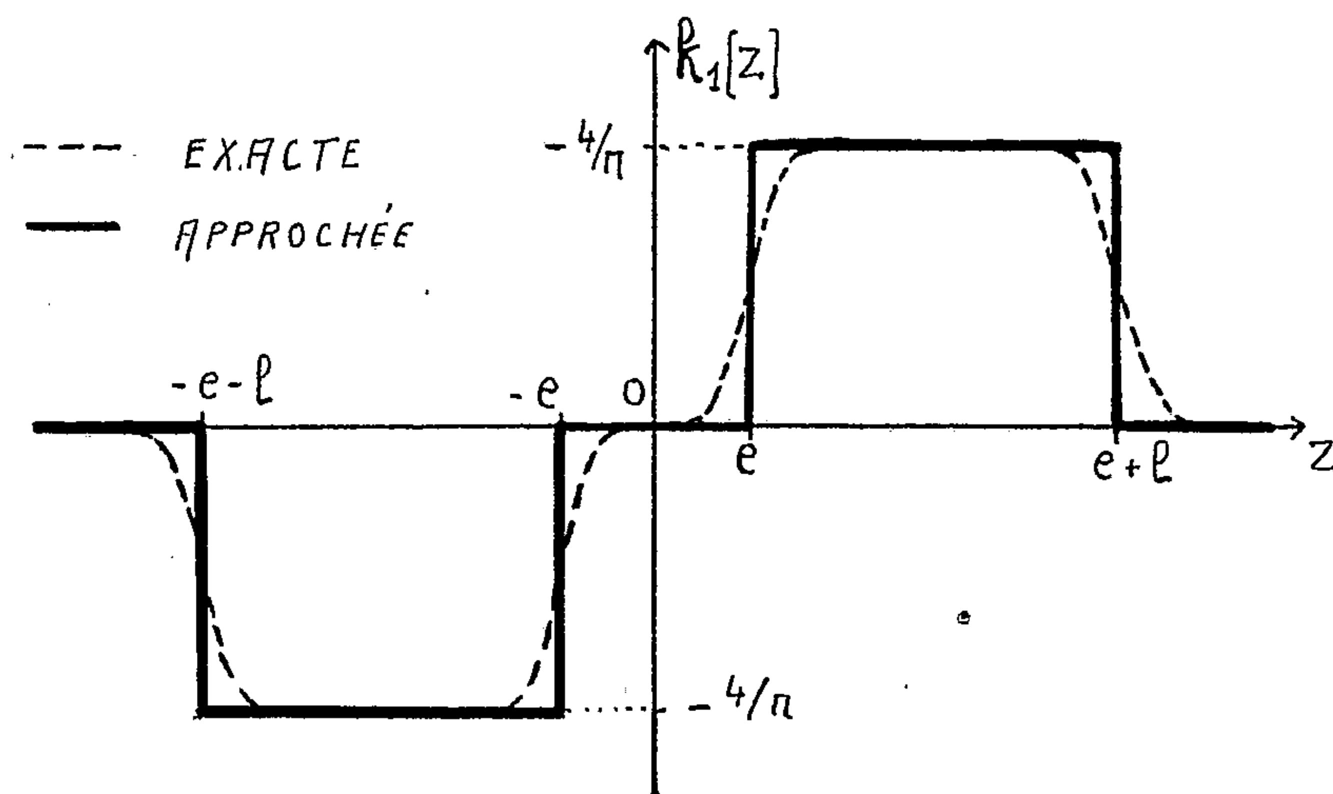
3° Pour aller plus loin, il faut intégrer les équations (1) et (2). Nous prendrons un modèle particulièrement simple pour représenter la fonction caractéristique $k_1(z)$. Nous assimilerons la courbe réelle, représentée en pointillés sur la figure, à deux rectangles. On obtient alors des expressions simples pour les éléments cardinaux :

$$c=\sigma^2 l^3\left[1{,}08+3{,}24\frac{e}{l}\right],$$

$$b=e+l+\left(\frac{1}{c}\right)\left\{1-1{,}27\sigma l^2\left(1+2\frac{e}{l}\right)-0{,}54\sigma^2 l^4\left(1-2{,}15\frac{e}{l}\right)\right\},$$

$$b'=e+l+\left(\frac{1}{c}\right)\left\{1+1{,}27\sigma l^2\left(1+2\frac{e}{l}\right)-0{,}54\sigma^2 l^4\left(1+2{,}15\frac{e}{l}\right)\right\}$$

Ces formules ne sont valables que si σl est petit devant l'unité. Mais cette condition est réalisée dans les lentilles usuelles, sinon la particule, soumise longtemps à des champs intenses s'éloignerait trop de l'axe dans les parties divergentes du montage.



Un exemple de lentille sera constitué par un tube cylindrique de 1 cm de rayon. La longueur l est de 20 cm et la distance e vaut 1 cm. Elle reçoit des particules de 8 MV et ses électrodes sont portées à des tensions de ± 6 kV. On obtient une convergence de $5{,}6 . 10^{-3}$, ce qui correspond à une distance focale de 1,8 m. Une lentille à grille, dans des conditions géométriques et électriques identiques donnerait une distance focale de l'ordre de 26 m. Ces lentilles donnent donc une convergence sensible à des particules de haute énergie. L'ordre de grandeur de la convergence est analogue à celui de la divergence causée par les champs H. F. accélérateurs. Il est donc possible, comme nous le montrerons ultérieurement de constituer des accélérateurs linéaires avec des sections accélératrices divergentes séparées par des lentilles convenablement espacées, qui redonnent au faisceau la convergence convenable.

ÉMISSION THERMIONIQUE. — *Sur les cathodes à la thorine.*

Note (*) de M. **Guy Mesnard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

De nouveaux essais sur les cathodes à la thorine (fils de tungstène recouverts de thorine chauffés sous vide) ont précisé les points suivants :

1° Nous avons négligé jusqu'ici (¹) avec les précédents expérimentateurs

(*) Séance du 23 février 1953.

(¹) G. Mesnard, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1582.

la chute de température à travers la couche de thorine en l'absence d'extraction du courant thermionique. Or, on a constaté, que la puissance par unité de surface externe de la cathode nécessaire pour obtenir, avant tout traitement, une température donnée du support était d'autant plus grande que l'épaisseur de thorine était plus faible. L'émissivité totale étant alors la même et la transparence du revêtement étant négligeable, il faut en conclure qu'il existe à travers la couche une importante chute de température; celle-ci diminue beaucoup après traitement vers 1900-2000° K par suite de la cristallisation de la thorine.

Dans ces conditions, les émissivités spectrales ε indiquées précédemment sont des émissivités « apparentes » (les émissivités vraies sont plus grandes surtout au début et pour les revêtements épais). La croissance rapide de ε vers 1950° K proviendrait essentiellement de la diminution de la chute de température. Au contraire, la cristallisation entraîne une diminution de l'émissivité spectrale dans le rouge et aussi de l'émissivité totale (d'après les mesures de puissance appliquée); ces émissivités augmentent ensuite lentement lorsque l'activation devient prépondérante. Parallèlement, la résistance de la cathode, pour une même température au milieu du support, diminue puis augmente; il n'y a cependant pas de variation importante de résistivité, mais une variation de l'effet de refroidissement des extrémités de la cathode. On a déjà noté ([2]) les variations réversibles d'émissivités et de résistance en fonction de la température de traitement pour une température repère donnée du support en son milieu.

2° Du point de vue thermionique, nous avons décrit ([3]) une première activation assez brusque lors d'un premier traitement vers 1950° K; elle correspond à un départ irréversible d'oxygène. On peut obtenir une activation progressive à des températures plus basses et dans ce cas l'influence du passage du courant est importante : suivant que l'on effectue un traitement avec ou sans passage du courant, on obtient une activation plus ou moins grande; cette activation est réversible car il n'y a pas encore de départ d'oxygène, mais une séparation provisoire d'atomes. L'activation essentielle n'est d'ailleurs obtenue vers 1950° K qu'avec passage du courant, une activation purement thermique importante exigeant des traitements poussés; d'autre part, la cristallisation ne semble pas influencer nettement l'émission. Lorsque la cathode est bien activée, le passage du courant produit, au contraire, un déclin réversible analogue à celui que l'on observe pour les cathodes à oxydes ordinaires.

Au cours de l'activation, φ diminue de 3,25 à 1,6 V environ. Les trai-

---

([2]) G. MESNARD, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 833.

([3]) G. MESNARD, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 768.

tements poussés n'entraînent plus d'augmentation importante de l'émission, malgré une production accrue de thorium, tandis que A et φ augmentent quelque peu. L'émission repérée par rapport à la température du support diminue quand l'épaisseur de thorine augmente; on obtiendrait des valeurs plus grandes que celles que nous avons indiquées ([3]) en faisant intervenir la température de la surface externe du revêtement; l'influence signalée du collodion semble alors disparaître.

3° De nouvelles mesures de conductivités ont été faites en utilisant une électrode très fine en contact avec la thorine (l'autre électrode étant le support de tungstène). Cette pointe donne lieu à l'effet redresseur classique; le sens privilégié du courant est celui qui va de la pointe vers la thorine. Des effets d'activation par le passage du courant se produisent comme dans nos mesures antérieures ([4]), mais ici ils sont très accusés lorsque la pointe est cathode et faibles lorsqu'elle est anode. Dans ces conditions, on a pu étudier la conductivité de la thorine jusqu'à des densités de courant importantes. Nous avons retrouvé deux mécanismes de conduction, mais l'augmentation importante avec l'activation de la conductivité dans la zone des températures pas trop élevées et dans cette zone seulement, qui s'étend progressivement, suggère que le mécanisme correspondant est dû au thorium libre, tandis qu'aux températures élevées on observe la conductivité intrinsèque. D'autre part, les caractéristiques s'incurvent dans le sens d'une résistance décroissante quand la tension augmente, surtout lorsqu'on a affaire au premier mécanisme; cela provient vraisemblablement du caractère granulaire de la thorine. Les courbures dans l'autre sens sont rares et peut-être dues à des actions parasites.

En conclusion, on peut adopter comme modèle semi-conducteur de la thorine un modèle du type N avec des lacunes d'oxygène (plutôt que des insertions de thorium), l'écart de niveau avec le bas de la bande libre étant de 6,5 eV pour le haut de la bande pleine et de 1,6 eV pour le niveau d'impuretés, la profondeur de la bande libre par rapport à l'extérieur diminuant quand l'activation augmente et étant de l'ordre de 1 eV pour une cathode bien activée. Des défauts figés du réseau cristallin se manifestent aux basses températures par des pentes plus élevées des droites de Richardson et une différence de potentiel de contact tungstène-thorine anormale.

([4]) G. Mesnard, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1744.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le tracé du diagramme des moteurs asynchrones d'induction polyphasés.* Note de MM. **Max Teissié-Solier** et **Jean Lagasse**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs montrent comment il est possible de tracer le diagramme circulaire des moteurs asynchrones d'induction polyphasés en utilisant uniquement les valeurs des inductances des fuites totales et les résultats d'un essai à vide du moteur étudié. Ce tracé devient possible en déterminant les inductances ci-dessus, à partir de la méthode de résonance déjà proposée par les auteurs.

Si $\|z\|$ est la matrice impédance du quadripôle correspondant à un moteur asynchrone polyphasé, on obtient une première équation

$$\|V\| = \|z\|\ \|I\|$$

à laquelle on adjoint la relation $V_2 = (r_2/g)I_2$; ces deux relations définissent entièrement le fonctionnement du moteur asynchrone étudié, qui peut être représenté par un diagramme circulaire.

A partir de la matrice impédance $\|z\|$, on parvient à la matrice caractéristique et aux valeurs particulières de l'impédance Z_1 du moteur pour les trois valeurs du glissement $g = 0$, $g = 1$, $g = \infty$, ce qui permet le tracé du diagramme circulaire recherché.

1° L'impédance $(Z_1)_0$ du moteur pour $g = 0$ est représentée par le terme z_{11} de la matrice impédance et peut donc s'écrire :

$$(Z_1)_0 = z_{11} = r_1 + j\mathcal{L}_1\omega.$$

On préfère cependant porter sur le diagramme le point $(Z_1)_0$ ou son correspondant $(I_1)_0$ à partir d'un essai à vide de la machine alimentée au stator sous la tension nominale de fonctionnement, le rotor étant ouvert.

2° L'impédance $(Z_1)_\infty$ correspond à $V_2 = 0$ et est représentée par le terme $|z|/z_{22}$ de la matrice impédance qui s'écrit :

$$(Z_1)_\infty = \frac{|z|}{z_{22}} = r_1 + jN_1\omega.$$

La mise en place du point $(I_1)_\infty$ sur le diagramme ne peut être effectuée expérimentalement, puisqu'il n'est pas possible de réaliser les conditions de fonctionnement correspondantes. Si l'on connaît r_1 et $N_1\omega$, ce point peut être obtenu par le calcul.

Le diagramme circulaire est ainsi entièrement défini, puisqu'on en connaît deux points et que, par ailleurs, l'angle de la tangente au cercle avec l'axe réel au point $(I_1)_0$ se détermine aisément en fonction de $(\varphi_1)_0$.

Cependant, l'axe des glissements g ne peut être gradué que si l'on connaît la position du point $(I_1)_1$, pour $g = 1$ sur le diagramme.

3° La mesure directe de la grandeur et de la phase du courant de court-circuit nominal de la machine est à rejeter, puisqu'elle fait intervenir un fonctionnement anormal du moteur.

La solution la plus couramment adoptée, consiste à extrapoler la valeur du courant de court-circuit déduit d'un essai à tension réduite et à admettre que sa phase reste constante quelle que soit la valeur de la tension d'alimentation.

Cependant, si l'on détermine l'impédance $(Z_1)_1$ du quadripôle pour la valeur particulière $g=1$ du glissement, on obtient après avoir négligé le terme $(r_2^2/\mathcal{L}_2^2\omega^2)$ vis-à-vis de l'unité

$$(Z_1)_1=\left(r_1+r_2\frac{\mathcal{M}^2}{\mathcal{L}_2^2}\right)+j\,N_1\omega\left(1+\frac{\sigma r_2^2}{N_2^2\omega^2}\right).$$

L'impédance du quadripôle pour $g=1$ ou encore le courant $(I_1)_1$ peut donc s'exprimer uniquement en fonction des résistances du primaire et du secondaire du moteur, des réactances des fuites totales ramenées au primaire et au secondaire, du rapport $\mathcal{M}/\mathcal{L}_2$ et du coefficient de dispersion σ.

Nous avons appliqué les considérations ci-dessus au tracé du diagramme circulaire de divers moteurs asynchrones, les inductances des fuites totales N_1 et N_2 ayant été déterminées au préalable par la méthode de résonance que nous avons déjà proposée (¹).

Les résultats déduits du diagramme ainsi tracé et les résultats expérimentaux sont en très bon accord (voir tableau). Cette méthode de tracé du diagramme paraît particulièrement intéressante, puisqu'elle ne fait intervenir qu'un essai à vide du moteur, facilement réalisable, et d'autre part les valeurs des inductances des fuites totales déterminées à partir d'une méthode qui permet de tenir compte de la saturation du circuit magnétique.

COMPARAISON DES RÉSULTATS.

Moteur asynchrone triphasé 9 CV.

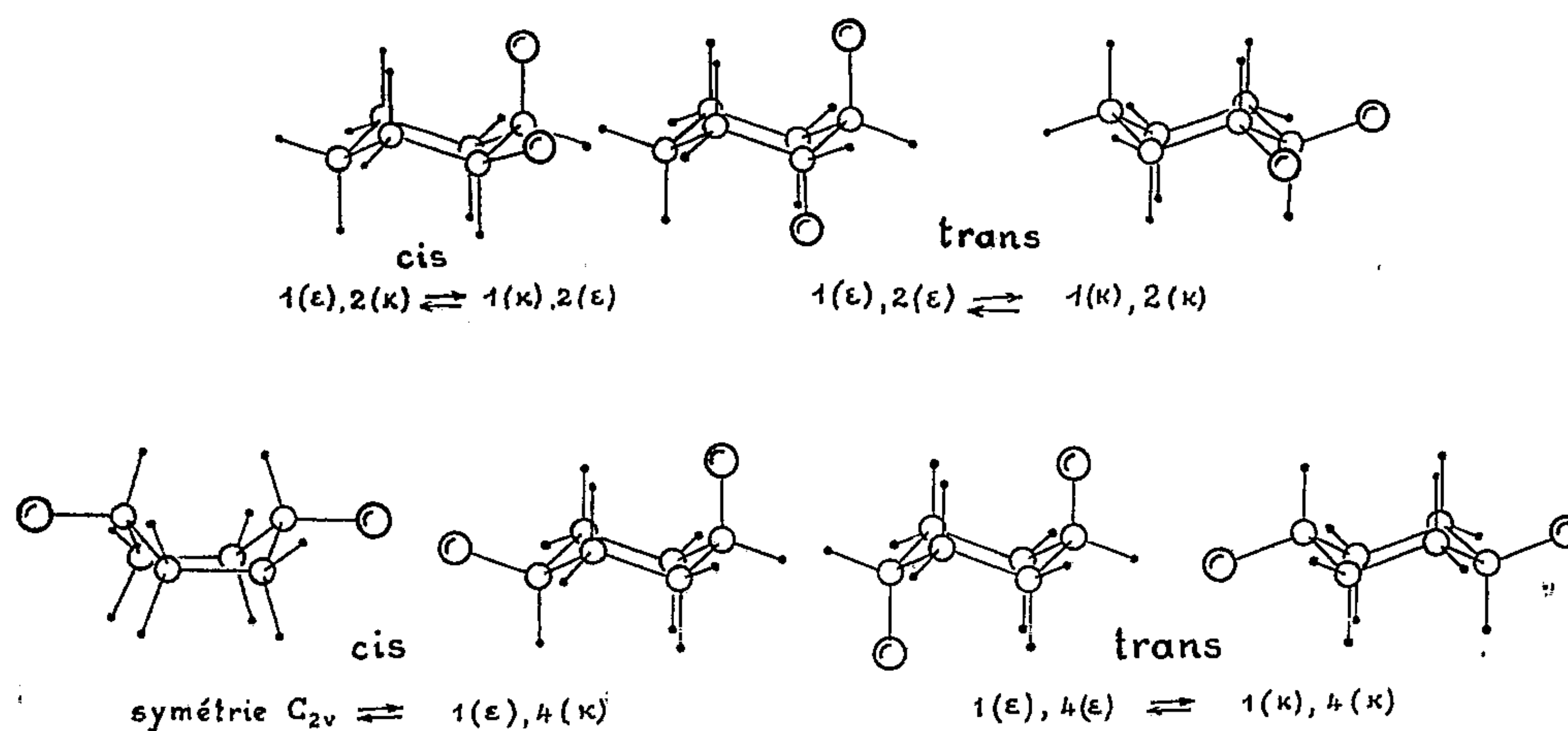
Marche en triangle					Marche en étoile				
	g (%)		$\cos\varphi$			g (%)		$\cos\varphi$	
I (amp.).	exp.	diag.	exp.	diag.	I (amp.).	exp.	diag.	exp.	diag.
18.......	1	1	0,4	0,42	4........	1,4	1,35	0,68	0,72
20.......	1,8	1,75	0,63	0,59	6........	2,4	2,4	0,845	0,87
22.......	2,35	2,25	0,71	0,67	8........	3,3	3,4	0,89	0,90
24.......	2,9	2,75	0,76	0,72	10.......	4,2	4,3	0,90	0,92
26.......	3,3	3,15	0,80	0,76	12.......	5,3	5,4	0,90	0,92
28.......	3,75	3,55	0,83	0,79	14.......	6,4	6,5	0,90	0,92

(¹) MM. TEISSIÉ-SOLIER et J. LAGASSE, *La détermination de l'inductance des fuites totales des machines à courant alternatif et la méthode de résonance*, (*Comptes rendus*, 235, 1952, p. 146).

SPECTROSCOPIE. — *Spectres infrarouges de quelques dérivés disubstitués du cyclohexane. Considérations sur leur structure.* Note de M. **Marcel Larnaudie**, présentée par M. Jean Cabannes.

La structure en chaise, généralement admise pour le cyclohexane, permet d'affirmer l'existence de deux positions de substitution possibles : ε et κ. Après l'étude spectrale des dérivés monosubstitués ([1]), nous tentons ici celle de quelques dérivés disubstitués en 1.2 ou en 1.4.

A l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 12 C muni d'un prisme de NaCl ou de KBr, nous avons enregistré les spectres infrarouges entre 400 et 1500 cm^{-1} des substances suivantes, à l'état pur et en solution dans CS_2 : *trans*-1.2 $C_6H_{10}(OH)_2$; 1.2 $C_6H_{10}Cl_2$; 1.2 $C_6H_{10}Br_2$; *cis*-1.4 $C_6H_{10}Cl_2$; *trans*-1.4 $C_6H_{10}Cl_2$; *cis*-1.4 $C_6H_{10}Br_2$; *trans*-1.4 $C_6H_{10}Br_2$.



Trans-1.2-cyclohexanediol. — Les dérivés 1.2 sont optiquement dédoublables. Si l'on admet avec Beckett, Pitzer et Spitzer, la possibilité d'une isomérisation échangeant les positions ε et κ, on voit qu'il y a correspondance entre ces diverses formes deux à deux. Les structures énantiomorphes 1(ε), 2(κ) et 1(κ), 2(ε), l'une dextrogyre, l'autre lévogyre, sont alors tautomères. Il n'en va pas de même des deux formes εε, qui deviennent deux formes κκ; en effet, les deux équilibres possibles conservent une activité optique. Effectivement, le *cis*-1.2-cyclohexanediol n'a pu être dédoublé, alors que le *trans* l'a été par Derx. Le spectre de ce dernier produit présente à 1072-1081 cm^{-1} une bande double et très intense, à laquelle contribuent fortement les vibrations de valence C-OH. Dans l'une de ces fondamentales, les deux liaisons C-OH

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 154.

vibrent en phase, dans l'autre au contraire, elles restent en opposition. Mais tandis que pour la structure 1(ϰ), 2(ϰ), on les prévoit d'intensités comparables, avec le schéma 1(ε), 2(ε), l'une d'elles, la symétrique, ne devrait apparaître que faiblement. A notre avis, le doublet observé traduit l'existence de la molécule ϰϰ. Il correspond d'ailleurs à une bande simple du cyclohexanol.

1.2-*Dichlorocyclohexane et* 1.2-*dibromocyclohexane.* — Ils ne sont connus que sous une forme chacun. Leurs spectres Raman, pris par Canals et coll., présentent deux intenses et larges raies dans le domaine des vibrations C-X(707-742 pour le dichloro; 663-698 pour le dibromo); mais ils sont peut-être imparfaitement résolus, car les bandes infrarouges correspondantes sont moins simples : l'une d'elles est dédoublée pour le dichloro (738-745), et les deux pour le dibromo (651-663,5 ; 685,5-697). La forme εϰ donnerait seulement deux vibrations attribuables aux C-X, et serait donc insuffisante pour expliquer les résultats. En revanche, la forme ϰϰ, qui en donnerait également deux, peut être en équilibre avec la forme εε, qui en présenterait une forte et une faible. L'ensemble de ces deux racémiques tautomères s'accorde donc avec les spectres, d'autant plus que nous savons, par l'étude des dérivés monosubstitués, que les vibrations $C\text{-}X_\varepsilon$ sont plus lentes que les vibrations $C\text{-}X_\varkappa$. La bande moyenne 651 serait donc la vibration $C\text{-}X_\varepsilon$ symétrique, et la forte absorption 663,5, la vibration $C\text{-}X_\varepsilon$ antisymétrique.

Trans-1.4-*dichlorocyclohexane et trans*-1.4-*dibromocyclohexane.* — L'une ou l'autre des formes 1(ε), 4(ε) ou 1(ϰ), 4(ϰ), qui ont un centre de symétrie, laisse prévoir dans le domaine 700-1100 cm^{-1}, quatre fondamentales actives en infrarouge, comportant trois vibrations attribuables au cycle et une caractérisant plus spécialement la liaison C-X. Or le dichlorocyclohexane en solution présente 8 bandes (760-783 ; 858-871 ; 887-896 ; 991-1006), visiblement réparties par groupes de deux. Une bande de chaque doublet diminue d'intensité par rapport à l'autre dans le spectre des cristaux. Il est donc logique d'admettre la présence des deux formes εε et ϰϰ, leur proportion variant du solide à la solution.

Le phénomène est approximativement le même avec le *trans*-1.4-dibromocyclohexane, dont les positions d'absorption sont : 729-740 ; 882-893 ; 970-987 ; 997-1024. Les deux premières caractérisent les vibrations C-Br, et traduisent l'existence des deux formes εε et ϰϰ. Ce résultat est en accord avec les études de Halmöy et Hassel sur la diffraction des rayons X par les *trans*-1.4-dibromo-et diiodocyclohexane.

Cis 1.4-*dichlorocyclohexane.* — Cet isomère donne un spectre très complexe, notamment dans la région de 650 à 900 cm^{-1}. Les bandes C-Cl observées dans le *trans* restent à la même position, mais se dédoublent (754-758 et 773-781). De plus, on constate trois autres bandes également attribuables à des vibrations C-Cl (660-681-716). La structure 1(ϰ), 4(ε) en laisse prévoir deux seulement, elle est donc insuffisante, et l'on doit envisager à notre avis

une autre structure comme également probable (*voir* figure). Comportant un cycle en bateau, et satisfaisante du point de vue de l'encombrement stérique, elle serait en équilibre, en solution, avec la forme εx en chaise, à partir de laquelle on l'obtiendrait par simple rotation du groupement $CHCl_2$.

Cis 1.4-*dibromocyclohexane*. — Il présente moins de bandes de vibration C-X que le dérivé chloré ci-dessus. On observe seulement les deux doublets 630-638 et 712-734, et le premier diminue d'intensité en passant à la solution. Il semble qu'à l'état dissout tout au moins, ce soit la forme en bateau analogue à la précédente qui prédomine. En effet, la forte bande 734 serait la vibration antisymétrique de cette molécule, tandis que la plus faible à 712 traduirait la symétrique.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur les vibrations fondamentales de l'ammoniac et de l'ion ammonium.* Note (*) de M. **Itaru Gamo**, présentée par M. Jean Cabannes.

Calcul des vibrations normales de NH_3 et de NH_4 à l'aide des fonctions potentiel de Urey-Bradley, compte tenu de l'anharmonicité.

La plupart des calculs de vibrations normales des molécules ne tiennent pas compte de l'anharmonicité. Celle-ci est cependant importante, en particulier dans le cas de molécules ou d'ions contenant des atomes H.

1. Les fréquences normales ont été estimées par la méthode appliquée par Dennison ([1]) à NH_3 et à CH_4, par Nielsen ([2]) à AsH_3, méthode qui fournit une bonne approximation comme l'a montré l'auteur. Dans les calculs relatifs à NH_4^+ et à ND_4^+, on est parti des valeurs des fréquences fondamentales données par Wagner et Hornig ([3]). Comme les structures fines de rotation ne sont pas connues, on a admis que les corrections d'anharmonicité pour les vibrations ν_3 et ν_4 sont les mêmes pour ces ions que pour la molécule CH_4 ([1]), en se fondant sur l'analogie de leur structure électronique. Le tableau I donne les résultats du calcul.

Tableau I.

Mode de vibration.	NH_4^+ Fréquences fondamentales.	NH_4^+ Fréquences normales.	ND_4^+ Fréquences fondamentales.	ND_4^+ Fréquences normales.
ν_1 A	3041	3372	2214	2385
ν_2 E	1710	1737	1215	1228
ν_3 F_2	3138	3282	2350	2430
ν_4 F_2	1428	1480	1078	1110

(*) Séance du 23 février 1953.

([1]) *Rev. Mod. Phys.*, 12, 1940, p. 175.

([2]) V. M. Mc Conaghie et H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 633.

([3]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 296.

2. Les constantes des forces de rappel de NH_4 ont été calculées à partir de la fonction potentiel suivante, du type Urey-Bradley :

$$V = \sum_{i=1}^{3}\left[K' r\,\Delta r_i + \frac{1}{2}K(\Delta r_i)^2\right] + \left[K' r\,\Delta r_0 + \frac{1}{2}K(\Delta r_0)^2\right] + \sum_{i=1}^{3} H' r^2\,\Delta\alpha i_0$$
$$+\sum_{i<j}\left[H' r^2\,\Delta\alpha_{ij} + \frac{1}{2}H(r\,\Delta\alpha_{ij})^2\right] + \sum_{i<j}\left[F' q\,\Delta q_{ij} + \frac{1}{2}F(\Delta q_{ij})^2\right],$$

où r est la distance interatomique de N-H, α l'angle H-N-H, q la distance H-H, considérés dans la position d'équilibre; Δr, $\Delta\alpha$ et Δq sont les variations des grandeurs précédentes, mesurées à partir de la position d'équilibre; i, j représentent 1, 2, 3. K′, K, H′, H, F′, F sont les constantes de forces cherchées.

On a utilisé la même fonction pour la molécule NH_3, en admettant que les angles HNH ont pour valeur l'angle correspondant au tétraèdre régulier (109°28′ au lieu de 107°3′) et en posant nulle la masse du quatrième atome lié à l'azote. C'est à cet atome fictif que se rapportent les quantités d'indice zéro dans l'expression du potentiel.

Les carrés Ω des pulsations des vibrations normales sont les solutions de l'équation séculaire de Wilson ([4])

$$|\mathbf{GF} - \mathbf{E}\Omega| = 0.$$

Dans le système des forces de valence, les matrices **G** et **F** ont les expressions suivantes pour les vibrations A :

$$\mathbf{G} = \begin{vmatrix} \mu + \frac{1}{3}\mu_0 & -\frac{\sqrt{8}}{3}\mu_0 \\ -\frac{\sqrt{8}}{3}\mu_0 & \mu + \frac{8}{3}\mu_0 \end{vmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{vmatrix} K + \frac{8}{3}F & \frac{\sqrt{8}}{3}(F' + F) \\ \frac{\sqrt{8}}{3}(F' + F) & H - \frac{2}{3}F' + \frac{1}{3}F + \frac{6}{\sqrt{8}}\frac{K}{r^2} \end{vmatrix}$$

et pour les vibrations E

$$\mathbf{G} = \begin{vmatrix} \mu + \frac{4}{3}\mu_0 & \frac{4\sqrt{2}}{3}\mu_0 \\ \frac{4\sqrt{2}}{3}\mu_0 & \frac{5}{2}\mu + \frac{8}{3}\mu_0 \end{vmatrix}, \qquad \mathbf{F} = \begin{vmatrix} K + F' + \frac{2}{3} & F & -\frac{\sqrt{2}}{3}(F' + F) \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}(F' + F) & H - \frac{2}{3}F' + \frac{1}{3}F + \frac{1}{\sqrt{8}}\frac{K}{r^2} \end{vmatrix},$$

μ et μ_0 désignent les inverses des masses des atomes H et N.

A partir des quatre valeurs de Ω et en posant $F' = -F/10$, comme on le fait souvent ([1]), on calcule les valeurs suivantes des constantes de forces (en dynes/cm.10^5).

TABLEAU II.

	K.	H.	F′.	F.	$\frac{K}{r^2}$.
Ammoniac.........	7,01	0,61	(−0,007)	0,07	−0,04
Ion ammonium.....	5,40	0,44	(−0,032)	0,32	−0,008

([4]) E. B. Wilson Jr, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, p. 76.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la période du* ^{12}B *et du* ^{8}Li.
Note (*) de M. **Pierre Bretonneau**, présentée par M. Frédéric Joliot.

En vue de mettre au point et de tester un dispositif expérimental destiné à la recherche et à la mesure de périodes d'états isomériques comprises entre 1 s et 1 ms, nous avons pensé qu'il serait intéressant de mesurer la période du ^{12}B et du ^{8}Li dont les valeurs diffèrent dans d'assez larges proportions entre un certain nombre d'auteurs.

Le principe du dispositif expérimental utilisé est le même que celui du dispositif déjà décrit par MM. G. Vendryes et J. Lascoux (1) dans une précédente Note. Toutefois, le dispositif lui-même a été modifié afin d'obtenir une plus grande fidélité dans les résultats. Pour cela, l'automatisme assurant l'alternance régulière d'intervalles de bombardement et de mesures obtenus au moyen de signaux émis par quatre cellules photoélectriques a été remplacé par un système essentiellement mécanique de contacteurs. Ceci a entraîné une simplification et des modifications dans l'appareillage électronique de l'ensemble.

La formation du ^{12}B et du ^{8}Li a été réalisé au moyen des réactions $^{11}B(d, p)^{12}B$ et $^{7}Li(d, p)\,^{8}Li$ à l'aide du tube de 1 000 000 de volts du Laboratoire de Synthèse atomique d'Ivry qui fonctionnait sous 600 000 V. Le récepteur utilisé est un photomultiplicateur 5819 R. C. A. à cristal de tolane.

Avant chaque mesure, la fidélité de l'automatisme et du système de comptage (échelles) était contrôlée au moyen d'une source de ^{60}Co, les écarts ne dépassant jamais les erreurs statistiques.

La période mesurée ainsi est de $t = 0{,}022 \pm 0{,}001$ s pour le ^{12}B et de $t = 0{,}87_5 \pm 0{,}02$ s pour le ^{8}Li.

Ces résultats ont été obtenus après avoir fait varier dans les deux cas à plusieurs reprises les intervalles de comptage au cours de la décroissance des corps. Le nombre total des coups enregistrés est, dans les deux cas, de 300 000 environ pour le premier point de la courbe de décroissance. Le mouvement propre du photomultiplicateur est rendu pratiquement négligeable.

En ce qui concerne le ^{12}B, la valeur que nous donnons est en accord avec la valeur donnée par R. A. Becker et Gaerttner (2) ($0{,}022 \pm 0{,}002$ s) mais nous obtenons une précision plus grande. Notre valeur diffère sensiblement de celle donnée par Jelley et Paul (3) ($0{,}027 \pm 0{,}002$). Pour le ^{8}Li, la valeur que nous

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 858.

(2) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 854.

(3) *Proc. of Camb. Phil. Soc.*, 1948.

donnons ici est en accord avec celles obtenues par D. J. Hugues, D. Hall [4] ($0,89 \pm 0,02$ s) et par G. C. Baldwin [5] ($0,88 \pm 0,03$) mais diffère de celle trouvée par Waldo Rall et K. G. Mc Neil [6] ($0,825 \pm 0,02$). Il nous semble que les valeurs $t = 0,022 \pm 0,001$ s pour ^{12}B et $t = 0,87_5 \pm 0,02$ s pour ^{8}Li, devraient être retenues.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calcul des intensités des raies de structure fine de quelques émetteurs α pairs-pairs.* Note (*) de MM. **Paul Falk-Vairant** et **Jean Teillac**, présentée par M. Frédéric Joliot.

On calcule les intensités des raies de structure fine correspondant au premier état excité pour lequel $J = 2$ [1], [2], [3], [4] par la formule de Preston et par celle de Gamow. Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Les formules de Preston et de Gamow peuvent s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\lambda = \frac{v}{r} P_l Q_l e^{-\omega_0}$$

où $e^{-\omega_0}$ = transparence de la barrière de potentiel pour $l = 0$,

Q_l = influence du moment angulaire l sur la transparence de la barrière de potentiel ($Q_0 = 1$).

P_l = influence de l à l'intérieur du noyau.

Dans la théorie de Gamow P_l est constant, tandis que dans celle de Preston P_l croît avec l. Dans les deux théories $Q_l e^{-\omega_0}$ a en première approximation la même expression. Nous avons vérifié que si l'on pose dans la formule de Preston $P_{l=2} = P_{l=0}$ on obtient des intensités identiques à celles calculées par la formule de Gamow.

Dans ces conditions la comparaison des intensités calculées par les deux théories donne l'influence du moment angulaire à l'intérieur du noyau.

Dans le tableau nous donnons l'intensité théorique de la raie α_1 et le rayon obtenu par la formule de Preston. Nous avons corrigé l'énergie $E_{\alpha exp}$, donnée

---

(4) D. J. Hughes, D. Hall, C. Eggler, E. Goldfarb, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 646.

(5) *Phys. Rev.*, 76, 1948, p. 182 (A).

(6) *Phys. Rev.*, 83 1951, p. 1244.

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) M. Goldhaber et A. W. Sunyar, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 906.

(2) S. Rosenblum et M. Valadarès, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2359.

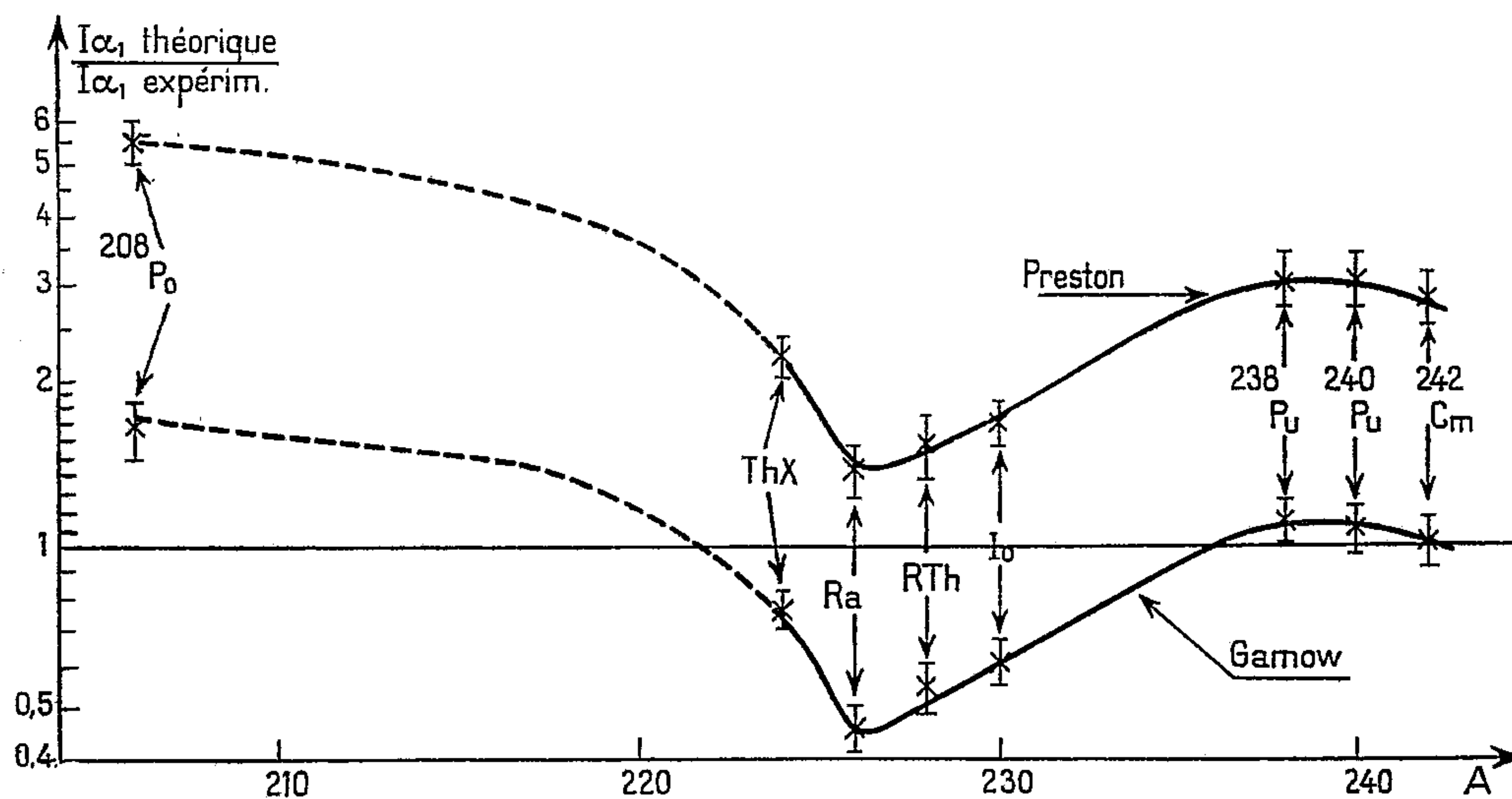
(3) C. Victor, J. Teillac, P. Falk-Vairant et G. Bouissières, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 565.

(4) S. Rosenblum et M. Valadarès, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 000.

par l'expérience, de l'énergie de recul du noyau et de celle fournie au cortège électronique ([5]).

Émetteur.	$\lambda\alpha$ total sec^{-1}.	$E_{\alpha exp}$ KeV.	Intensité $\frac{I\alpha}{I_{tot.}}$ (%). Exp.	Gamow.	Preston.	r_0 10^{13} cm.
$^{206}_{84}$Po........	$8{,}886.10^{-8}$	α_0 5 218	96	–	–	8,72
		α_1 5 064	4	6,5	22	
$^{224}_{88}$ThX......	$2{,}210.10^{-6}$	α_0 5 681	95	–	–	9,33
		α_1 5 448	4,6	3,5	10	
$^{226}_{88}$Ra........	$1{,}349.10^{-11}$	α_0 4 777	93,5	–	–	9,38
		α_1 4 593	6,5	3,0	8,8	
$^{228}_{90}$RdTh.....	$1{,}156.10^{-8}$	α_0 5 423	72	–	–	9,34
		α_1 5 338	28	15	42	
$^{230}_{90}$Io........	$2{,}711.10^{-13}$	α_0 4 682	75	–	–	9,37
		α_1 4 615	25	15	42	
$^{238}_{94}$Pu........	$2{,}527.10^{-10}$	α_0 5 492	76	–	–	9,37
		α_1 5 450	24	26	77	
$^{240}_{94}$Pu........	$3{,}327.10^{-12}$	α_0 5 162	76	–	–	9,44
		α_1 5 119	24	25	73	
$^{242}_{96}$Cm.......	$4{,}937.10^{-8}$	α_0 6 110	73	–	–	9,32
		α_1 6 066	27	27	78	

Sur la figure 1 nous avons reporté l'expression $I\alpha_1$ théorique/$I\alpha_1$ expéri-



mental en fonction du nombre de masse A en supposant une erreur de ± 10 % sur $I\alpha_1$ expérimental.

([5]) P. Benoist-Gueutal, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 691.

L'examen de ces courbes montre que

a. les courbes sont parallèles, c'est-à-dire que le facteur $P_{l=2}$ de la théorie de Preston est approximativement constant, ce qui se conçoit si l'on admet que l'état de la particule α à l'intérieur du noyau en présence de la barrière de potentiel est quasi stationnaire.

b. les intensités prévues à partir de la théorie de Preston sont systématiquement trop grandes; il semble donc que l'influence du moment angulaire à l'intérieur du noyau ne soit pas vérifiée.

c. en moyenne, la théorie de Gamow apporte des résultats plus proches des résultats expérimentaux; en particulier pour ^{238}Pu, ^{240}Pu et ^{242}Cm il y a un bon accord avec l'expérience.

d. enfin, on peut penser que les écarts observés entre les prévisions théoriques et l'expérience pour ^{206}Po, ThX, Ra, RTh et Io sont dus, au moins en partie, à la présence des couches saturées, comme l'ont suggéré certains auteurs ([6]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le comportement diélectrique de l'acide bromhydrique solide à* 10 000 MHz. Note de M[lle] **Leda Lacerda** et M. **Claude Brot**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le comportement diélectrique de HBr solide a été étudié par plusieurs auteurs ([1]), ([2]), mais leur gamme de fréquences ne dépassait pas 20 MHz. Nous avons entrepris l'étude diélectrique de HBr solide à des longueurs d'onde centimétriques et nous présentons ici les résultats obtenus à 10 000 MHz; nous avons mesuré la constante diélectrique et les pertes de HBr en faisant varier la température de 81° K jusqu'au point de fusion.

HBr était préparé par action du brome sur le naphtalène couvert de xylène, selon la méthode employée par Powles.

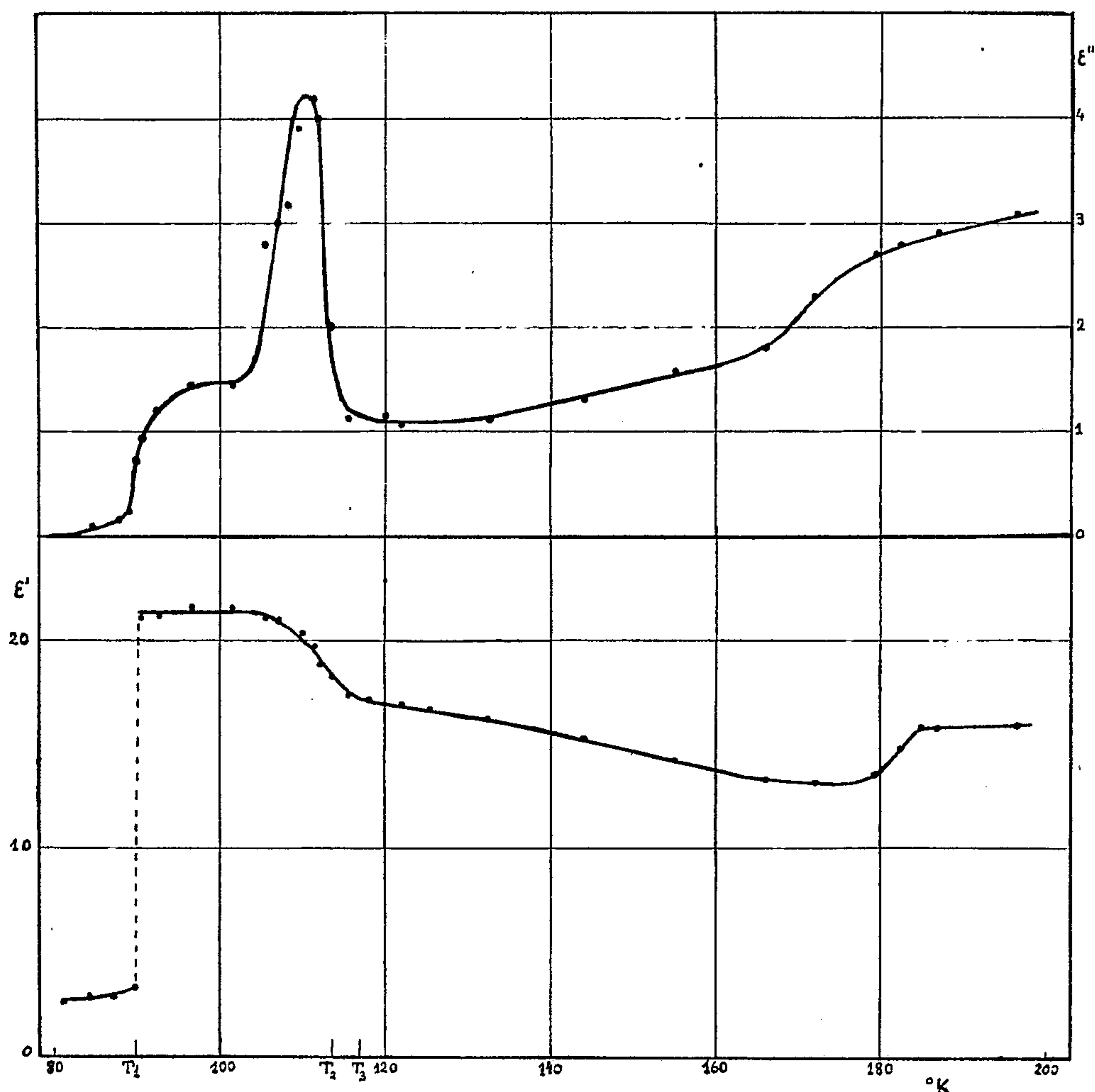
La méthode de mesure utilisée était celle de Roberts et Von Hippel. La cellule de mesure était constituée par une section de guide d'onde dorée se raccordant à la section de mesure par une fenêtre électromagnétiquement adaptée. Nous avons utilisé une fenêtre de mica sertie de plomb, qui constitue un joint mécanique maintenant le vide à la température de l'azote liquide, et n'est pratiquement pas attaquée par HBr. Quelques centimètres cubes de HBr liquide étaient distillés sous vide dans cette cellule. La température était alors augmentée jusqu'à quelques degrés au-dessus du point de fusion pour rassembler le HBr liquide dans le bas de la cellule. On l'y congelait alors lentement.

([6]) *Voir* par exemple, N. Feather, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 339; I. Perlman, A. Ghiorso G. F. Seaborg, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 26.

([1]) C. P. Smyth et H. Hitchcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 1830.

([2]) J. G. Powles, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 121.

Les mesures ont été effectuées en variation lente de température, à la longueur d'onde fixe de 3,22 cm. Une insufflation continue d'air comprimé desséché dans la section de guide de mesure évitait toute condensation éventuelle d'eau. Après une série de mesures, le HBr présent dans la cellule était dosé pondéralement par dégagement dans un piège à soude, neutralisation et précipitation au nitrate d'argent.



On sait que HBr solide présente trois points de transition à 89,8° K, 113,6 et 116,9° K. Nos mesures de ε' et ε'' dont les résultats sont représentés sur la figure en fonction de la température absolue, ont fait apparaître les phénomènes suivants :

De 81° K au premier point de transition, la constante diélectrique croît lentement depuis une valeur de 2,75 jusqu'à 3,34, tandis que les pertes, d'abord nulles, commencent à se manifester quelques degrés avant le point de transition.

Au point de transition, on constate une brusque discontinuité de la partie réelle ε', qui passe à une valeur de l'ordre de 20 avec simultanément, apparition de pertes notables.

Les 2e et 3e transitions, très voisines, se manifestent par une décroissance de ε' accompagnée de pertes passant par un maximum élevé, ce qui n'était pas observable aux fréquences utilisées par les expérimentateurs antérieurs; ε'' passe par un maximum pour diminuer rapidement de trois unités après la transition, tandis que la différence entre les valeurs de ε' avant et après la transition est de l'ordre de six, ce qui est conforme à l'équation de Debye.

La constante diélectrique décroît ensuite lentement, tandis que les pertes restent assez faibles, jusqu'à un accroissement simultané de ε' et ε'' près de la fusion.

Ces résultats se raccordent convenablement avec ceux de Powles. Comme l'a noté celui-ci, les valeurs absolues de ε' et ε'' semblent dépendre de la manière suivant laquelle l'échantillon a été congelé. Mais, nos mesures, qui ont été plusieurs fois répétées, gardent tout leur sens quant à l'allure des courbes.

Une publication ultérieure sera consacrée au même corps pour des fréquences voisines.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action inhibitrice des accepteurs d'oxygène sur l'effet des ultrasons.* Note de M. **Jean Loiseleur** et Mlle **Michèle Petit**, présentée par M. Jacques Tréfouël,

L'addition d'un accepteur d'oxygène dans une solution de strychnine soumise aux ultrasons protège la strychnine contre l'action des ultrasons.

Une solution aqueuse, soumise aux ultrasons en présence de l'air, est le siège d'une cavitation gazeuse et de phénomènes oxydasiques consécutifs à l'activation de l'oxygène présent dans la solution. Eu faisant agir les ultrasons en présence d'hydrogène, Grabar, Rouyer et Prudhomme [1] ont constaté une diminution considérable de ces oxydations. On parvient à une protection comparable en opérant en présence d'un accepteur d'oxygène. La strychnine se prête favorablement à l'expérience, par suite de la constance de ses effets toxiques pour la Souris.

En solution à 0,5 ‰ dans le tampon de Clark et Lubs à pH = 6, la dose limite de strychnine tolérée par la Souris de 20 g est égale à 0,025 mg. 5 cc de cette solution, scellés dans une ampoule de 10 cc en présence d'air, sont soumis aux ultrasons. (Le générateur est constitué par un disque de

(1) *Exposés annuels de biochimie médicale*, 12e série, 1951.

quartz d'une épaisseur de 3,87 mm, excité par 750 Kc sous 5 kV avec 0,65 A, transmettant à la solution 0,27 Watt par cm^3. Une circulation d'eau maintient la température à 30°.) Ce traitement entraîne la diminution de la toxicité de la strychnine, par suite de sa transformation en génostrychnine, dérivé oxydé et moins toxique, nécessitant l'emploi d'une dose plus forte pour entraîner la mort. Cette dose devient d'autant plus élevée que l'action des ultrasons a été plus prolongée (Tableau I) :

TABLEAU I.

	Dose mortelle (pour la souris de 20 g). (mg).
Strychnine, témoin non traité	0,025
Strychnine, ultra-sonnée pendant 15 minutes	0,030
» » 30 »	0,042
» » 45 »	0,060

2. L'introduction de molécules quelconques (NaCl, NO_3Na, $(SO_4)_3Fe_2$, urée) dans la solution ne modifie pas la toxicité de l'alcaloïde. Par contre, l'effet des ultra-sons diffère essentiellement selon que le soluté est — ou non — un accepteur d'oxygène : 1° si le soluté est quelconque, l'effet oxydatif des ultra-sons reste inchangé si l'on constate la même diminution de la toxicité; 2° si le soluté est un accepteur d'oxygène, les ultra-sons deviennent inefficaces, c'est-à-dire que l'alcaloïde conserve sa toxicité inchangée (tableau II).

TABLEAU II.

	Dose mortelle (mg).
Strychnine, témoin non traité	0,025
Strychnine, ultra-sonnée pendant 40 minutes	0,065
» » + urée 2,5 %	0,065
» » + thiourée »	0,025
» » + NO_3Na »	0,062
» » + NO_2Na »	0,030

Cet effet de protection dépend de la nature de l'accepteur d'oxygène (hydroquinone > nitrite de Na > thiourée > cystéine) et de sa concentration (tableau III) :

TABLEAU III.

	Dose mortelle (mg).
Strychnine, témoin non traité	0,027
Strychnine, ultra-sonnée seule	0,052
» » + hydroquinone 10^{-1} M	0,035
» » » 10^{-2} M	0,037
» » » 10^{-3} M	0,045
» » » 10^{-4} M	0,050

La cavitation gazeuse étant restée la même dans tous les cas, il en résulte que cette cavitation est inefficace par elle-même et que l'oxygène activé constitue, dans le cas de la Strychnine, le transmetteur énergétique des ultrasons.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la diffusion des ions à travers les revêtements métalliques électrolytiques. II. Effet de concentration.* Note (*) de M. **Helmy Makram**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une Note précédente ([1]), il a été rendu compte d'une méthode d'étude des propriétés des revêtements de chrome sur cuivre, consistant à suivre la diffusion, à travers le revêtement de chrome, d'ions cuivre marqués, provenant du métal de base, préalablement irradié à la pile atomique.

On a, ainsi, été amené à introduire la notion de « temps de passage », qui est le temps nécessaire pour que les ions marqués apparaissent en solution; et on a énoncé une loi empirique reliant l'épaisseur de revêtement au « temps de passage ».

Dans la présente Note, on étudie, à épaisseur constante, la variation du temps de passage en fonction de la concentration en ions cuivre de la solution.

Comme dans le travail précédent, les revêtements de chrome ont été effectués sur des plaques de cuivre (2 sur 3 cm), préalablement irradiées à partir d'un bain dont la composition est la suivante :

250 g/l : CrO_3 ; 2,5 g : SO_4H_2 ; T : 45° ; agitation-densité de courant : 50 A/dm².

Un polissage électrolytique précédait l'opération de chromage.

La pièce chromée était ensuite immergée dans une solution de SO_4Cu (non radioactive) et, en effectuant des prises à divers instants, on mesurait l'évolution de l'activité de cette solution en fonction du temps (en effectuant bien entendu toutes les corrections : de l'activité initiale de la plaque, de la variation de volume de la solution, de la vie moyenne du radioélément).

Les courbes activité/temps (*fig.* 1) permettent de déterminer le temps de passage T.

On a tracé les courbes Ln T en fonction de e pour les différentes concentrations de SO_4Cu suivantes : 2N, N, N/2, N/3, N/5 (*fig.* 2).

La loi empirique obtenue peut s'écrire :

$$\operatorname{Ln} T = Ae + B,$$

A et B, constantes; e, épaisseur.

Si l'on considère les résultats rapportés à une même épaisseur du revêtement de chrome, une loi très simple apparaît entre le temps de passage (à épaisseur

(*) Séance du 23 février 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 955.

constante) et la concentration de la solution diffusante; elle s'énonce comme suit :

Il existe une relation linéaire entre le logarithme du temps de passage à épaisseur constante et l'inverse de la concentration de la solution diffusante.

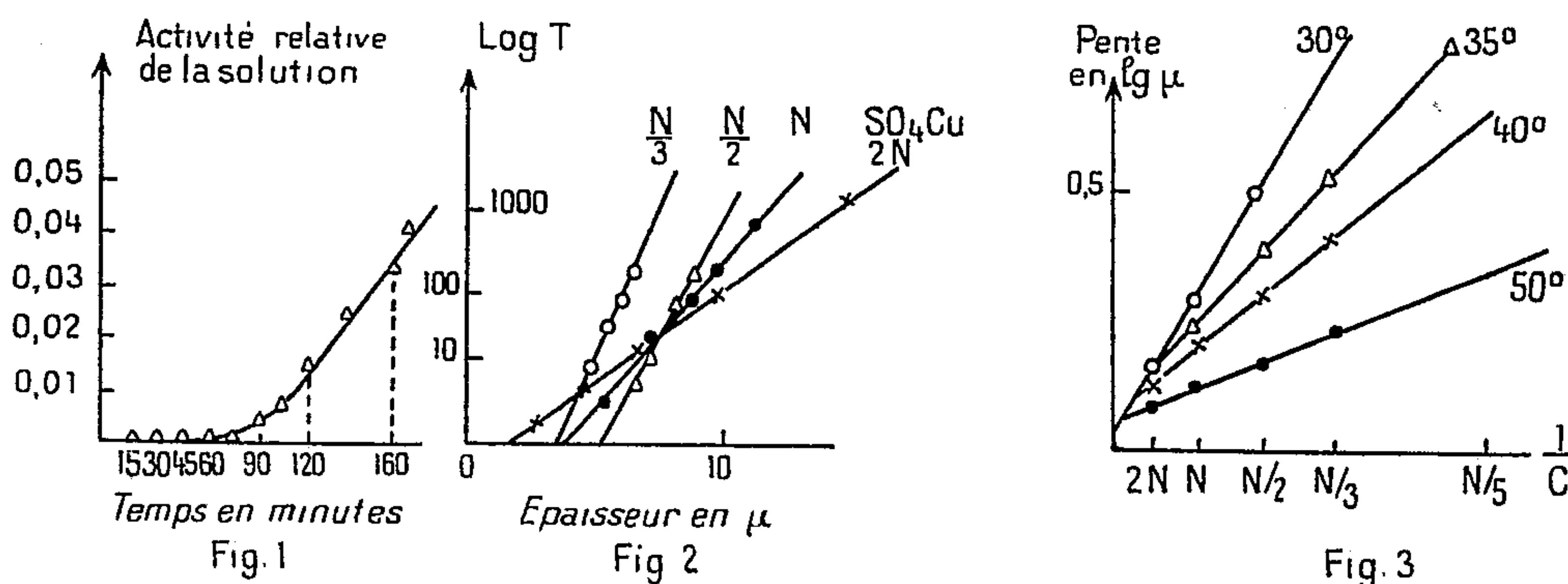


Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Compte tenu des résultats exprimés dans la Note précédente et du domaine expérimental prospecté, on peut écrire la relation suivante :

$$\text{Ln}\,T = \frac{Ke}{C} + K'$$

T, temps de passage; e, épaisseur du revêtement; C, concentration de la solution diffusante; K et K', constantes.

La figure 3 montre la vérification de cette relation pour quatre températures différentes.

La considération de la relation ci-dessus, montre que, pour de très faibles valeurs de e, la loi ne peut être vérifiée (on devrait alors avoir $K' = -\infty$). On doit plutôt penser à une relation de la forme :

$$\text{Ln}\,T = \text{Ln}\left(\exp^{\frac{Ke}{c}} - 1\right) + K'.$$

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'alcool polyvinylique* (*Rhodoviol* BS 100) *sur la surtension du* Cu *en solution de* SO_4Cu. Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Eugène Darmois.

La formule de R. Audubert reliant la densité du courant à la surtension (¹).

$$I = K[M^{+\nu}]\, e^{-\frac{W - \alpha\nu FV}{RT}} \left[1 - e^{-\frac{(\alpha+\beta)\nu F\eta}{RT}}\right]$$

rend compte d'une manière satisfaisante de la courbe surtension-densité de

(*) Séance du 23 février 1953.

(¹) *J. Phys. Rad.*, 3, n° 5, 1942, p. 81.

courant dans le cas de nombreux ions. (H^+, Ag^+, Cu^{++}, Cu^+, Ni^{++}, Co^{++}, Hg^{++}, Hg_2^{++}, OH^-, N_3^-).

Dans des travaux antérieurs ([2]) on a mentionné que dans un domaine précédant l'intervention du phénomène de diffusion, on observe un relèvement brusque de la courbe de l'intensité de courant en fonction de la surtension. L'intensité devient très grande sinon infinie pour de très petites variations de la surtension. Il nous a paru intéressant d'étudier ce phénomène qui n'a jusqu'à ce jour, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude systématique.

Nous avons à cet effet mesuré la surtension du Cu en solution de SO_4Cu dans différentes conditions et en introduisant dans les solutions des macromolécules. Ces déterminations ont été faites grâce aux montages habituels d'opposition en prenant soin de faire ces mesures à plusieurs températures, en présence et en absence d'oxygène.

Dans les courbes générales que nous avons enregistrées nous avons constaté que si la première partie de la courbe de la surtension de Cu est peu affectée par l'influence de l'oxygène, le relèvement de la courbe est déplacé vers les grandes surtensions lorsque les mesures sont faites à l'air libre. Lorsqu'on travaille en absence d'oxygène sous azote purifié, à travers une colonne d'hydrosulfite, le relèvement de la courbe est observé pour des surtensions très faibles. Ces résultats sont illustrés par les courbes de la figure 1.

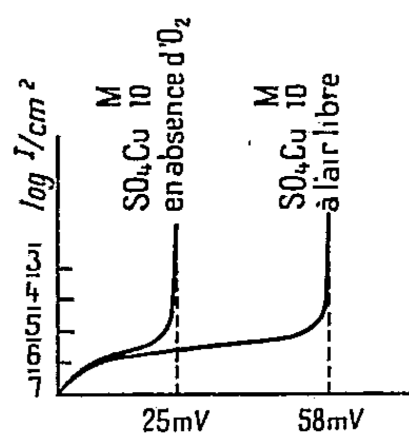


Fig. 1.

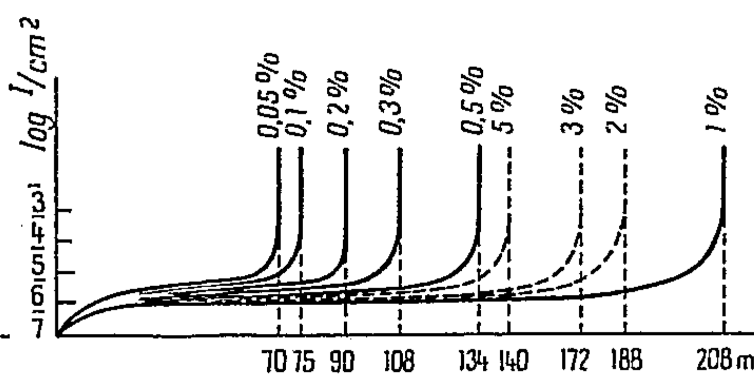


Fig. 2.

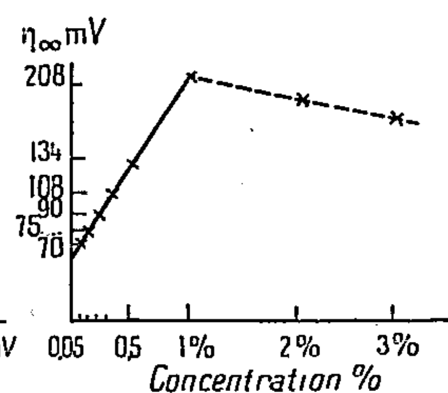


Fig. 3.

L'existence d'un relèvement brusque de la courbe de la densité de courant en fonction de la surtension pour une surtension limite η_∞ correspond à une très faible énergie d'activation ainsi qu'on pourrait le mettre en évidence par le tracé des courbes énergie potentielle-distance, le minimum de la courbe pour des valeurs élevées de la densité de courant est situé au voisinage de la courbe de l'énergie potentielle de l'ion « sec ». Dans ces conditions, où l'appauvrissement en ions n'est pas encore trop grand, la concentration au voisinage immédiat de l'électrode est presque égale à celle existant dans la partie centrale du liquide et comme l'énergie d'activation est petite pratiquement tous les ions arrivant à l'électrode s'y déchargent.

([2]) M. Bonnemay, *J. Chim. Phys.*, 44, 1947, p. 187.

Lorsqu'on ajoute à la solution de SO_4Cu M/10 de l'alcool polyvinylique (Rhodoviol BS 100) l'augmentation de η_∞ est encore plus considérable. L'expérience montre que le déplacement observé est sensiblement proportionnel à la concentration d'alcool polyvinylique dans un certain domaine au-delà duquel η_∞ diminue.

Cette influence a déjà été signalée par d'autres auteurs, notamment par N. A. Isgarichev [3] dans le cas de la décharge électrolytique de l'ion Zn^{++} sur cathode de Zn dans les solutions de SO_4Zn en présence de la gélatine. Les valeurs que nous avons obtenues pour la η_∞ pour les différentes concentrations d'alcool polyvinylique dans SO_4Cu M/10 sont présentées dans le graphique de la figure 3.

Le déplacement de la remontée de la courbe en fonction de la concentration de l'alcool polyvinylique ajouté, vers des surtensions croissantes obéit jusqu'à une certaine concentration à une loi linéaire et ne peut donc pas être expliqué par les lois classiques de l'adsorption. On pourrait penser à la formation d'associations polaires entre l'électrolyte et le polymère. Il pourrait ainsi exister une formation d'un système ternaire : alcool polyvinylique-eau-sulfate de Cu, du type du système ternaire étudié par Champetier et Néel [4]. Les ions Cu^{++} seraient fixés dans un rapport déterminé soit directement sur l'alcool polyvinylique, soit sur son hydrate, l'activité de l'ion Cu^{++} étant par cela même modifiée. Ce fait se traduit par un déplacement de la surtension limite vers les grandes surtensions.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les diagrammes moléculaires dans les méthodes d'orbitales atomiques*. Note (*) de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous savons définir pour toute fonction d'onde les divers diagrammes d'une molécule [1]. Les formules sont explicites [2] pour la fonction des interactions de configuration. On étudie ici la même fonction sous forme d'une somme pondérée de déterminants de Slater construits sur des orbitales non orthogonales. On s'appuie sur le cas de trois électrons, application à H_3, ionisation en H_3^+.

1. *Diagramme d'un état de spin.* — Soient les atomes A, B, C, D, ...; a, $\bar{a}$, b, $\bar{b}$, ... les spinorbitales atomiques, limitées à une paire par atome; x, y, z l'une d'entre elles; X, Y, Z l'atome correspondant.

$$\Phi = |x\ y\ z| = (3!)^{-1}\,\text{dét}\,|x(1)\ y(2)\ z(3)|$$

(3) N. A. Isgarichev et S. V. Gorbachev, *Cours d'Électrochimie théorique*, Moscou, 1951.

(4) *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 308-314.

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1299.

(2) R. Daudel, A. Laforgue et C. Vroëlant, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 545.

sera un « terme atomique » décrivant un « état de spin ». a, b, c seront normés donc Φ généralement non. Un opérateur monoélectronique $\mathcal{G}$ symbolise une grandeur G_Φ, soit pour trois électrons (le nombre d'atomes demeure quelconque)

$$G_{|x\,y\,z|} = \text{mod}^{-2}|x\ y\ z| \sum_{\text{circ}} (1 - S_{yz}^2) G_X + (S_{yz} S_{zx} - S_{xy}) G_{XY},$$

$$S_{xy} = \int xy\, d\tau, \qquad G_X = \int x\mathcal{G}x\, d\tau, \qquad G_{XY} = G_{xy} + G_{yx} = \int (x\mathcal{G}y + y\mathcal{G}x)\, d\tau.$$

A chaque spécification de x, y, z correspond un diagramme « zéro » obtenu en prenant les coefficients $\mathbf{j}_A$ de G_A et $\mathbf{f}_{AB}$ de G_{AB} et notant que les S et les G s'annulent pour deux orbitales de spin différent. Passons au diagramme premier (charge et ordre de liaison) pour une matrice $\|T\|$ de définition :

$$\mathbf{q}_A = \mathbf{j}_A + \sum_B T_{AB} \mathbf{f}_{AB}; \qquad \mathbf{p}_{AB} = \mathbf{f}_{AB} + \frac{1}{2} T_{AB}(\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B) + \frac{1}{2} \sum_C T_{AC} \mathbf{f}_{BC} + T_{BC} \mathbf{f}_{AC}.$$

L'expression des charges se simplifie beaucoup lorsque les T sont identiques aux S. *Les charges liées à la densité électronique sont égales au nombre de spinorbitales occupées pour chaque atome.*

La même condition annule les ordres de liaison entre atomes ne possédant pas d'orbitale occupée de spins différents, mais non les autres.

Les démonstrations semblent indépendantes du nombre d'électrons.

2. *Diagramme d'une formule.* — On étudierait de même le diagramme de « transition » entre deux états de spin en explicitant l'expression

$$G_{\lambda\mu} = \text{mod}^{-1}\Phi_\lambda\, \text{mod}^{-1}\Phi_\mu \int (\Phi_\lambda \mathcal{G} \Phi_\mu + \Phi_\mu \mathcal{G} \Phi_\lambda)\, d\tau.$$

Ces termes rectangles s'introduisent aussi pour une somme dans le développement d'une grandeur G ou de tout élément de diagramme

$$\Psi = \sum_\lambda s_\lambda \Phi_\lambda\, \text{mod}^{-1}\Phi_\lambda \qquad G_\Psi = \sum_\lambda s_\lambda G_\lambda + \sum_{\lambda<\mu} s_\lambda s_\mu G_{\lambda\mu}.$$

Limitons-nous encore à trois électrons et représentons une liaison covalente et un électron célibataire par la fonction Ψ

$$\Psi = |a\ \bar{b}\ c| - |\bar{a}\ b\ c|, \qquad \text{mod}^2\Psi = 2 - S_{bc}^2 - S_{ac}^2 + 2S_{ab}^2 - 2S_{ab}S_{bc}S_{ca},$$

$$\mathbf{j}_A = (2 - S_{bc}^2)\,\text{mod}^{-2}\Psi, \qquad \mathbf{f}_{AB} = (2S_{ab} - S_{ac}S_{cb})\,\text{mod}^{-2}\Psi,$$

$$\mathbf{j}_C = 2(1 + S_{ab}^2)\,\text{mod}^{-2}\Psi, \qquad \mathbf{f}_{AC} = S_{ac} - 0{,}5\, S_{ac}S_{bc} + 0{,}5\, S_{ac}S_{ab}^2 - S_{ac}S_{bc}^2.$$

Le diagramme lié à la densité électronique introduit une simplification pour les charges conforme à l'intuition $\mathbf{q}_A = \mathbf{q}_B = \mathbf{q}_C = 1$ *mais non pour les ordres de liaison qui ne sont pas entiers.*

3. *Diagramme d'un état stationnaire. Exemple de la molécule* H_3 *rectiligne symétrique.* — Les diagrammes des états de spin et des formules se déduisent en posant $S_{ab} = S_1$, $S_{ac} = S_2$.

On trouve neuf états; le fondamental est un doublet antisymétrique (³)

$$\Psi = s_1(2|a\,\bar{b}\,c| - |\bar{a}\,b\,c| - |a\,b\,\bar{c}|) + s_2(|a\,\bar{a}\,c| - |c\,\bar{c}\,a|) + s_3(|b\,\bar{b}\,c| - |b\,\bar{b}\,a|) + s_4(|a\,\bar{a}\,b| - |c\,\bar{c}\,b|).$$

Les paramètres sont connus (³) en fonction de la distance interatomique.

$$\mathbf{q}_A = \mathbf{q}_C = \mathbf{j}_A + S_1\mathbf{f} + S_2\mathbf{k}, \qquad \mathbf{q}_B = \mathbf{j}_B + 2S_1\mathbf{f},$$

$$\mathbf{p}_{AB} = \mathbf{p}_{BC} = (1 + 0{,}5\,S_2)\mathbf{f} + S_1(\mathbf{j}_A + \mathbf{j}_B + \mathbf{k}), \qquad \mathbf{o}_{AC} = \mathbf{k} + S_2\mathbf{j}_A + S_1\mathbf{f},$$

$$\mathbf{j}_A = 3(2 + S_1^2)s_1^2 + (3 + S_2 - S_2^2)s_2^2 + s_3^2 + (2 - S_1^2)s_4^2 + 2S_1(6s_1s_2 + 3s_1s_3 + 3S_1s_1s_4 + 2S_1s_2s_3 + 2s_2s_4 + s_3s_4),$$

$$\mathbf{j}_B = 2(1 - S_2)[3(1 + S_2)s_1^2 + 2s_3^2 + (1 + S_2)s_4^2 + 6S_1s_1s_3 + 2S_1s_3s_4],$$

$$\mathbf{f} = (1 - S_2)[3S_1s_1^2 - S_1s_4^2 + 3(1 + S_2)s_1s_2 + 3s_1s_3 + 6S_1s_1s_4 + 4S_1s_2s_3 + (1 + S_2)s_2s_4 + s_3s_4],$$

$$\mathbf{k} = -3(2S_2 + S_1^2)s_1^2 + (1 + S_2)(1 - 3S_2)s_2^2 - s_3^2 - (2S_2 - S_1^2)s_4^2 - 2S_1(6S_2s_1s_2 + 3s_1s_3 + 3S_1s_1s_4 + 2S_1s_2s_3 + 2S_2s_2s_4 + s_3s_4).$$

On peut caractériser les diagrammes classiques par la nature des paramètres (s; S) qu'ils négligent et le lieu où ils les négligent. Passant au cas général on pourra estimer ainsi la grandeur des conséquences.

A la distance d'équilibre (deux rayons de Bohr) supposant les orbitales atomiques non perturbées (³) on calcule les diagrammes suivants :

$$\mathbf{j}_A = 0{,}870, \quad \mathbf{j}_B = 0{,}710, \quad \mathbf{f} = 0{,}291, \quad \mathbf{k} = -0{,}357;$$
$$\mathbf{q}_A = 0{,}974, \quad \mathbf{q}_B = 1{,}052, \quad \mathbf{p} = 0{,}683, \quad \mathbf{o} = -0{,}020.$$

Notons l'apparition de 1/20 d'électron sur l'atome central, résultat encore provisoire puisqu'il néglige la perturbation des orbitales atomiques.

4. *Diagramme d'ionisation* H_3^+ *rectiligne symétrique* : Ξ décrit (³) l'état fondamental (terme de spin mis en facteur); les diagrammes se prêtent aux mêmes remarques.

$$\Xi = r_1(ab + ba + bc + cb) + r_2(ac + ca) + r_3bb + r_4(ac + ca)$$

$$\mathbf{j}_A^+ = 2(r_1^2 + r_2^2 + r_4^2 + 2S_1r_1r_2 + 2S_1r_1r_4 + 2S_2r_2r_4),$$

$$\mathbf{j}_B^+ = 2[2(1 + S_2)r_1^2 + r_3^2 + 4S_1r_1r_3],$$

$$\mathbf{f}^+ = 2[2S_1r_1^2 + (1 + S_2)r_1r_2 + r_1r_3 + (1 + S_2)r_1r_4 + S_1r_2r_3 + S_1r_3r_4],$$

$$\mathbf{k}^+ = 2(r_1^2 + S_2r_2^2 + S_2r_4^2 + 2S_1r_1r_2 + 2S_1r_1r_4 + 2r_2r_3),$$

La distance d'équilibre dans la même hypothèse est la même (³).

$$\mathbf{j}_A^+ = 0{,}233, \quad \mathbf{j}_B^+ = 0{,}672, \quad \mathbf{f}^+ = 0{,}339, \quad \mathbf{k}^+ = 0{,}158;$$
$$\mathbf{q}_A^+ = 0{,}464, \quad \mathbf{q}_B^+ = 1{,}072, \quad \mathbf{p}^+ = 0{,}685, \quad \mathbf{o}^+ = 0{,}402.$$

Considérant le « diagramme d'ionisation » comme différence des précédents,

---

(³) HIRSCHFELDER, EYRING et ROSEN, *J. Chem. Phys.*, 4, 1935, p. 121.

on retrouve presque celui de l'orbitale moléculaire antisymétrique $\psi = a - c$:

$$\mathbf{q}_A - \mathbf{q}_A^+ = 0{,}510, \quad \mathbf{q}_B - \mathbf{q}_B^+ = -0{,}020, \quad \mathbf{p} - \mathbf{p}^+ = -0{,}00, \quad \mathbf{o}^+ = -0{,}42;$$
$$\mathbf{q}_A^{\psi'} = 0{,}5, \quad \mathbf{q}_B^{\psi'} = 0, \quad \mathbf{p}^{\psi} = 0, \quad \mathbf{o}^{\psi} = -0{,}5.$$

Ce résultat appuie la légitimité de décrire l'ionisation par les orbitales moléculaires sur la comparaison à des fonctions d'onde de forme très générale.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les étapes de la décomposition thermique du carbonate de plomb.* Note (*) de M. **Jules Lamure**, présentée par M. Paul Pascal.

La décomposition du carbonate de plomb dans l'air ou dans l'azote sous pression normale, suivie par la perte de masse à la thermobalance de Chévenard, d'après la méthode de M. Guichard, avec des régimes très différents d'ascension linéaire de la température (25°/h à 300°/h) ou à température constante, ne nous a pas permis de mettre en évidence entre le carbonate et l'oxyde PbO d'autre produit intermédiaire que CO_3Pb, 2PbO : ce qui concorde avec les résultats de A. Nicol [1].

Nous avons entrepris l'étude de cette décomposition en opérant sous différentes pressions d'anhydride carbonique. Nous donnons seulement les résultats des observations qui ont été faites sous une pression maintenue constante et égale à 1 atm pendant tout le temps de la dissociation.

Les courbes de perte de masse en fonction linéaire de la température montrent deux ralentissements de la vitesse de dissociation. Le premier indique l'existence de 2 PbO, CO_2, le second correspond à celle de 3 PbO, CO_2 stable dans ces conditions jusqu'à 430° environ. Nous désignerons ces produits respectivement par A et B (*fig.* 1).

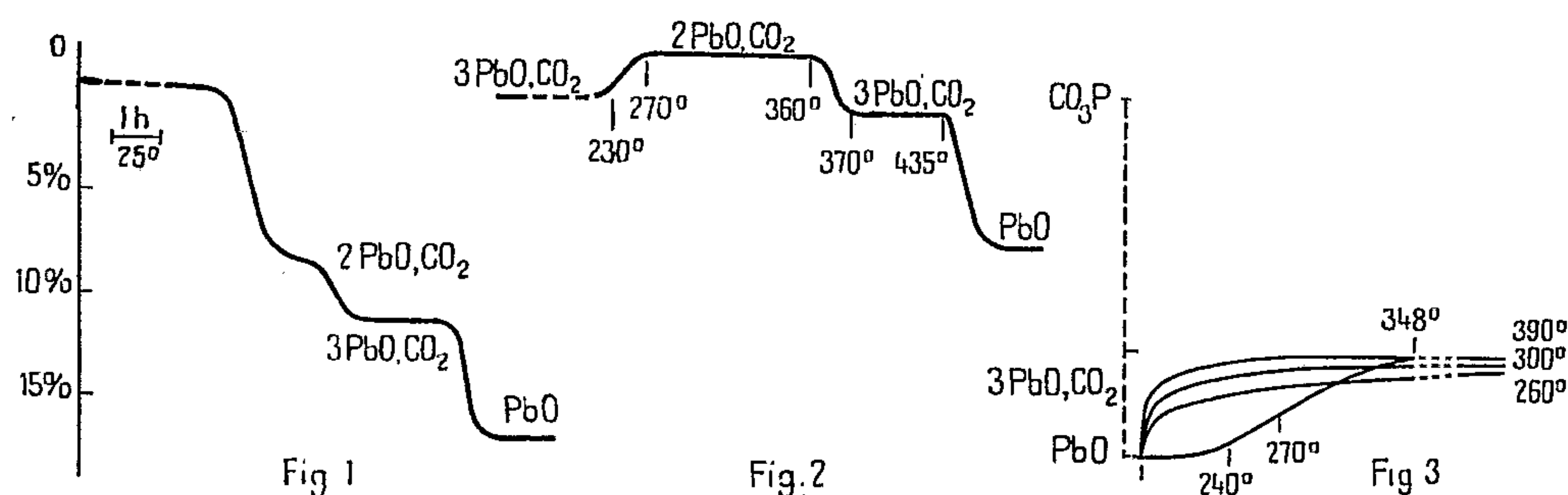
Première étape : $CO_3Pb \rightarrow 1/2\,(2\,PbO, CO_2) + 1/2\,CO_2$. — Cette transformation ne paraît pas réversible. Le produit A (2 PbO, CO_2) blanc, est stable jusqu'à 360° environ; il se décompose ensuite en donnant B (3 PbO, CO_2), puis l'oxyde jaune PbO à partir de 430°.

Deuxième étape : $1/2\,(2\,PbO, CO_2) \rightarrow 1/3\,(3\,PbO, CO_2) + 1/6\,CO_2$. — Le comportement du composé B est différent suivant les conditions du chauffage au cours de sa préparation. Si l'élévation de température a été lente (25°/h) ou si, opérant à température constante, on maintient le chauffage pendant quelques heures, il a une teinte jaune pâle qui fonce avec la durée bien que sa composition reste constante. Il est blanc, au contraire, si le carbonate initial a été porté dans l'azote à 240°, température pour laquelle sa formation est plus rapide. Ainsi préparé, il absorbe alors à peu près quantitativement CO_2 pour redonner A. Chauffé dans CO_2 depuis la température ambiante à 25°/h, il ne commence à reprendre du

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 670.

poids qu'à partir de 230° et à cette vitesse l'absorption est complète à 270°. Le produit A ainsi obtenu se comporte comme celui préparé par décomposition directe du carbonate : il est, en particulier, stable jusqu'à 360°, puis se décompose complètement dans un petit intervalle de température pour redonner B, (*fig.* 2) mais le retour à A n'est plus renouvelable.



Absorption de CO_2 *par* PbO. — L'oxyde PbO a été préparé par décomposition thermique du carbonate en portant celui-ci rapidement à 420° dans un courant d'azote et en l'y maintenant une dizaine de minutes. L'expérience montre que la décomposition est complète. Après refroidissement dans l'azote on remplace ce gaz par l'anhydride carbonique. A froid rien ne se passe, mais si on élève la température l'absorption se fait très lentement à partir de 230°, puis s'accélère et devient très rapide à 390°. La quantité totale de CO_2 absorbé est, après 24 h de contact, d'autant plus voisine de celle correspondant à 3 PbO, CO_2 que la température se rapproche plus de celle de décomposition de ce dernier. En prolongeant l'action de CO_2 nous n'avons pu dépasser ce stade, retourner au corps A et à plus forte raison au carbonate. La figure 3 compare l'absorption de CO_2 en fonction de la température croissante à celles obtenues dans les conditions isothermes de 390°, 300° et 260°.

Comme on le voit, l'existence de ces différentes étapes ainsi que la réversibilité des transformations dépendent surtout des conditions du chauffage. Nous poursuivons ces recherches par l'étude des structures cristallines au moyen des rayons X et attendons les résultats pour donner une interprétation des phénomènes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements moléculaires dans la déshydratation de quelques diols-1.2 alicycliques.* Note de MM. **Max Mousseron**, **Robert Jacquier** et **Henri Christol**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons étudié l'hydrolyse acide de différents monoesters formiques de diols-1.2 *trans*, obtenus par action de l'acide performique sur les cyclènes correspondants. L'oxydation de quelques cyclènes par le sulfate mercurique en milieu sulfurique a également été examinée.

I. Hydrolyse sulfurique des monoesters formiques de diols-1.2 *trans*. — Ces monoesters, obtenus par action de l'acide performique sur les cyclènes correspondants ([1]) sont directement hydrolysés en milieu sulfurique avec formation de produits carbonylés.

Diméthyl-1.4 *cyclohexène*-1. — Il conduit à la diméthyl-1.4 cyclohexanone-2 (Rdt 50 %) $É_{20}$ 72-75°, semicarbazone F 169-170° (C_6H_6) ([2]), dinitro-2.4 phénylhydrazone F 162-163° (alcool-benzène). Un résultat analogue avait été obtenu par Wallach ([3]) avec le diméthyl-1.4 cyclohexanediol-1.2 *cis*. Ces réarrangements ainsi que ceux précédemment observés dans le cas des méthyl-1 cyclohexanediols-1.2 *cis* et *trans* ([4]) s'effectuent donc sans migration du méthyle.

Méthyl-1 *cyclohexène*-3. — On obtient le méthyl-1 méthylal-3 cyclopentane *trans* (Rdt 40 %) É 145°, semicarbazone F 210-211° déc. (CH_3OH), diastéréoisomère du produit isolé par Tiffeneau et Tchoubar ([5]) en déshydratant sur alumine le méthyl-1 cyclohexanediol-3.4 *trans*. Cet aldéhyde conduit par oxydation argentique à l'acide méthyl-3 cyclopentanecarboxylique *trans* $É_{15}$ 115°, amide F 135° (C_6H_6), anilide F 87-88° (éther de pétrole).

L'acide *cis* (amide F 147-148°, anilide F 93-94°), précédemment obtenu par action du méthylate de sodium sur la méthyl-1 chloro-4 cyclohexanone-3 ([6]) est isomérisé par le méthylate de sodium ([7]) en l'acide *trans*, décrit ci-dessus.

Nous avons, d'autre part, préparé l'amide pipéridinique $É_5$ 140° de l'acide *cis*; par réduction inverse à — 10° avec un défaut d'hydrure d'aluminium et de lithium ([8]), on isole le méthyl-1 méthylal-3 cyclopentane *cis*, donnant une semicarbazone F 135-136° (benzène-éther de pétrole) ([5]), ([9]); les deux aldéhydes *cis* et *trans* conduisent à la même dinitro-2.4 phénylhydrazone F 117-118° (alcool).

Méthyl-1 *cycloheptène*. — On isole avec un rendement de 40 % le méthyl-1 méthylal-1 cyclohexane $É_{20}$ 85°, dinitro-2.4 phénylhydrazone F 148-149° (benzène-éther de pétrole). Le même aldéhyde a été synthétisé en réduisant par $AlLiH_4$ ([8]) l'amide pipéridinique F 40-41° (éther de pétrole) de l'acide méthyl-1 cyclohexanecarboxylique.

([1]) English et Gregory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2120.
([2]) Ungnade et Mc Laren, *J. Org. Chem.*, 10, 1945, p. 29.
([3]) *Ann. Chem.*, 397, 1913, p. 193.
([4]) Mousseron et collaborateurs, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 622.
([5]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1931.
([6]) Mousseron, Jacquier et Fontaine, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 774.
([7]) Hückel et Goth, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 58, 1925, p. 447.
([8]) Smith et Rogier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4047.
([9]) Mousseron et Granger, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 462.

Cyclohexyl-1 cyclohexène. — Ce carbure nous a exclusivement donné la cyclohexyl-2 cyclohexanone (Rdt 25 %), caractérisée par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone F 177-178°. La cyclohexylcyclopentylcétone, obtenue par oxydation sulfochromique de l'alcool correspondant, donne une dinitro-2.4 phénylhydrazone F 135-136° (alcool-benzène).

Phényl-1 cyclohexène. — La phényl-2 cyclohexanone F 60°, dinitro-2.4 phénylhydrazone F 136-137° est isolée avec un rendement de 75 %.

Phényl-1 cyclopentène. — La phényl-2 cyclopentanone F 36-37°, semicarbazone F 231-232° déc., dinitro-2.4 phénylhydrazone F 145-146° est obtenue avec un rendement de 75-80 %.

Cette synthèse des phényl-2 cyclanones est donc nettement supérieure à la méthode classique utilisant l'action du bromure de phénylmagnésium sur les chloro-2 cyclanones (10), (11).

Indène. — Il conduit à l'indanone-2 F 60-61°, dinitro-2.4 phénylhydrazone F 196-197° déc., avec un rendement de 50-55 %.

II. Oxydation des cyclènes par le sulfate mercurique en milieu sulfurique. — Cette réaction qui, dans le cas du cyclohexène, donne naissance au méthylalcyclopentane (12), procède vraisemblablement par hydrolyse du monoester sulfurique du glycol *trans* correspondant. Nous avons effectivement montré, qu'en partant du méthyl-1 cyclohexène, on isole le même produit carbonylé que dans l'hydrolyse sulfurique du méthyl-1 cyclohexanediol 1.2 *trans* (4), c'est-à-dire de la méthyl-2 cyclohexanone (Rdt 50 %).

Avec le méthyl-1 cyclohexène-3, nous avons obtenu le méthyl-1 méthylal-3 cyclopentane *trans* (Rdt 45 %) donnant les mêmes dérivés que l'aldéhyde provenant de la réaction à l'acide performique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iode sur les composés organiques. — Diphénylglyoxalone et diphénylthioglyoxalone.* Note de M. **Pierre Chabrier**, Mlle **Klaudia Smarzewska** et Mme **Germaine Thuillier**, présentée par M. Marcel Delépine.

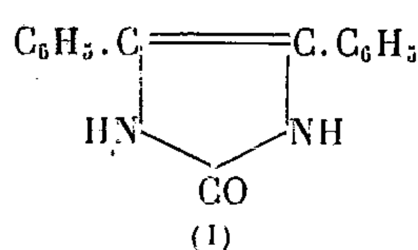
Les auteurs décrivent deux composés renfermant le groupement $\equiv C - O.N.RR_1$ (isoamide) jusqu'ici hypothétique et signalent une réaction semblant générale, commune aux isoamides et isothiamides.

Étudiant l'action de l'iode sur les composés organiques en milieu anhydre et en présence d'amines, nous avons pu diviser les réactions observées jusqu'ici

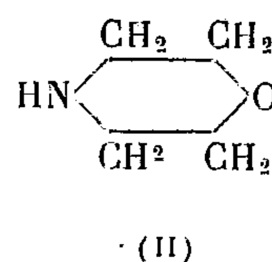
(10) Newman et Farbman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1550.
(11) Arnold, Buckley et Dodson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3153.
(12) English, Gregory et Trowbridge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 617.

en deux types principaux. 1° réaction d'iodation. 2° réaction de déshydrogénation; ces deux réactions pouvant également être concurrentes.

Au cours des réactions de déshydrogénation, la molécule affectée peut se réajuster sur elle-même ou se combiner aux amines existant dans le milieu; nous décrirons dans cette Note un exemple de ce dernier comportement. Si l'on ajoute à température ordinaire à une suspension de diphénylglyoxalone dans l'alcool absolu tenant en solution en excès de morpholine, une solution alcoolique d'iode, la diphénylglyoxalone passe peu à peu dans le milieu en même temps que l'iode est absorbé; la réaction est terminée lorsqu'on a utilisé une molécule d'iode par molécule de diphénylglyoxalone.



(I)

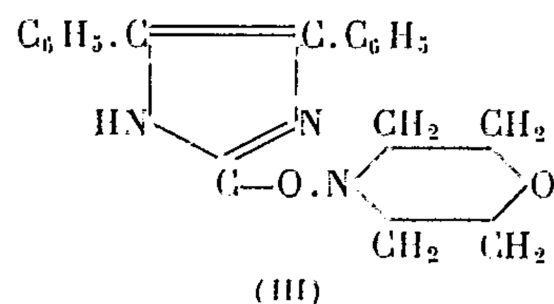


(II)

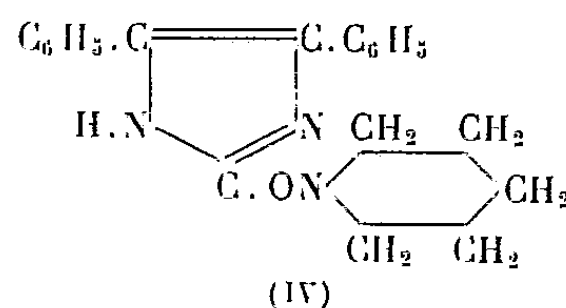
Par évaporation à la siccité de la solution alcoolique, on obtient un résidu qui après lavage à l'eau pour éliminer l'iodhydrate de morpholine est purifié par cristallisation à deux reprises dans l'alcool à 60°.

Le composé prenant naissance au cours de cette réaction fond à 248°, il ne renferme pas d'iode, il est soluble dans les solvants organiques usuels. Son poids moléculaire déterminé par cryoscopie dans le benzène est de 318 [321 formule (III)].

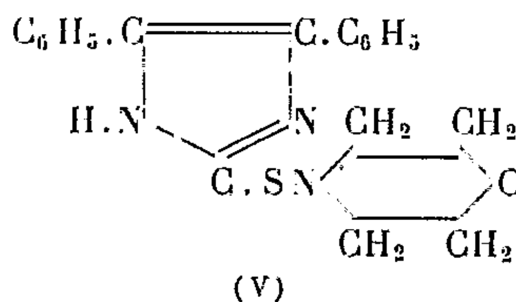
Cette substance jouit de propriétés assez curieuses; en effet, elle agit *à chaud sur une solution acétique d'iodure de sodium*, en libérant l'iode et régénérant la diphénylglyoxalone; les réducteurs (bisulfite de sodium, hydrazine, etc.) réagissent également sur le composé F 248° qu'ils transforment en diphénylglyoxalone. Ces observations jointes aux résultats de l'analyse élémentaire, nous conduisent à attribuer à cette substance la formule (III).



(III)



(IV)



(V)

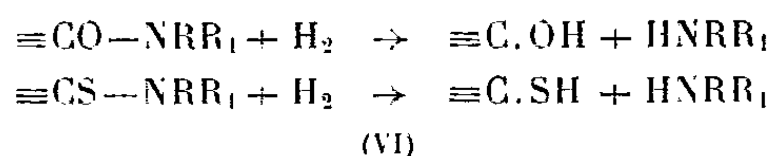
Si l'on remplace la morpholine par la pipéridine, dans la préparation précédemment décrite, on obtient le composé (IV) F 195°, mais là semble s'arrêter

le caractère de généralité de cette réaction, qui ne s'effectue pas de la même manière lorsque l'on utilise d'autres amines secondaires (diéthylamine, pipérazine anhydre, etc.).

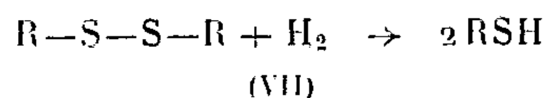
Cette différence de comportement des amines secondaires toutes choses égales d'ailleurs n'est pas surprenante, nous l'avons déjà observée en plusieurs circonstances.

Traitée dans les mêmes conditions la diphénylthioglyoxalone conduit au composé (V) F 209°.

Alors que l'enchaînement ≡C.S.NRR (isothiamide) est connu (¹), (²), l'enchaînement ≡C.O.NRR (isoamide) était encore hypothétique; à notre connaissance les composés (III) et (IV) en sont les premiers représentants. Nous avons pu observer que toutes ces substances (isothiamides, isoamides) jouissent d'une propriété semblant générale, assez singulière; celle de libérer l'iode à chaud d'une solution acétique d'iodure de sodium ce qui en fait des agents de déshydrogénation d'un type particulier (VI) que l'on peut rapprocher dans une certaine mesure de composés sulfhydrylés (VII) dont le rôle biologique est important.



$$\equiv CO-NRR_1 + H_2 \rightarrow \equiv C.OH + HNRR_1$$
$$\equiv CS-NRR_1 + H_2 \rightarrow \equiv C.SH + HNRR_1$$
(VI)



$$R-S-S-R + H_2 \rightarrow 2RSH$$
(VII)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combinaison de la pipérazine et des pipérazines N-monosubstituées avec le sulfure de carbone.* Note de MM. **Robert Damiens** et **Raymond Delaby**, présentée par M. Marcel Delépine.

La combinaison de la pipérazine avec le sulfure de carbone forme un sel de sodium monomère possédant vraisemblablement la structure d'un pipérazino dithiocarbamate de sodium. En particulier, ce composé réagit avec les dérivés halogénés en donnant des esters de l'acide dithiocarbamique et avec le sulfure de carbone en milieu alcalin en donnant un pipérazino *bis*-dithiocarbamate de sodium dont les diesters symétriques ou non ont été préparés.

La pipérazine, base bisecondaire, se combine au sulfure de carbone [1] en formant un composé vert-jaune pâle, insoluble dans l'eau et dans tous les solvants organiques. Divers auteurs ont tenté d'expliquer les propriétés remarquables de ce dérivé soit en supposant une polymérisation de la molécule [2]

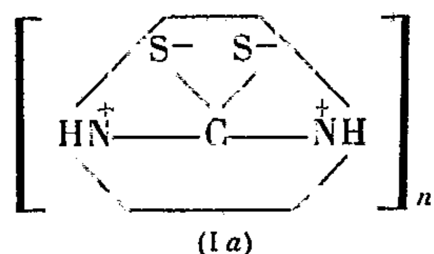
(¹) P. Chabrier et S. H. Renard, *Bull. Soc. Chim.*, Dp. 13, 1950.

(²) P. Chabrier et K. Smarzewska, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 656-658.

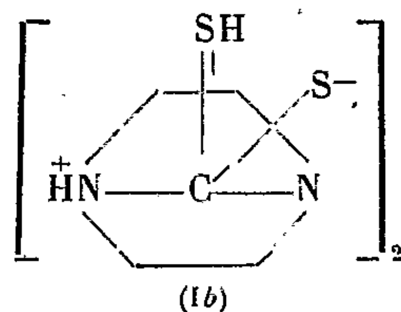
(¹) A. Schmidt et G. Wichmann, *Ber. dtsche Chem. Ges.*, 24, 1891, p. 3243; W. Herz, *Ber. dtsche Chem. Ges.*, 30, 1897, p. 1585.

(²) R. Charonnat, *Ie Congrès Int. Chimie* (Rome, 1938), 3, p. 65.

(I*a*), soit par salification mutuelle des fonctions acide et amine de deux molécules formant ainsi un dimère ([3]) (I*b*).



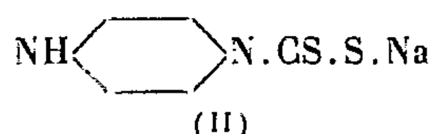
(I*a*)



(I*b*)

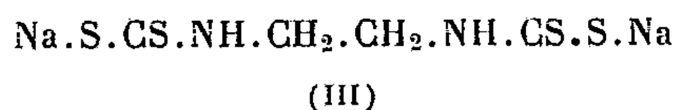
Ce composé est soluble dans les solutions d'hydroxyde alcalin et forme ainsi un sel monosodique ou monopotassique : l'objet de cette note préliminaire est d'étudier la nature de ces sels alcalins, seule forme sous laquelle la combinaison (pipérazine + CS_2) est solubilisable.

Le sel de sodium

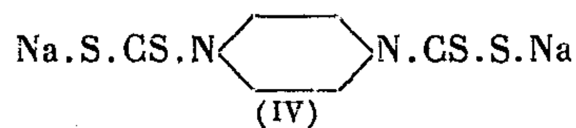


(II)

traité par le sulfure de carbone et la soude en proportions stœchiométriques, donne un dérivé d'addition, correspondant à la formule brute $C_6H_8N_2S_4Na_2$, et cristallisé de l'éthanol en plaques blanches contenant 2 mol de solvant. Le composé perd ces molécules d'alcool par chauffage sous vide à 140° sur P_2O_5 pendant 3 h. Il ne fond pas à 300°. Ce dérivé est analogue par ses propriétés à l'éthylène-*bis*-(dithiocarbamate de sodium) ([4]) (III) et il est logique de lui attribuer une structure semblable (IV) en accord avec la formule brute résultant des analyses élémentaires



(III)



(IV)

L'un de nous a montré, par ailleurs ([5]), qu'un acide dithiocarbamique d'une diamine secondaire-tertiaire ou son sel de sodium réagit avec un halogénure d'alcoyle en formant un ester de l'acide dithiocarbamique mis en œuvre.

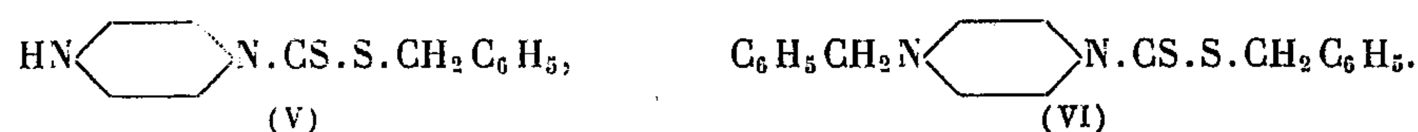
La même réaction, effectuée avec le sel de sodium (II) ou avec le composé (IV) conduit à des esters insolubles dans l'eau, semblables à ceux indiqués ci-dessus. Ainsi l'action du chlorure de benzyle sur (II) en solution alcoolique, donne un composé huileux, basique, dont le chlorhydrate est recristallisé dans l'éthanol en petits cristaux blancs, solubles dans l'eau F 176°.

([3]) T. Pavolini et F. Gambarin, *Gazz. Chim. Ital.*, 39, 1949, p. 417.

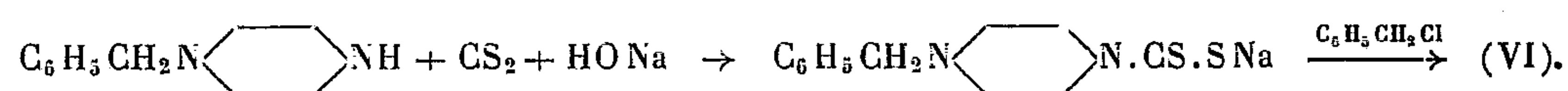
([4]) Jakubowitsch et Klimova, *J. Gen. Chim. U. R. S. S.* [71], 9, p. 1777 (C. 1940, p. 1973).

([5]) R. Damiens, *Ann. Chimie*, (12) 6, 1951, p. 835.

Seule la formule (V) d'un ester d'acide dithiocarbamique permet d'interpréter ces faits.

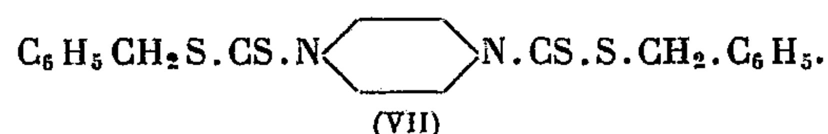


L'ester (V) traité à son tour par le chlorure de benzyle donne un composé N-benzylé (VI), identique au produit de la réaction du chlorure de benzyle sur le N-benzylpipérazinodithiocarbamate de sodium, lui-même obtenu à partir de la N-benzylpipérazine et du sulfure de carbone en présence de soude, selon le schéma :



Le composé (VI) est recristallisé dans l'éthanol en fins cristaux blanc neige F 68°.

Enfin, le pipérazino *bis*-(dithiocarbamate de sodium) (IV) est aisément estérifié dans les mêmes conditions : avec le chlorure de benzyle, il se forme le diester (VII) : la réaction est vive, instantanée et quantitative. Le produit obtenu, recristallisé dans l'isopropanol, est identique à celui préparé à partir de l'ester (V) par action du sulfure de carbone en présence de soude, puis de chlorure de benzyle. Insoluble dans l'eau ou les acides dilués, F 124°5 :



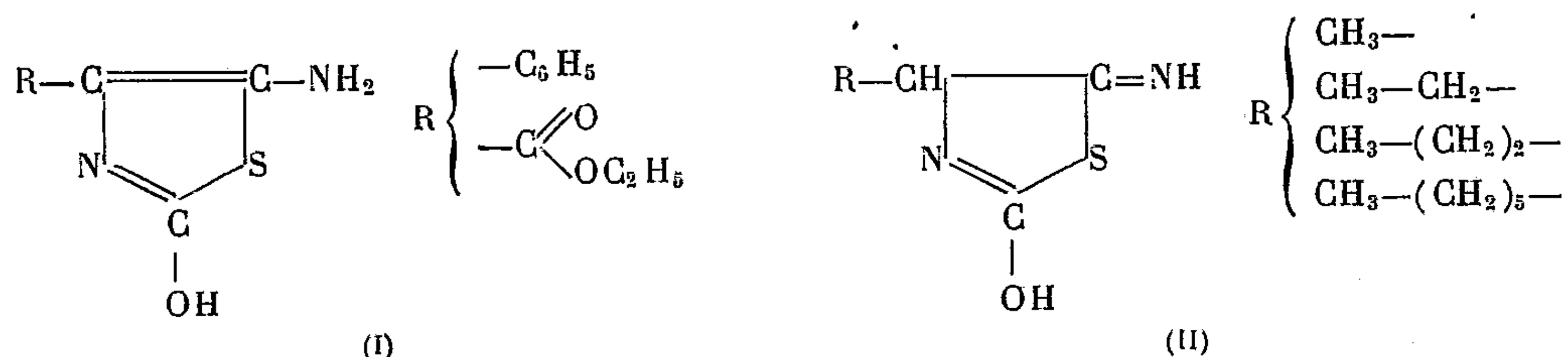
Le même cycle de réactions effectué avec tout autre dérivé halogéné à halogène labile permet de préparer des composés analogues à ceux décrits dans la présente Note.

Il est donc probable que le sel de sodium de la combinaison de la pipérazine et de CS_2 est à l'état monomère : le métal y est remplaçable par des restes alcoylés ou aralcoylés et les réactions observées ainsi que les produits obtenus permettent de lui attribuer la structure d'un pipérazino dithiocarbamate de sodium (II), semblable aux sels de sodium des acides dithiocarbamiques dérivés de diamines.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits de l'action de l'oxysulfure de carbone sur quelques amino-nitriles*. Note de MM. **Jacques Parrod** et **Lam Van Huyen**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les α-aminonitriles de la série aliphatique, purifiés par cristallisation des chlorhydrates dans le nitrométhane, réagissent sur l'oxysulfure de carbone, en donnant des combinaisons que l'on considère provisoirement comme des hydroxy-2 imino-5 thiazolines.

L'oxysulfure de carbone se fixe sur l'amino-2 phényl-2 éthane nitrile ainsi que sur l'amino-2 carboxyéthyl-2 éthane nitrile, en donnant des composés que les auteurs [1] considèrent comme des hydroxy-2 amino-5 thiazols (I).



Nous avons recherché si les aminonitriles de formule générale


$$R—CHNH_2—CN,$$

où R est simplement un alcoyle, seraient susceptibles de réagir de la même façon, alors que ce n'est pas le cas pour l'amino-2 éthane nitrile (R=H).

Les aminonitriles expérimentés sont l'amino-2 propane nitrile ($R=CH_3—$), l'amino-2 butane nitrile ($R=CH_3—CH_2—$), l'amino-2 pentane nitrile ($R=CH_3—CH_2—CH_2—$) et l'amino-2 octane nitrile [$R=CH_3—(CH_2)_5—$].

Le premier de ces corps a été étudié par M. Delépine [2], et le second préparé à l'état de chlorhydrate, sans doute impur, par N. Zelinsky et G. Stadnikoff [3]. Nous avons obtenu tous ces composés, en appliquant la méthode indiquée par Dubsky [4] pour l'amino-2 propane nitrile, à partir d'un aldéhyde, de cyanure de sodium et de chlorure d'ammonium. Il est possible, sauf dans le cas de l'amino-2 propane nitrile, de distiller les bases, sans décomposition, sous un vide de 1 à 2 mm de mercure; cependant, le meilleur procédé de purification consiste à faire cristalliser les chlorhydrates plusieurs fois dans le nitrométhane.

Les chlorhydrates d'amino-2 butane nitrile ($C_4H_9N_2Cl$), F 127°; d'amino-2 pentane nitrile ($C_5H_{11}N_2Cl$), F 130°; d'amino-2 octane nitrile ($C_8H_{17}N_2Cl$), F 192°, se présentent sous forme d'aiguilles incolores, solubles à froid dans l'eau, l'alcool éthylique, la pyridine, le dioxanne, solubles à l'ébullition dans les alcools supérieurs et le nitro-méthane.

Un courant lent d'oxysulfure de carbone, barbotant quelques heures dans une solution méthylique de l'un des chlorhydrates précédents, additionnée préalablement de la quantité calculée de la solution méthylique de soude, provoque la formation d'un précipité jaune que l'on essore, fait cristalliser et

(1) A. H. Cook, Sir Ian Heilbronn et G. D. Hunter, *J. Chem. Soc.* (London), 1949, p. 1443-1448.

(2) *Bull. Soc. Ch.*, 3, 29, 1908, p. 1183.

(3) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 41, 1908, p. 2062.

(4) *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 49, 1916, p. 1048.

purifie en dissolvant dans le minimum de pyridine (25 parties) et en ajoutant ensuite 10 vol d'eau. En accord avec l'analyse élémentaire, nous attribuerons, au moins provisoirement, à ces corps la formule générale (II).

Ce seraient donc respectivement :

l'hydroxy-2 méthyl-4 imino-5 thiazoline ($C_4H_6ON_2S$), F > 420°;

l'hydroxy-2 éthyl-4 imino-5 thiazoline ($C_5H_8ON_2S$), F 270°;

l'hydroxy-2 propyl-4 imino-5 thiazoline ($C_6H_{10}ON_2S$), F 226°;

l'hydroxy-2 hexyl-4 imino-5 thiazoline ($C_9H_{16}ON_2S$), F 204°.

Ils forment des aiguilles jaunes insolubles dans l'eau et la plupart des solvants organiques, sauf les amines, comme la pyridine et la méthyl-morpholine. Elles se dissolvent encore en jaune brun dans les solutions étendues de soude et d'ammoniaque, et précipitent à nouveau par acidification.

Dans le cas de l'hydroxy-2 éthyl-4 imino-5 thiazoline, on isole facilement un sel de sodium, cristallisé en aiguilles incolores avec quatre molécules d'eau, ($C_5H_7ON_2SNa + 4H_2O$), qui ne partent pas par chauffage à 100°. Ce composé, F 305°, est soluble dans l'eau en jaune (pH 9); un courant de CO_2 précipite le corps initial. Il se dissout également dans l'alcool méthylique à froid et dans l'acool éthylique à l'ébullition (recristallisation), mais il est insoluble dans les autres solvants usuels.

Les hydroxy-2 alcoyl-4 imino-5 thiazolines ne donnent pas les réactions des amines indiquées par A. H. Cook et coll. pour leurs produits. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique, en milieu alcoolique, ne se fixe pas; le glyoxal en milieu alcoolique ne donne aucune coloration; la benzaldéhyde ne réagit pas.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité des liaisons éthyléniques conjuguées vis-à-vis de l'hydrogène, au cours de l'hydrogénation catalytique des lipides.* Note de M. **Georges N. Catravas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans deux Notes précédentes [1], [2], nous avons démontré que :

1° La teneur en soufre des catalyseurs fixés sur des terres de Diatomées joue un rôle important pour leur activité hydrogénante;

2° Le soufre ajouté au nickel catalytique intensifie l'isomérisation, en positions conjuguées, des radicaux polyéthénoïques au cours de l'hydrogénation partielle des huiles.

Dans l'étude actuelle, nous avons cherché à dissocier les deux phénomènes concomitants d'isomérisation et d'hydrogénation catalytique en répétant les essais déjà effectués, toutes conditions étant maintenues identiques, mais en opérant dans une atmosphère d'anhydride carbonique.

Nous avons utilisé, comme catalyseur, 0,2 % de nickel sur du kieselguhr,

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 617.

[2] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 716.

auquel nous avons ajouté, avant sa réduction, 1 % de soufre ([2]). La marche du phénomène a été suivie grâce à des prélèvements opérés après 5, 10, 20, 30, 50 et 110 mn, et les spectres d'absorption ultraviolets des différentes fractions ont été tracés. Ils sont montrés dans la figure 1.

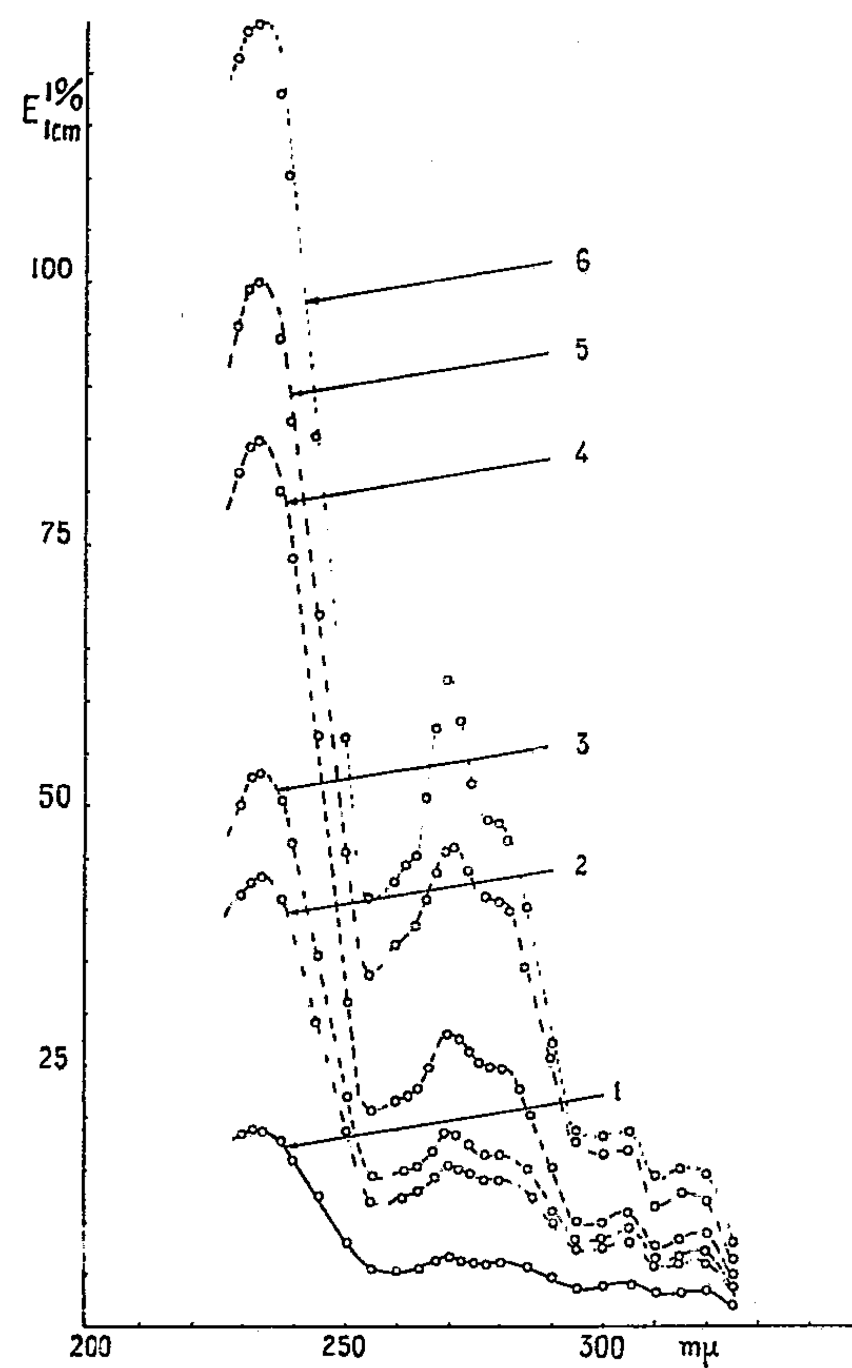


Fig. 1.

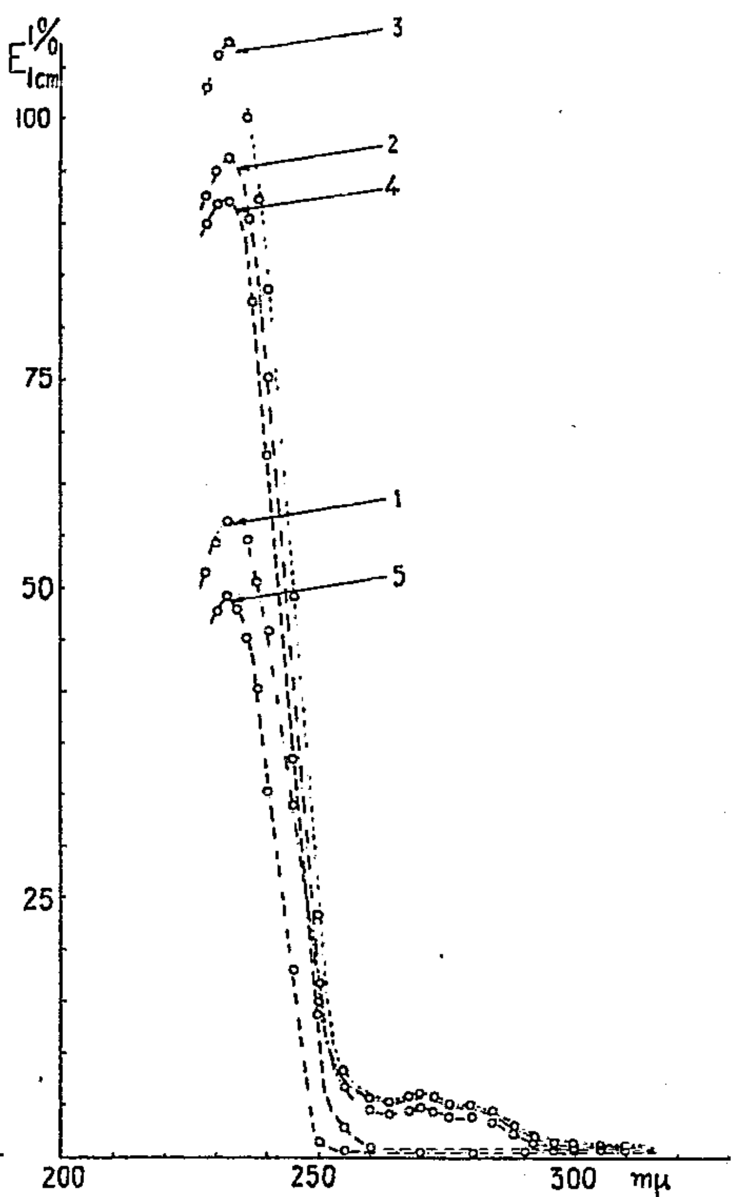


Fig. 2.

L'examen des bandes d'absorption a permis d'établir le tableau ci-dessous qui rend compte des proportions des diènes, triènes et tétraènes formés :

N^{os}.	Durée.	Diène (%).	Triène (%).	Tétraène (%).	Total (%).
1....................	5	1,6	0,3	0,2	2,1
2....................	10	3,7	0,8	0,4	4,9
3....................	20	4,6	1,0	0,4	6,0
4....................	30	7,3	1,5	0,5	9,3
5....................	50	8,8	2,5	0,8	12,1
6....................	110	10,8	3,4	0,9	15,1

L'examen de ce tableau montre que les quantités totales de composés conjugués atteignent au bout de 30 mn 9,3 %, ce qui est un résultat

pratiquement identique à 9,8 %, nombre que l'on obtient si l'on opère en présence d'hydrogène pendant la même durée [([2]) : tableau II]; mais les courbes représentant l'absorption de la lumière ultraviolette en fonction de la longueur d'onde, sont très différentes. En l'absence d'hydrogène, on constate la formation de triènes (1,5 %) et même de tétraènes (0,5 %) tandis que, si l'on opère en atmosphère d'hydrogène (*fig.* 2), les triènes sont en proportion très faible et les tétraènes ne sont pas décelables.

Cette absence caractéristique des polyènes conjugués peut s'expliquer si l'on admet que les triènes et les tétraènes formés au cours de l'hydrogénation catalytique, fixent l'hydrogène plus rapidement que les diènes qui apparaissent au cours de la même opération; de ce fait, la quantité totale de diènes formés est augmentée, comme on peut le voir sur les deux graphiques (courbe 4, *fig.* 1 et courbe 3, *fig.* 2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Spectres d'absorption de la benzoquinazoline linéaire et de quelques dérivés monosubstitués.* Note (*) de M. **Maurice Legrand**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Spectres comparés de la benzo [6.7] quinazoline et des α et β azanthracènes. Spectres de quelques dérivés monosubstitués de la benzo [6.7] quinazoline.

Nous avons montré précédemment ([1]) que, du point de vue chimique, les benzo [6.7] quinazolines, ou diaza-1.3 anthracènes, n'ont pas gardé à un degré aussi marqué que les α et β-azanthracènes, les propriétés anthracéniques, particulièrement en ce qui concerne les photoréactions. Mais, d'un autre côté, ces corps n'ont pas conservé non plus toutes les propriétés des quinazolines. Ces faits semblent indiquer, dans ces hétérocycles diazotés, des répartitions électroniques de types différents de ceux de l'anthracène et aussi de ceux de la quinazoline. Afin de préciser ces différences, nous avons entrepris l'étude spectrale, en lumière ultraviolette et visible, de la benzo [6.7] quinazoline et de quelques-uns de ses dérivés.

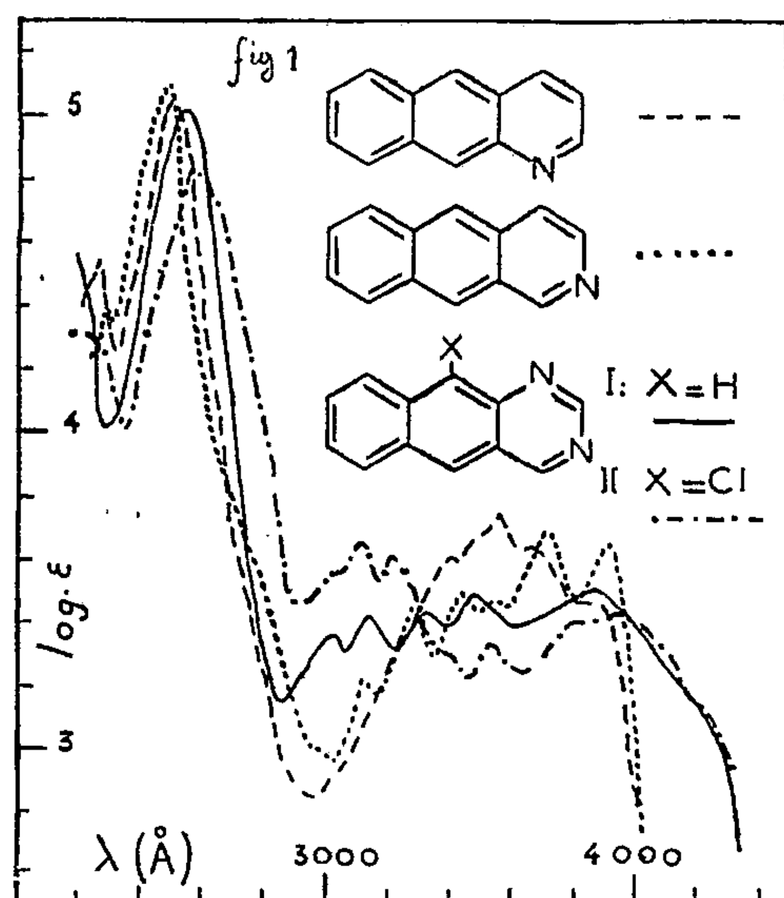
Le corps fondamental, I, absorbe la lumière à peu près dans les mêmes régions que les α et β-azanthracènes, mais son spectre se caractérise par un étalement assez prononcé vers les grandes longueurs d'onde. Quant aux chloro-9, II, et chloro-4, III, benzo [6.7] quinazolines, elles ont un spectre peu modifié par rapport à celui du produit non substitué, I, (*fig.* 1 et 2).

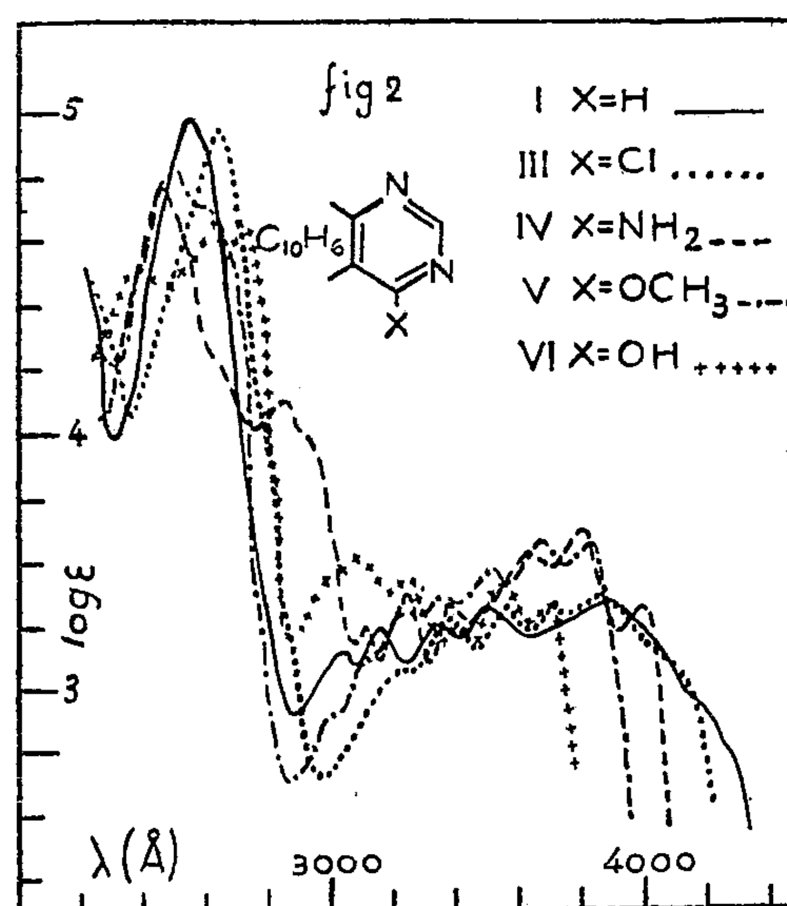
Nous avons également étudié, du point de vue spectral, les benzo [6.7]

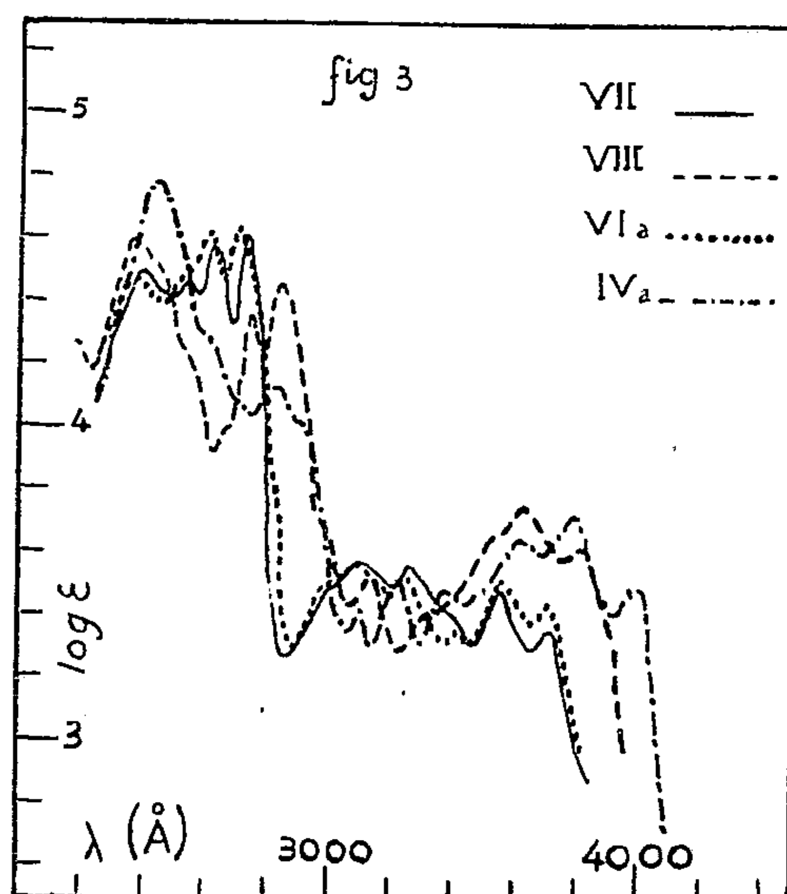
(*) Séance du 16 février 1953.

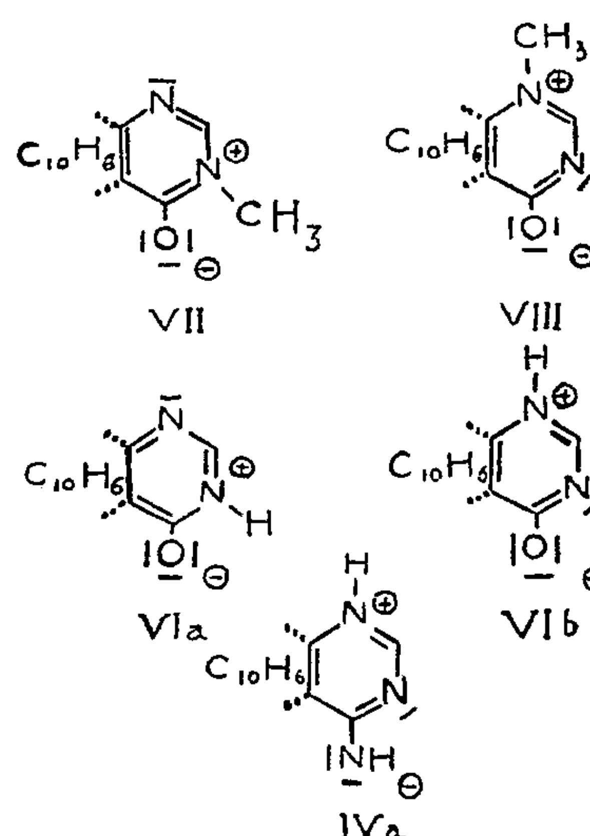
([1]) A. Étienne et M. Legrand, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 220; 231, 1950, p. 232 et 1318; 232, 1951, p. 1223.

quinazolines portant en 4 une fonction amine IV, un méthoxyle, V, ou un hydroxyle, VI, ainsi que la N (3)-méthylcéto-4 dihydro-3.4 benzo [6.7] quinazoline, et son isomère N (1)-méthylé, corps auxquels nous avons attribué les formules bétaïniques VII et VIII en raison de leurs propriétés









photochimiques. Chacun de ces composés possède un spectre d'absorption (*fig.* 2 et 3) qui diffère de celui du produit fondamental par l'absence de la large bande vers le visible et par un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption situé vers les grandes longueurs d'onde, variable avec les substituants. Ces phénomènes ne se retrouvent pas dans le cas

des benzologues inférieurs si l'on s'en rapporte aux spectres de ces produits trouvés dans les publications de différents auteurs [*voir* entre autres ([2]) et ([3]). Il faut donc supposer que dans les benzo [6.7] quinazolines, substituées en 4, nommées précédemment, la répartition électronique n'est pas tout à fait du même type que dans les benzologues inférieurs. Sans l'aide des spectres, nous avions admis qu'il en était bien ainsi pour les produits N-méthylés dérivant de l'hydroxy-4 benzo [6.7] quinazoline, VII et VIII, puisque nous avions donné à ces corps des formules bétaïniques, alors que les composés quinazoliniques correspondants, se trouvent sous la forme cétodihydro ([3]). En ce qui concerne le composé hydroxylé en 4, les propriétés chimiques de ce corps ne nous avaient pas permis de dire laquelle des trois formes tautomères VI, VI*a*, VI*b*, avait le plus d'importance; mais la grande analogie existant entre le spectre du dérivé VII et celui de l'hydroxy-4 benzo [6.7] quinazoline semble indiquer que cette dernière est essentiellement sous la forme VI*a* (*fig.* 3). La ressemblance entre le spectre du dérivé VIII et celui de l'amino-4 benzoquinazoline est moins marquée (*fig.* 3), mais, néanmoins, on peut admettre que ce dérivé aminé existe en prépondérance sous la forme IV*a*. Ceci indique que chez les benzoquinazolines substituées en 4 par un —OH ou un —NH_2, l'énergie nécessaire pour passer aux formes bétaïniques est compensée par la stabilisation amenée par la résonance de type anthracénique alors permise. Cependant, cette sorte de salification interne n'est pas sans troubler la répartition électronique de la molécule, ce qui se traduit, dans le spectre de ces produits, par la disparition de la bande étalée vers le visible et le déplacement hypsochrome des premières bandes. Signalons que des effets analogues se rencontrent lors de la salification de l'amino-2 anthracène, corps qui a un spectre voisin de celui de la benzoquinazoline ([4]); ceci donne lieu de penser que la distribution électronique dans ce dernier corps correspond plutôt à celle d'un aminoanthracène qu'à celle d'un anthracène

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de carbones non saturés sur la basicité des amines.* Note (*) de Mlle **Gisèle Vexlearschi** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Louis Hackspill.

Une étude systématique de cette influence montre que la différence entre la basicité des amines aromatiques juxtanucléaires et celle des amines aliphatiques n'est due qu'en partie (environ 50 %) à la conjugaison de l'azote avec le cycle. Les dérivés

([2]) R. C. Elderfield, T. A. Williamson, W. J. Gensler et C. B. Kremer, *J. Org. Chem.*, 12, 1947, p. 405.
([3]) J. M. Hearn, R. A. Morton et J. C. E. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3318.
([4]) R. N. Jones, *Rev.*, 41, 1947, p. 353.

(*) Séance du 23 février 1953.

de la benzylamine et de la β-phényléthylamine, méthylés en α par rapport au groupement ionisable, sont nettement plus basiques que les amines non méthylées correspondantes.

On admet généralement avec Pauling (¹) que la faible basicité des amines aromatiques par rapport aux amines aliphatiques est due à la conjugaison de l'azote avec le cycle. Nous avons pensé, comme d'autres auteurs (²), (³), (⁴), que des effets électrostatiques sont également pour une part responsables de cette différence.

En effet, la benzylamine est beaucoup moins basique qu'une amine aliphatique primaire saturée : pK_H 9,34 à 25° (⁵), au lieu de la valeur moyenne 10,6. Si nous considérons la série des alcoylamines phénylées au bout d'une chaîne normale, nous constatons que le pK_H augmente régulièrement avec la distance entre le noyau et l'azote, évaluée le long de la chaîne. Si n est le nombre de liaisons C—C ou C—N (et non le nombre de CH_2), on a la relation empirique

$$pK_H = 11,1 - \frac{3,5}{n}$$

d'un type comparable à celui des relations proposées par Mac Innes (⁶) et vérifiées par divers auteurs (⁷).

		Valeur.	
n.	Amine.	expérimentale.	calculée.
1	Aniline	4,58	7,6
2	Benzylamine	9,34	9,34
3	β-Phényléthylamine	9,83 (⁵)	9,93
4	γ-Phénylpropylamine	10,20 (⁵)	10,22
5	δ-Phénylbutylamine	10,40 (⁵)	10,40
6	ε-Phénylamylamine	10,49 (⁵)	10,52
∞	—	—	11,1

Comme on peut le voir, les valeurs ainsi calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Pour les amines aliphatiques à chaîne très longue, on trouve en effet des pK_H de l'ordre de 11 (par exemple n-octylamine 11,05).

Par extrapolation à $n = 1$, on obtient pour l'aniline la valeur 7,6 : la conjugaison avec le cycle entraîne donc une diminution supplémentaire de basicité,

(¹) L. Pauling, *La nature de la liaison chimique*. Trad. fr. Presses Universitaires. Paris, 1949.

(²) G. W. Wheland, *The theory of resonance*. Wiley, New York, 1944, p. 179.

(³) G. E. K. Branch et M. Calvin, *The theory of organic chemistry*, 1941, p. 245.

(⁴) B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 71, 1952, p. 1159-1178.

(⁵) Carothers, Bickford et Hurwitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 2908.

(⁶) *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2587-2595.

(⁷) J. T. Edsall et M. H. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2337-2353 ; P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 5, 1938, p. 871-888.

très voisine de trois unités. Cette conclusion concorde bien avec nos recherches antérieures sur l'inhibition de conjugaison par encombrement stérique : pK_H 7,00 environ à 25° pour la N-*t*-butylaniline et environ 7,35 à 25° pour la N-méthyl N-*t*-butylaniline ([8]). Même pour cette base tertiaire qui ne fournit pas de dérivé nitrosé, ce qui indique l'absence d'une grande densité électronique en *para*, il est vraisemblable que subsiste une faible conjugaison, et l'effet Brown ([9]) peut également agir dans le sens d'une diminution de basicité par rapport aux amines primaires. Dans cet ordre d'idées, l'exemple de la benzoquinuclidine tout récemment étudiée par Wepster ([4]) est particulièrement intéressant : 7,79 à 25°. Cette basicité, qui dépasse même la valeur prévue, ne s'explique pas seulement par une absence totale de conjugaison (démontrée par Wepster) : il faut également tenir compte du fait que nous n'avons pas ici une amine primaire, mais une amine tertiaire qui ne présente pas d'effet Brown et où la contrainte stérique due à la rigidité du noyau benzénique tend au contraire à resserrer les valences de l'azote.

Nos résultats sont bien dus à la nature aromatique des amines considérées et non à leur configuration stérique proprement dite, comme le prouvent les valeurs trouvées pour des bases saturées analogues, valeurs tout à fait voisines de celles des amines secondaires saturées non cycliques : celles-ci ont un pK_H moyen de 11 et l'on trouve, pour la N-*t*-butylcyclohexylamine, 11,18 à 20° (soit 11,07 à 25°) et pour la N-*t*-amylcyclohexylamine, 11,08 à 20° (soit 10,97 à 25°); il en est de même pour l'hexahydrobenzylamine (10,58 à 20°, ou environ 10,47 à 25°) que l'on peut comparer par exemple à l'isobutylamine (10,42 à 25°).

L'étude d'amines éthyléniques ou acétyléniques montre que l'abaissement de basicité est bien caractéristique de la proximité du carbone non saturé : allylamine 9,53 au lieu de 10,6; diallylamine 9,42 à 20° (soit 9,32 à 25°) au lieu de 11; propargylamine 8,15, dipropargylamine 6,10, tripropargylamine 3,09 ([10]).

Il était d'autre part, intéressant d'étudier l'effet de la fixation de groupements méthyle sur le carbone voisin de l'azote. Contrairement à ce que l'on aurait pu déduire d'un raisonnement électrostatique simple, la basicité augmente très nettement : α-méthylbenzylamine 9,63 à 17°, soit 9,47 à 25° ([11]) α,α-diméthylbenzylamine, 10,38 à 20°, ou 10,28 à 25°. On observe le même effet, quoique moins accentué, sur la β-phényléthylamine : α-méthyl β-phényléthylamine 10,02 à 20°, soit 9,91 à 25° ([11]) ; α,α-diméthyl β-phényléthylamine

---

([8]) G. Vexlearschi et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1152.

([9]) *Science*, 103, 1946, p. 385-387.

([10]) J. Chauvelier et M. Gaudemar, Communication à la Société chimique de France, le 22 décembre 1950.

([11]) F. Kieffer et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2302.

10,15 à 20° soit 10,04 à 25°. Ces substituants exercent donc une sorte d'effet d'écran, alors qu'une ramification en α agit très peu sur la basicité des amines purement aliphatiques. On peut espérer que l'étude systématique de ce phénomène permettra d'éclaircir le mécanisme de l'influence acidifiante des carbones non saturés indirectement liés à une fonction amine.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Facies de cristaux, influence du degré de sursaturation des eaux-mères et des impuretés.* Note (*) de M. **Raymond Kern** et Mlle **Marguerite Tillmann**, présentée par M. Charles Mauguin.

Une étude de la cristallisation des halogénures alcalins en milieu ionisant pur a montré que le facies des cristaux dépendait du degré de sursaturation de la solution (1).

Dans cette Note, nous indiquerons les résultats obtenus lorsque les eaux-mères contiennent une impureté. Nous avons utilisé des halogénures alcalins du type NaCl en solution aqueuse en présence de compagnons de cristallisation étudiés par Royer (2) et Bunn (3). L'étude a porté sur le changement de facies (100) → (111) que nous avons constaté en milieu pur. Or, les impuretés en question sont celles qui provoquent ce même changement de facies. Nous étudierons donc la part qui revient à la sursaturation de la solution et celle due à l'impureté.

La méthode d'étude est analogue à celle utilisée précédemment. On détermine l'indice de réfraction de la solution lors du changement de facies. Le rapport sel-impureté de cette solution est connu. Une étude préalable de l'indice de réfraction en fonction de la concentration du sel et de l'impureté permet alors de déterminer la sursaturation de la solution ainsi que la concentration réelle de l'impureté au début de la cristallisation.

Nous avons constaté les faits suivants :

1° Pour un degré de sursaturation suffisamment faible, malgré la présence d'impureté en quantité quelconque, il ne se produit aucun changement de facies.

2° Pour un sel donné et une teneur en impureté définie, il existe un degré de sursaturation au delà duquel le changement de facies se manifeste.

3° La courbe de sursaturation de la solution en fonction de la teneur en impureté, délimite deux régions : les points figuratifs se trouvant au-dessous de la courbe correspondent à la forme (100); les points situés au-dessus de la courbe à la forme (111).

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) R. Kern, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 830.

(2) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 185, 585, 949 et 1869.

(3) *Proc. Roy. Soc. London*, A, 141, 1933, p. 567-593.

4° Les changements de facies se produisent toujours à une sursaturation plus faible qu'en milieu pur.

Les graphiques ci-dessous montrent que pour chaque couple sel-impureté, il existe une courbe spécifique de changement de facies. Nous avons porté

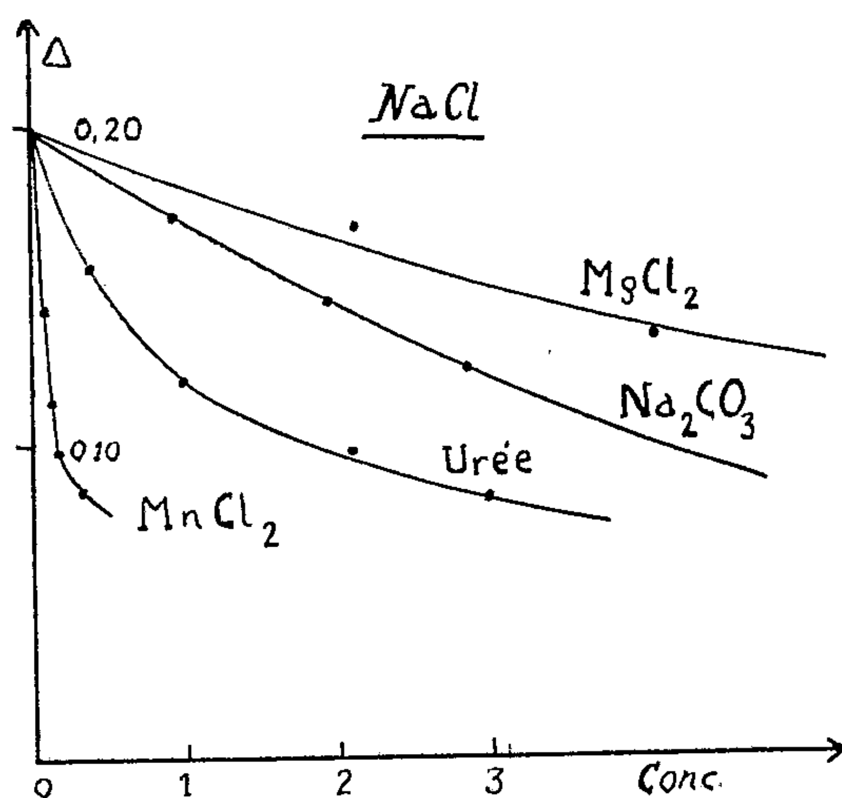


Fig. 1.

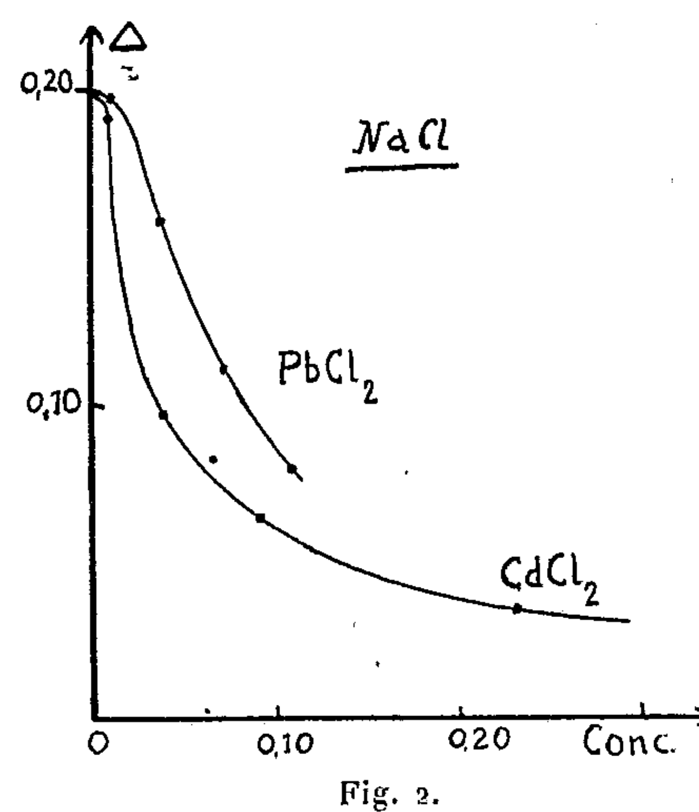


Fig. 2.

en ordonnées la sursaturation, différence entre la concentration correspondant au changement de facies et la concentration de saturation exprimée en moles de sel pour 100 moles d'eau; en abscisses la concen-

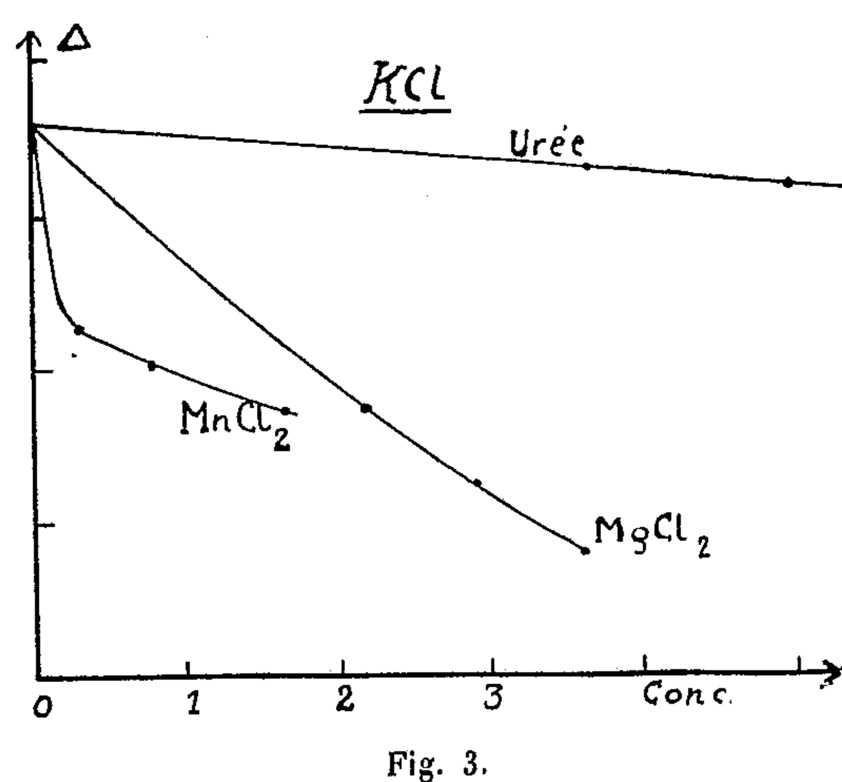


Fig. 3.

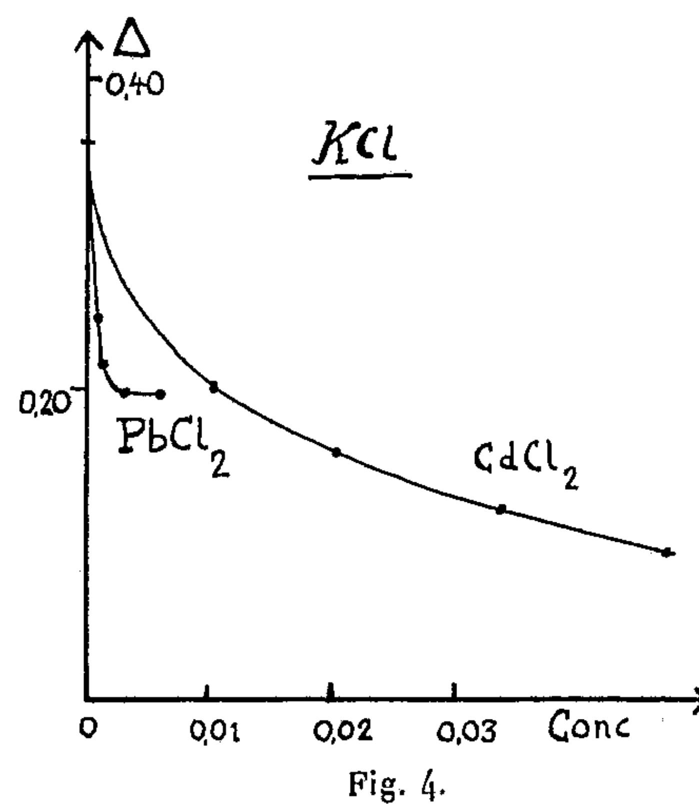


Fig. 4.

tration en impureté exprimée dans la même unité. Les graphiques 1 et 2 sont relatifs à NaCl en présence de $MgCl_2$, Na_2CO_3, urée, $MnCl_2$, $PbCl_3$, $CdCl_2$, les graphiques 3 et 4 relatifs à KCl en présence de ces mêmes impuretés à l'exception de Na_2CO_3.

Les résultats précédents montrent que le facies des cristaux étudiés dépend toujours de la sursaturation de la solution malgré la présence d'impuretés.

La présence du compagnon de cristallisation abaisse la sursaturation limite à laquelle se produit le changement de facies. Cette diminution est d'autant plus prononcée :

1° que la concentration de la solution en impureté est plus grande et

2° qu'il peut exister des relations épitaxiques ([2]), ([3]) plus intimes entre la face (111) de l'halogénure alcalin et un plan réticulaire dense de l'impureté.

Ceci nous conduit à envisager le phénomène de changement de facies comme résultant de la superposition de deux mécanismes : l'un est analogue à celui envisagé dans le cas de solutions pures (désolvatation des faces), l'autre sans doute faisant intervenir l'adsorption sélective de l'impureté. Nous essayerons de préciser ultérieurement ce deuxième mécanisme.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les paramètres cristallins du rutile et de l'anatase.* Note (*) de MM. **Charles Legrand** et **José Delville**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a déterminé avec une précision moyenne de 5.10^{-4} les paramètres de la maille du rutile et de l'anatase. On en a déduit les paramètres *u* égaux respectivement à 0,302 pour le rutile et 0,204 pour l'anatase; les distances Ti—O et O—O sont données avec l'hypothèse d'une exacte coordination des atomes oxygène autour des atomes de titane.

Les oxydes de titane ont été très étudiés et leur structure est parfaitement connue. Il peut donc sembler superflu de s'attacher de nouveau à la détermination de leurs paramètres cristallins. Cependant, les résultats antérieurs montrent des divergences de quelque importance qui influent sur la connaissance des distances interatomiques. Le tableau I résume quelques-uns de ces résultats.

Tableau I.

	Rutile.				Anatase.			
		a.	*c.*	*u.*		*a.*	*c.*	*u.*
1916......	Vegard	4,529	2,926	0,310	Vegard	3,738	9,389	0,208
1924......	Greenwood	4,589	2,926	0,300	–	–	–	–
1925......	Vegard	4,659	2,996	0,302	Vegard	3,805	9,56	0,208
1926......	Huggins	4,589	2,956	0,30	Huggins	3,788	9,519	0,20
1927......	Tokody	4,501	2,899	0,33	–	–	–	–
1939......	Ehrlich	4,592	2,960	–	–	–	–	–
1942......	–	–	–	–	Schossberger	3,784	9,505	–

(*) Séance du 16 février 1953.

Aussi, nous sommes nous proposés d'évaluer avec précision la maille des deux formes quadratiques de TiO_2 qui ont été obtenues par le traitement chimique convenable de minerai d'illménite. Nous avons utilisé les diagrammes Debye-Scherrer obtenus par réflexion avec une chambre à diffraction déjà décrite par l'un de nous (1). La mise en place de l'échantillon comporte une précision qui correspond à celle de la définition de la surface plane qui le limite, soit 0,02 mm; le profil des raies montre que la correction d'absorption n'influe pas sur leur position; par contre, il faut tenir compte de la rétraction du film.

Les diagrammes étaient effectués sous différents angles α de façon à toujours opérer sur des raies très fines dans toutes les régions du diagramme. Le paramètre a a été déterminé au moyen de 30 raies pour le rutile et 22 pour l'anatase; pour estimer le paramètre c, nous avons utilisé des couples de raies (hkl), $(h'k'l')$ telles que $h^2 + k^2 = h'^2 + k'^2$.

Dans ce cas $c = [(l^2 - l'^2)(d^2 d'^2)/(d'^2 - d^2)]^{1/2}$, où d et d' sont les distances réticulaires correspondantes. Le tableau II résume nos résultats.

TABLEAU II.

	Rutile.		Anatase.	
Angle α.	a (Å).	c (Å).	a (Å).	c (Å).
29° 46'.........	$4,583_7 \pm 0,004$	$2,953 \pm 0,001$	$3,778 \pm 0,004$	$9,502 \pm 0,006$
59° 58'.........	$4,584 \pm 0,002$	$2,952 \pm 0,001$	$3,775 \pm 0,003$	$9,497 \pm 0,004$
90°............	$4,584 \pm 0,002$	–	$3,776 \pm 0,002$	$9,500 \pm 0,004$

Compte tenu du nombre de déterminations pour chacun des domaines angulaires explorés, les résultats définitifs sont les suivants :

Rutile :

$$a = 4,584 \text{ Å} \pm 0,002, \qquad c = 2,953 \text{ Å} \pm 0,001, \qquad \alpha = \frac{c}{a} = 0,644_2 \pm 0,0005;$$

Anatase :

$$a = 3,777 \text{ Å} \pm 0,003, \qquad c = 9,501 \text{ Å} \pm 0,004, \qquad \alpha = \frac{c}{a} = 2,515 \pm 0,003.$$

Le paramètre u qui détermine la position des atomes oxygène varie selon les auteurs :

pour le rutile entre 0,300 et 0,310;

pour l'anatase entre 0,200 et 0,210.

Si les atomes d'oxygène sont tous à la même distance des atomes de titane, les relations

(1) $$u = \frac{1}{8}(\alpha^2 + 2) \quad \text{pour le rutile,}$$

(2) $$u = \frac{1}{8} + \frac{1}{2\alpha^2} \quad \text{» l'anatase,}$$

(1) CH. LEGRAND, *Bull. Soc. fr. Min. et Crist.*, 74, 1951, p. 20.

permettent de calculer u, ce qui donne

$u = 0{,}302$ pour le rutile, $u = 0{,}204$ pour l'anatase.

On peut alors déduire les distances Ti—O et O—O rassemblées dans le tableau III.

TABLEAU III.

	Rutile.	Anatase.
Distance Ti—O (Å)	$1{,}95_7$	$1{,}93_7$
Distance O—O (Å)	2,54	2,41
	2,77	3,03
	2,95	3,87

Le paramètre u trouvé pour le rutile est en bon accord avec la valeur 0,303 trouvée par Lennard Jones et Dent ([2]) qui, en tenant compte des forces répulsives avaient perfectionné la méthode de calcul de Bollnow ([3]) et mis en évidence un minimum de l'énergie du réseau pour cette valeur.

GÉOLOGIE. — *La lagune de Tunis considérée comme un milieu de sédimentation à la fois marin et continental.* Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Paul Fallot.

La région de Tunis est palustre; à l'intérieur, la Sebkra Sedjoumi rassemble des eaux continentales; vers le littoral, la lagune de Tunis, d'un mètre de profondeur sur 50 km², reste en communication restreinte avec la mer. L'auteur étudie les sédiments de la lagune déposés dans un milieu marin alcalin et réducteur. L'observation des eaux continentales lui permet de montrer que leurs venues ajoutent des sels solubles et des oxydes.

Les analyses chimiques des vases de la lagune de Tunis décèlent une précipitation calcaire : sur le poids total à 900°, l'on relève jusqu'à 33 % de CaO correspondant au CO_3Ca contenu. Le lieu est peu propice à l'établissement d'une faune malacologique et le calcium d'origine biologique est rare, mais en revanche des prélèvements d'eau poursuivis en toute saison indiquent que l'évaporation sous le climat tunisien concentre la solution carbonatée jusqu'à dépasser le degré de solubilité compatible avec le pH, qui atteint 8. La dolomie se forme en proportion plus faible.

La lagune est encombrée de matières organiques par suite de la prolifération des algues, également parce qu'elle reçoit les égouts de la ville de Tunis. Les activités biologiques qui en résultent appauvrissent le milieu en oxygène; dans certains cas, il peut devenir anaérobie; il est toujours au moins fortement réducteur. Il s'y forme des sulfures, les études pour-

([2]) *Phil. Mag.*, 3, 7e série, 1927, p. 1204.

([3]) *Z. Phys.*, 33, 1925, p. 741.

suivies en laboratoire, sous la direction de M. Rivière, ont montré que ceux-ci étaient encore inséparables des molécules organiques et toujours étroitement associés au fer; à un stade ultérieur, le matériel organique se détruit, on retrouve les hydrates de sulfures de fer de Twenhofel [1]. La diagénèse de la pyrite serait difficile à observer, si lors des sondages effectués sur les berges en 1940 par le Syndicat d'Études et de Recherches Pétrolifères en Tunisie (S. E. R. E. P. T.), on n'en avait signalé une grande abondance dans les vases consolidées du substratum.

Mais la lagune ne saurait être isolée du domaine continental qui l'encadre, caractérisé en particulier par des dépôts d'évaporation répartis en auréoles, dont la distribution est régie par l'inégale solubilité des sels. Ces dépôts accompagnent les eaux souterraines qui confluent vers les basses terres où elles s'évaporent, ne trouvant plus d'écoulement. Dans cette région de Tunis, des centaines d'analyses, effectuées dans les nombreux puits, détaillent la progression du phénomène, et un réseau de sondages de grande densité a permis d'en confronter les étapes avec la lithologie. Le CO_3Ca précipite en amont, où s'observent des croûtes en formation. Plus en aval les eaux débarrassées de leurs carbonates se saturent en sulfates et les carottes extraites sont remplies de cristallisations de gypse. L'ombilic est recouvert de NaCl.

Les sondages de prospection hydraulique ont donné lieu à des prélèvements d'eau successifs, jusqu'à 500 m de profondeur. Les plus faibles salures, inférieures au gramme en amont, se trouvent à 300 ou 400 m; la progression est régulière vers la surface. En aval, où l'augmentation des concentrations entraîne les précipitations, les zones d'inégales répartitions des sels s'étagent sur l'axe vertical et, parallèlement aux salures des eaux, convergent dans les trois dimensions vers l'ombilic.

A Sedjoumi, c'est une grande sebkra qui occupe l'ombilic. Vers le rivage, la lagune submerge les parties basses et l'apport de la mer ainsi que l'épaisseur de la lame d'eau permettent une précipitation calcaire; mais elle se trouve entourée, comme une sebkra, par les auréoles définies précédemment. L'eau y est d'ailleurs concentrée à plus de 40 g/l et ajoute à la salure des terres par diffusion.

Les sondages du rivage ont permis de voir que les eaux terrestres poursuivent leur cheminement à travers les vases d'origine marine, en modifiant le milieu marin primitif. Elles y déterminent des cristallisations de gypse et introduisent en même temps de l'oxygène dissous, qui transforme le caractère réducteur observé en surface; les matières organiques sont attaquées par oxydation et les sondages s'accompagnent d'un dégagement de CO_2; il y a également péroxydation du fer des vases avec appa-

(1) *Principles of sedimentation*, New-York, 1939.

rition de couleurs bariolées de rouge. Les vases mélangées aux sables atteignent en bordure une puissance de 30 om; la teinte rouge et le gypse sont apparus dans chaque sondage à la même cote, avec une précision de l'ordre du mètre.

Le milieu marin lagunaire engendre donc des calcaires, de la dolomie, de la pyrite. En dessous se superposent des formations terrigènes et contemporaines : gypse et couches rouges colorées par des oxydes de fer. Conformément aux idées de J. Bourcart et J. Ricour, les sédiments lagunaires apparaissent bien comme le milieu de genèse d'une formation peut-être assez voisine des faciès du Keuper, mais, dans le cas présent, mes observations montrent nettement que la présence des sels solubles et des couches rouges ne peut s'expliquer que par l'influence d'infiltrations d'eaux continentales ([2]).

GÉOLOGIE. — *Métamorphisme, granitisation et volcanisme.* Note de M. **René Perrin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'analogie des compositions chimiques entre les laves et les roches appelées éruptives a largement contribué à l'attribution à celles-ci d'une origine magmatique. La remarque qu'elles sont, en large majorité, de composition acide, tandis que les compositions basiques prédominent dans les laves, a cependant été souvent faite.

Selon les conceptions que j'ai formulées ([1]), la formation des roches éruptives par remplacement dans le solide et leur liaison avec l'orogénèse sont admises par un nombre croissant d'auteurs : ces roches représentent un terme extrême du métamorphisme de terrains préexistants à la suite d'échanges chimiques intenses avec la profondeur : la granitisation comporte, en général, un apport d'alcalins et de silicium et un départ parallèle de ferromagnésiens. P. Misch ([2]), entre autres, écrit : « the majority of large batholiths appears to be of metasomatic origin » et « the birth of granitization is genetically connected with geosynclinal orogeny ».

Une dualité totale d'origine, d'une part des laves, jadis considérées comme émanant d'une couche liquide interne et, d'autre part, des roches éruptives, explique mal l'analogie des compositions. La géophysique tend à montrer que l'écorce est solide jusqu'à de très grandes profondeurs et la conception ancienne du volcanisme devient improbable, sinon inconcevable, en présence de l'émission de laves différentes, soit simultanément par des volcans voisins, soit successivement par un même volcan.

([2]) J. Bourcart et J. Ricour, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1952, p. 37.

([1]) *Annales des Mines*, septembre 1934 et octobre 1935.

([2]) *Amer. J. Sc.*, 247, 1949, p. 673-705.

A la suite de ces constatations sur la lithosphère, une tendance se fait jour, appuyée expérimentalement, qui considère les laves comme issues de la fusion partielle de roches solides, à la suite d'une décompression brusque due à la fissuration des couches externes ([3]). J'avais déjà émis l'hypothèse que les volcans représentaient des magmas « sans racine ».

Le rapprochement de ces faits me conduit à une nouvelle théorie : l'analogie de composition n'est-elle pas due à ce que laves et roches éruptives procèdent d'une même cause, à savoir les échanges chimiques qui se produisent entre les parties relativement externes de l'écorce et la profondeur, les effets de cette cause étant simplement différents ?

J'ai écrit, avec Roubault ([4]), qu'en vertu des principes Le Châtelier, la rigidité des « bâtis », c'est-à-dire des parties externes de l'écorce, s'oppose à des échanges chimiques qui conduiraient à des augmentations de volumes trop importantes; la plus ou moins grande déformabilité de ces bâtis guide la nature et l'importance des réactions. Si celles-ci intéressent jusqu'à des couches relativement superficielles, la possibilité de déformation existe et il y a orogénèse, d'où sa liaison avec métamorphisme et granitisation. Si la zone intéressée est plus profonde, ou le bâti plus rigide, il n'est plus de déformation plastique possible : il ne peut se produire que des réactions sans augmentation de volume, mais l'exothermie de ces réactions ne se dissipant pas en travail mécanique, provoque l'élévation de la température. Dès lors, si un cisaillement survient sous l'effort, entraînant l'ouverture d'une fissure, la décompression entraîne la fusion partielle, accompagnée d'augmentation de volume et il y a éruption.

Celle-ci résorbe l'excédent de volume; la fissure peut se colmater et le cycle recommencer; s'il n'y a pas colmatage, la dissipation de chaleur se fait par l'intermédiaire de la colonne liquide (type hawaïen).

Tentons une esquisse d'ensemble : le moteur des échanges est le déséquilibre chimique entre les couches détritiques siliceuses ou silico-alumineuses en partie et les roches plus profondes, basiques, issues de la croûte primitive. Du fait de l'enfouissement en profondeur, l'élévation de température permet l'amorçage des échanges. Ceux-ci commencent à la base des couches détritiques, qui sont souvent sous forte charge; si la déformation plastique est ainsi impossible, il n'est pas anormal qu'un tel cycle « géochimique » débute par un volcanisme, qui, fait fréquent, précédera l'orogénèse. La nature des laves est fonction de la profondeur atteinte par la cassure; si celle-ci atteint des terrains en voie d' « alcalinisation », elle sera rhyolitique; on peut montrer, en utilisant des considérations émises antérieurement ([4]), que les conditions de non-augmentation de volume

([3]) HATTEN S. YODDER Jr., *J. Geol.*, 60, n° 4, 1952, p. 364-375.
([4]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 19, 1949, p. 3 à 15.

font prévoir que les rhyolites doivent être plus riches en silice que les granites. Si, au contraire, dès le début ou ultérieurement, des couches plus profondes sont atteintes par les fissures, les laves émises sont plus basiques.

Si le foyer des réactions gagne des zones plus superficielles, les déformations deviennent possibles et l'on entre dans le cycle : métamorphisme, granitisation et orogénèse; les échanges chimiques intéressent de grandes épaisseurs et d'immenses volumes, mais nous ne constatons l'effet que sur les couches externes : le métamorphisme visible et la granitisation sont des phénomènes relativement superficiels.

A la fin de l'orogénèse, la rigidité nouvelle des bâtis ne permet plus guère que du volcanisme; les laves s'épanchent par les cassures des zones de moindre résistance : volcanisme succédant à l'orogénèse. L'équilibre chimique n'est jamais complètement réalisé et, à la faveur de cassures de compartiments anciens, un nouveau cycle volcanique peut renaître dans ceux-ci. Dans cette théorie, les phénocristaux vrais des laves seraient les témoins des cristaux initiaux de la roche avant sa fusion partielle, témoins non entièrement résorbés lors de l'éruption : l'hypothèse ancienne de cristallisation en deux temps à partir d'un liquide entièrement fondu est incompatible avec ce que l'on sait des diagrammes de solidification; un tel processus ne peut conduire, par exemple, à l'existence simultanée de phénocristaux de quartz, feldspaths et pyroxènes du premier temps, le deuxième temps comportant à nouveau quartz et feldspath.

Ainsi, métamorphisme, granitisation et volcanisme seraient des effets différents d'une même cause : *les échanges chimiques au sein des parties externes de l'écorce.* Les volcans correspondraient à des foyers d'inflammation profonde, sortes d'abcès venant crever en surface. Mais, quel peut être le moteur de ces échanges chimiques ? Certaines hypothèses ont été émises : dans une seconde Note, j'esquisserai une théorie nouvelle.

GÉOLOGIE. — *L'anomalie tectonique profonde de Carcans* (*Gironde*). Note de M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le territoire des Landes de Gascogne est uniformément recouvert de sédiments quaternaires, masquant les caractéristiques géologiques de cette région dont les complications, en raison du manque d'observations profondes, ont échappé, pendant longtemps aux recherches. Actuellement, grâce à l'examen d'échantillons retirés de forages effectués au cours de ces dernières années, il nous est possible d'apporter peu à peu de nouveaux éléments à la connaissance du sous-sol aquitain. La présente Note a pour objet un de ces éléments, particulier à la région comprise entre l'Océan

Atlantique et la Gironde, aux abords immédiats de la rive orientale de l'étang de Carcans-Hourtin.

Un puits foré à Carcans nous a, en effet, révélé la présence d'Éocène moyen et supérieur auquel sont superposés des sédiments oligocènes recouverts finalement par des terrains plus récents. Cet Éocène est constitué par des dépôts continentaux calcaréo-marneux et sableux, rougeâtres et bigarrés (épaisseur 7,50 m) représentant l'Éocène supérieur; ce dernier surmonte un Éocène moyen formé de calcaires marins jaunâtres (épaisseur traversée, 110 m), renfermant des Nummulites, des Operculines et des Alvéolines, associées à de nombreux petits Foraminifères (*Robulus*, *Pyrgo*, *Dentalina*, etc.) et à des colonies de Bryozoaires Cheilostomes. L'Oligocène est représenté par deux formations différentes : une mollasse à ciment calcaire d'âge Sannoisien, comparable à la mollasse supérieure du Fronsadais (typique dans les environs de Libourne), et, surmontant cette dernière, un calcaire détritique très fossilifère : Foraminifères, Bryozoaires, Mollusques (débris divers), Astéries (osselets), Algues (Lithothamniées), etc. C'est le faciès « calcaire à Astéries » du Stampien.

La limite entre Éocène et Oligocène se situe à une profondeur de 120 m (soit à la cote — 100). Or dans un forage creusé dans la localité voisine du Moutchic (10 km au Sud-Ouest de Carcans), sur la rive septentrionale de l'étang de Lacanau, le Stampien, représenté par un calcaire marin de faciès comparable à celui rencontré sous Carcans, se poursuit jusqu'à 300 m de profondeur (cote — 280 environ). Nous assistons donc, à partir du Moutchic et en direction du Nord-Est, à un relèvement sensible des couches, conjointement à une diminution de puissance de la formation oligocène (elle passe de 220 m au Moutchic, à 60 m environ à Carcans) transgressive sur les dépôts éocènes.

Il résulte de ces observations que le sous-sol de Carcans, recèle un accident en forme de voûte, en quelque sorte complication secondaire du flanc Est de l'anticlinal de Lacanau. Cette anomalie tectonique profonde paraît être en relation avec une prolongation vers l'Ouest de l'anticlinal de Blaye-Listrac. Ce dernier se poursuivrait ainsi, en direction de l'Océan Atlantique, en dessinant sous les formations récentes, une courbe à grand rayon, jusqu'à fusionner avec l'anticlinal de Lacanau, dans les environs de Carcans.

Ce village des Landes médocaines et ses alentours marqueraient alors l'emplacement d'une sorte de croisée de directions tectoniques profondes : d'une part, le pli de Lacanau, d'autre part, celui de Blaye-Listrac, dont les actions surajoutées auraient provoqué la remontée considérable des sédiments tant oligocènes qu'éocènes observée dans le forage.

GLACIOLOGIE. — *L'origine des pénitents de neige.*
Note de M. **Louis Lliboutry**, présentée par M. Maurice Gignoux.

Mécanisme de la formation des pénitents, où la sublimation joue le principal rôle. Observation de petits pénitents temporaires au cours de l'hiver (micropénitents).

Les pénitents ont été attribués au vent (Darwin, 1835), à des cassures lors du déplacement de la neige sur les éboulis (Brackebusch, 1893), à l'action du soleil sur la neige d'avalanche (Conway, 1902), à la fusion par un vent d'Ouest chaud (Meyer, 1908), et même à l'orientation électromagnétique des cristaux de neige ! (Catalano, 1926). Troll [1] a vu qu'ils étaient dus aux seuls rayons de soleil frappant un champ de neige uniforme (je les comparerais à la tôle ondulée sur les routes), et les a reproduits au laboratoire (1941). Il pense que la sublimation directe ou l'évaporation rapide de l'eau de fusion est nécessaire, ainsi que le gel nocturne. Rossmann (1930) note l'importance de l'irradiation nocturne. Mais le mécanisme de l'action de ces facteurs restait inconnu.

A mon avis le fait essentiel est la différence de température qui apparaît au cours d'une journée ensoleillée entre les creux et les crêtes, les crêtes restant toujours selon mes observations au-dessous de 0°, alors que les creux s'imbibent d'eau de fonte. Toute dépression dans un champ de neige exposé au soleil tend à s'approfondir, les rayons subissant plusieurs réflexions et étant mieux absorbés, l'irradiation étant moindre. Mais le dégagement de l'eau de fonte y étant moins aisé, le trou ne peut dépasser une certaine profondeur, et l'on observe une neige de printemps en nids d'abeilles. (J'en ai observé, par exemple en France, vers 2300 m, le 1er juin 1947 au-dessus du refuge Jean Collet (Belledonne), et surtout le 28 juin 1950 sur le glacier du Chardon (Oisans), pendant une période chaude suivant d'abondantes chutes de fin de saison.) Tout change lorsqu'il y a sublimation, les crêtes pouvant se maintenir au-dessous de 0° et ayant de ce fait (même si l'absorption de chaleur était égale), une ablation moindre que les creux. Ce nouveau facteur entraîne la formation de pénitents.

Tous les cas intermédiaires peuvent exister et ont été observés, par exemple par Workmann au Karakoram. En janvier, j'ai constaté dans les Andes de Santiago, en montant de 3 500 ou 3 800 à 4 500 m, le passage graduel de la neige en nids d'abeilles aux pénitents.

---

(1) *Büssersehnee in den Hochgebirgen der Erde. Petermanns Mitt.*, n° 240, Justus Perthes, Gotha, 1942, avec 203 références; y ajouter N. E. Odell, *Amer. J. Sc.*, 239, n° 5, 1941, p. 379 (deux nouvelles références).

Les circonstances de formation des pénitents sont donc : 1° un point de rosée nettement inférieur à 0° pendant une longue période; 2° une forte insolation, mais une température de l'air jamais très supérieure à 0°, pour que la chaleur de l'air n'intervienne pas; 3° très accessoirement, la raréfaction de l'air due à l'altitude et le vent, qui augmentent la vitesse d'évaporation. Les seules observations météorologiques que l'on puisse utiliser sont celles faites par la Panagra au col de La Cumbre (3 847 m), où la vitesse moyenne du vent en été est 19 nœuds et la pression atmosphérique 641 millibars. Le point de rosée y est constamment inférieur à 0°. Pour les journées de décembre, janvier, février entièrement ensoleillées, les moyennes sont les suivantes :

Température : maximum diurne (à 14 h) : 8,6°; minimum diurne : — 1°;

Point de rosée : maximums diurnes : — 6,7₀ (à 9 h) et — 4,5° (dans la nuit); minimums diurnes : — 8,1° (à 5 h) et — 8,6° (à 11 h).

A cette altitude, la condition de sécheresse est réalisée, mais la température n'est pas assez basse et les pénitents n'y sont pas bien caractéristiques.

La sécheresse nécessaire explique que dans les Andes les pénitents soient surtout remarquables à l'Ouest de chaînons montagneux (ce qui contredit la nécessité de vents forts) : au Paso de los Piuquenes (4 030 m), en janvier 1953, les pénitents étaient très bien marqués juste sous le col, versant argentin (deux coulées superficielles les ayant localement détruits, des pénitents de 30 cm se reformèrent en 6 jours), alors que du côté chilien, qu'atteint l'influence marine par les vallées du Yeso et du Maipo, n'existaient que quelques formes intermédiaires.

Je propose, pour la commodité du langage, d'appeler micropénitents les pénitents de quelques centimètres, parfois 1 ou 2 dm de haut, qui n'entravent ni la marche, ni même le ski. Ils ont été rarement signalés ([2]). Dans les Andes de Santiago il s'en forme fréquemment à la fin de l'hiver, avant les dernières chutes de neige basses, au-dessous de 3 500 m. J'en ai observé en particulier le 10 août 1952 au Sud de La Parva, vers 2 900 m, de 5 cm de haut; le 2 septembre 1951 sur le flanc Ouest du Cerro Colorado, vers 2 900 m (10 cm); le 12 octobre 1951 vers 2 700 m dans la Quebrada Valdés (15 cm); le 26 octobre 1952 vers 3 700 m sur le versant Sud du Col de La Copa (20 cm).

Ils étaient tous formés de neige très évoluée (grains de 1 à 3 mm de diamètre cimentés). Sauf leur taille et leur plus grande inclinaison due à la hauteur méridienne encore basse du soleil, les micropénitents ne se distinguent en général en rien des pénitents classiques, en lesquels ils se transformeront en quelques semaines si les circonstances le permettent.

([2]) HUMBERTO BARRERA, *Assoc. Int. d'Hydrol.*, 23, Riga, 1938, p. 587-622.

Toutefois, les creux entre micropénitents restent souvent secs pendant toute une journée sans nuages; mais la température y est certainement supérieure à celle des crêtes.

A deux reprises j'ai pourtant observé des micropénitents, en voie de formation dans des neiges croûteuses, qui n'avaient pas encore acquis la forme classique. Dans les Andes de Santiago la neige se transforme en surface et se croûte si rapidement sous l'influence du soleil que le dessous est encore de la neige poudreuse, rongée par le vent si la croûte vient à casser. Le 10 août 1952, vers 2 700 m, à Farellones, des micropénitents de 10 cm de haut formés sur une surface horizontale avaient ainsi pour cause initiale le tassement de la neige sous la croûte. Le 26 octobre 1952, au col de La Copa (3 805 m), c'était le glissement de la neige sur la pente qui avait formé dans la croûte des fentes Est-Ouest, érodées par le vent en sillons de 30 cm de profondeur.

GÉOPHYSIQUE. — *Champ magnétique moyen et variation séculaire en Terre Adélie au 1er janvier* 1952. Note de M. **Pierre Noël Mayaud**, présentée par M. Charles Maurain.

Au cours de la deuxième Expédition Antarctique Française en Terre Adélie, nous avons enregistré à Port Martin (longitude 141° 24′ Est, latitude 66° 49′ Sud) de mai 1951 à janvier 1952 les variations des composantes D, H et Z du champ magnétique terrestre. Nous donnons ici la valeur du champ moyen telle qu'elle résulte du dépouillement de ces enregistrements et essayerons de préciser cette valeur pour le 1er janvier 1952 en définissant une variation séculaire.

A cause de la faiblesse du champ horizontal, proche de 1000 γ, les variations de D étaient très importantes; aussi après avoir obtenu par intégration les valeurs moyennes horaires de H et D, nous avons projeté ces quantités sur les axes géographiques Nord et Est et calculé les valeurs moyennes mensuelles pour les composantes X, Y et Z. Une première définition du champ moyen à Port-Martin, valable pour le milieu de la période indiquée, pourrait être obtenue en faisant directement la moyenne de ces valeurs mensuelles, soit :

$$X = +851\gamma, \quad Y = +634\gamma, \quad Z = -69190\gamma.$$

En fait, toute variation de valeurs moyennes mensuelles peut être considérée comme la superposition d'une variation séculaire (en principe linéaire au cours de quelques mois) et d'une variation cyclique plus ou moins régulière. Comme, par ailleurs, la stabilité de nos lignes de base permet de supposer que toute dérive d'ordre instrumental est éliminée, nous avons pensé qu'il serait intéressant, en séparant ces deux types de

variation, d'une part de déterminer le *sens* et l'ordre de grandeur de la variation séculaire à Port-Martin, d'autre part de définir le champ moyen pour le 1er janvier 1952.

Pour une telle opération, la période de neuf mois dont nous disposions est manifestement trop courte. Cependant, on sait que (¹) les variations cycliques des composantes X', Y' et Z du champ magnétique suivant les axes de coordonnées géomagnétiques dépendent principalement de la latitude géomagnétique, celles des hémisphères Nord et Sud se distinguant

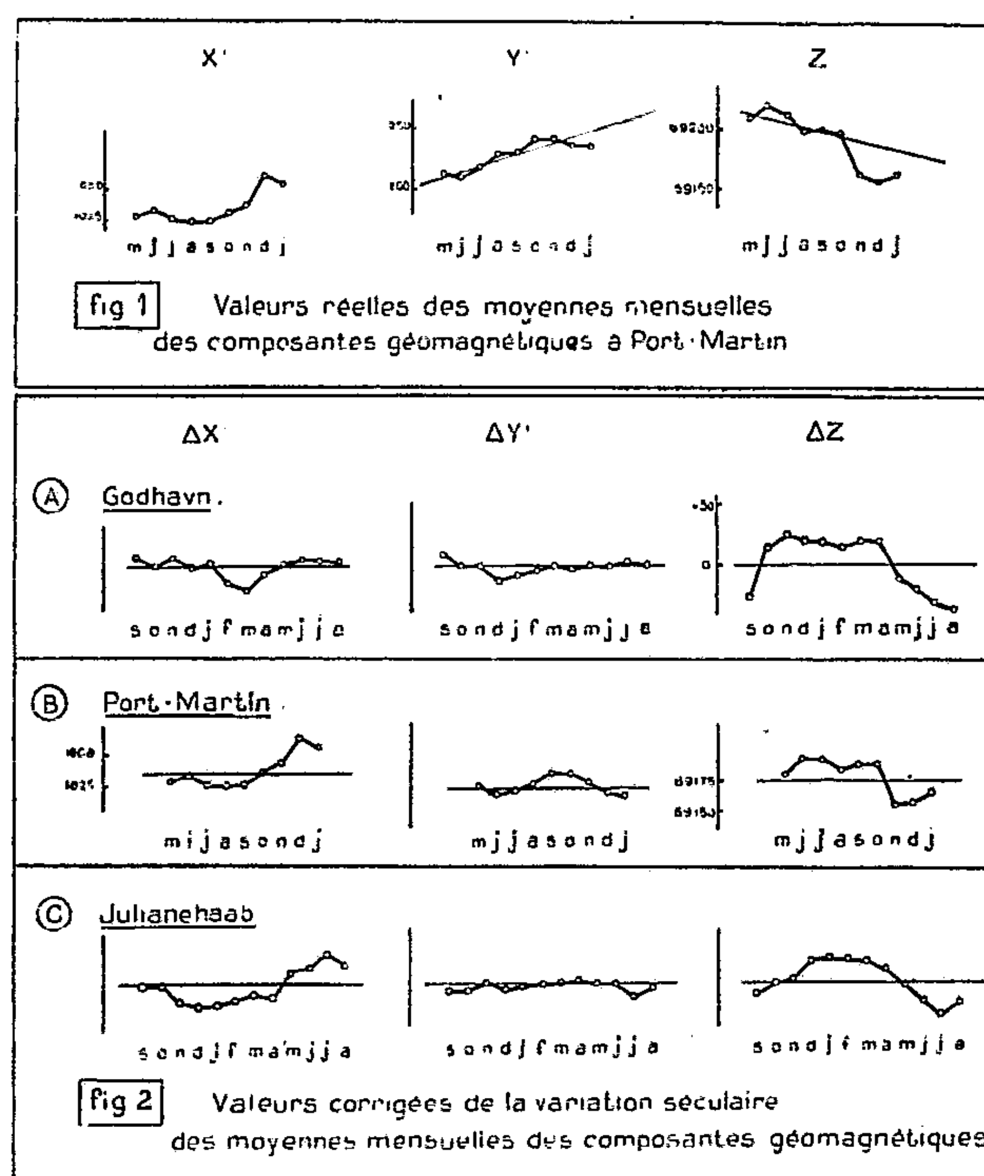


Fig 1 Valeurs réelles des moyennes mensuelles des composantes géomagnétiques à Port-Martin

Fig 2 Valeurs corrigées de la variation séculaire des moyennes mensuelles des composantes géomagnétiques

par une différence de phase de six mois. De plus, le type de la variation est indépendant du cycle solaire, la variation de la composante géomagnétique Est, Y', est spécialement faible à toute latitude, celle de Z est assez forte aux latitudes élevées. Dans ces conditions, en comparant les courbes *réelles* de variation des moyennes mensuelles des composantes géomagnétiques à Port-Martin (²) (cf. *fig.* 1) et les courbes des variations cycliques des composantes géomagnétiques qui ont été relevées en 1932-1933 (¹) aux observatoires de Godhavn et Juliannehaab dont les

(¹) VESTINE, *The Geomagnetic Field,* Carnegie Institution, p. 93 et suiv.

(²) L'angle $\widehat{X, X'}$ des méridiens géographique et géomagnétique est de + 24°06', à Port-Martin.

latitudes géomagnétiques encadrent celle de Port-Martin (cf. *fig.* 2 A et 2 C), on peut tracer au travers de chacune des courbes de la figure 1 des droites définissant une variation séculaire pour chaque composante à Port-Martin, de sorte que la variation complémentaire, représentant donc la variation cyclique de ce lieu (*fig.* 2 B), s'accorde qualitativement avec celle des observatoires ci-dessus. Les pentes des droites ainsi obtenues donnent comme vitesses de variation séculaire :

pour X', nulle; pour Y', $+ 50\,\gamma$ par an; pour Z, $+ 50\,\gamma$ par an.

Ces résultats dont *la précision est limitée* par l'importance des fluctuations erratiques de la variation cyclique de chaque composante montrent tout au moins que le pôle magnétique s'éloigne de Port-Martin en se déplaçant plutôt vers l'Ouest ou le Sud-Ouest.

Adoptant le 1er janvier 1952 comme date origine, nous avons corrigé de la variation séculaire appropriée chaque moyenne mensuelle de X', Y' et Z; compte tenu, de plus, de ce que l'année n'était pas complète, nous avons obtenu pour valeur moyenne du champ pour cette date au pilier de la baraque absolue de Port-Martin :

$$X = +845\gamma, \quad Y = +646\gamma, \quad Z = -69175\gamma;$$
$$H = 1063\gamma, \quad D = 37°24' \text{ E}, \quad I = 89°06' \text{ S}.$$

Ces valeurs sont peu représentatives du champ moyen de la région par suite des anomalies locales. Une Note ultérieure essaiera de définir ce champ à partir des mesures en campagne qui ont été effectuées.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la fixation de l'azote libre par les Myxophycées endophytes des Cycadacées.* Note de M. **Robert Douin**, présentée par M. Roger Heim.

La teneur en azote des nodosités des Cycadacées qui hébergent *Anabæna cycadeæ* est supérieure à celle des racines normales. L'Algue peut croître sur des milieux sans azote combiné contenant un sucre. Ces faits montrent la fixation de l'azote libre et la réalité d'une symbiose.

Alors que Geitler, Schæde, Chaudhuri et Aktar considèrent les Myxophycées endophytes des Cycadacées comme des parasites, que Miss Spratt (1) attribue la fixation d'azote au *Bacillus radicicola* et à l'*Azotobacter* qui en seraient commensaux, Winter (2) conclut de ses recherches que ces microorganismes fixent l'azote libre et vivent en symbiose avec leur hôte.

Cette Note a trait à l'*Anabæna cycadeæ* des nodosités des racines de

(1) *Annals of Botany*, 1911.

(2) *Beiträge zur Biologie der Pflanzen*, 1935.

Cycas circinalis et de *Stangeria paradoxa*, souvent identifié à tort comme *Nostoc punctiforme.* On n'a pas encore recherché si la présence de l'*Anabæna* se traduisait ou non par un enrichissement en azote de la Cycadacée, alors qu'on ne saurait envisager la possibilité d'une symbiose que dans l'affirmative. Aussi, tout en isolant l'Algue en culture pure, avons-nous déterminé dans les nodosités et les racines normales le pourcentage de matière sèche, puis dosé l'azote total dans la matière sèche par la méthode de Kjeldhal. Le tableau ci-dessous groupe les résultats d'une partie de nos analyses.

Désignation des organes.	Subst. sèche (%).	Prises d'essai (mg).	Azote (mg).	Azote (%).	Désignation des organes.	Subst. sèche (%).	Prises d'essai (mg).	Azote (mg).	Azote (%).
				Cycas circinalis.					
Nodosités entières en bon état.........	18,5	114,0	3,34	2,93	Racines normales...	15,6	97,0	2,53	2,61
		87,2	2,59	2,98			95,0	2,55	2,55
	17,3	109,5	3,28	3,00		18,1	90,5	2,21	2,45
		94,8	2,82	2,98			93,1	2,32	2,46
Extrémités de nodosités............	14,8	106,5	3,21	3,02					
		85,3	2,65	3,11					
Nodosités sans extrémités...........	18,1	81,0	2,32	2,87					
		95,8	2,75	2,87					
Nodosités anciennes sans *Anabæna*...	23,4	143,5	3,20	2,23					
		95,3	2,19	2,30	Racines normales...	18,5	131,0	3,10	2,37
	22,7	129,2	3,20	2,48			96,2	2,29	2,38
		96,0	2,44	2,54					
Petites nodosités jaunâtres sans *Anabæna*.......	16,3	82,0	1,94	2,37	Racines verticales aériennes........	20,9	82,5	2,01	2,44
		88,2	2,07	2,35			90,8	2,22	2,43
				Stangeria.					
Nodosités entières en bon état.........	17,0	99,5	3,13	3,15	Racines normales...	14,2	105,2	2,50	2,38
		87,2	2,71	3,11			112,7	2,84	2,52
	20,1	117,5	4,03	3,43		12,8	142,5	4,07	2,86
		128,0	4,50	3,52			124,0	3,57	2,88

Il ressort de la comparaison des analyses que les nodosités entières en bon état sont plus riches en azote que les racines normales des mêmes plantes de 0,45 % en moyenne chez le *Cycas* et de 0,64 % en moyenne chez le *Stangeria,* ces différences en plus pouvant atteindre jusqu'à 0,55 % chez le premier et 0,77 % chez le deuxième. Les analyses ont porté exclusivement sur des nodosités en parfait état, vertes, turgescentes et après vérification de la présence de la zone à *Anabæna.*

Le taux plus élevé de l'azote dans les nodosités est lié à la présence de l'Algue (celle-ci n'est jamais accompagnée de Bactéries et celles qui ont été observées, notamment par Miss Spratt ne peuvent être dues qu'à des

contaminations). La preuve en est apportée par les résultats des analyses : 1° de nodosités anciennes ne renfermant plus d'*Anabæna* et dans lesquelles le pourcentage d'azote est inférieur à celui des racines normales; 2° de petites nodosités jaunâtres, très particulières, qui apparaissent parfois, dressées à 1 ou 2 cm au-dessus du sol à l'extrémité de racines verticales, négativement géotropiques, dans lesquelles on ne trouve jamais d'*Anabæna* et dont le taux d'azote est aussi plus bas que dans les racines normales. Une preuve supplémentaire en est donnée par la comparaison du taux d'azote des ramifications terminales des nodosités en état et des parties restantes de ces nodosités : il est un peu plus élevé dans les extrémités, là précisément où les *Anabæna* abondent et prolifèrent, alors qu'en arrière les filaments de l'Algue se dissocient.

D'autre part, Winter (*loc. cit.*) a reconnu que l'*Anabæna* croissait en culture pure sur un milieu sans azote combiné à condition qu'il ait à sa disposition du lévulose. Nous avons obtenu les mêmes résultats en présence de glucose ou de saccharose. L'Algue a, par conséquent, un pouvoir photosynthétique réduit, sinon nul.

Tous ces faits permettent d'affirmer la fixation de l'azote libre par l'*Anabæna* et la réalité de sa symbiose avec les Cycadacées qui lui fournissent les sucres indispensables à sa croissance.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'hydrazide maléique sur la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère et sur leur teneur en auxine.* Note de Mlle **Zoïa Kulescha**, présentée par M. Roger Heim.

L'hydrazide maléique inhibe considérablement la prolifération du tissu de Crown-Gall de Scorsonère mais ne semble avoir aucune influence sur l'élaboration d'auxine.

Dans ses recherches sur l'action combinée de l'hydrazide maléique et de l'acide indol-acétique sur les cultures de tissus de Topinambour [1], Gautheret a constaté que ces deux substances sont antagonistes. Ce travail nous a suggéré l'idée d'étudier l'action de l'hydrazide maléique sur un tissu capable de proliférer spontanément en l'absence de substance de division, tel que par exemple le tissu de Crown-Gall de Scorsonère.

Nos expériences ont consisté à ensemencer des fragments de colonies de Crown-Gall de Scorsonère sur un milieu renfermant diverses doses d'hydrazide maléique (10^{-7} à 10^{-4}), à suivre leur croissance et à déterminer leur teneur en auxine. Deux témoins furent réalisés, l'un sur un milieu ne contenant comme éléments nutritifs que des sels minéraux et du

[1] *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2218.

glucose, et un autre sur un milieu identique additionné d'acide indol-acétique à la dose de 10^{-7}.

En observant la croissance des cultures, nous avons constaté que le développement du tissu de Crown-Gall diminuait à mesure qu'on élevait la teneur en hydrazide maléique.

L'inhibition commençait à se manifester pour 10^{-7} et devenait totale à 10. Nous avons recherché si cette inhibition provoquée par l'hydrazide maléique entraînait une réduction de l'auxine élaborée normalement par les tissus de Crown-Gall de Scorsonère. Les dosages que nous avons entrepris sur les colonies ont été exprimés en acide indol-acétique par rapport au poids frais. Le tableau suivant résume nos résultats :

Action de l'hydrazide maléique sur la teneur en auxine des tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés in vitro. — Les chiffres contenus dans ce tableau représentent les doses d'auxine (exprimées en acide indol-acétique) contenues dans le tissu frais.

Nature et dose de la substance contenue dans le milieu.		Durée de la culture (en jours).					
		20.	25.	28.	35.	40.	45.
Témoin		$1,3.10^{-8}$	–	$2,4.10^{-8}$	4.10^{-8}	3.10^{-8}	2.10^{-8}
Hydrazide maléique.	10^{-7}...	1,6 »	$3,1.10^{-8}$	2,5 »	–	–	1 »
	10^{-6}...	1,7 »	7 »	4 »	–	2.10^{-8}	1 »
	10^{-5}...	2,4 »	3,7 »	2,5 »	–	–	–
	10^{-4}...	1,3 »	–	–	1.10^{-8}	–	–
Acide indol-acétique..	10^{-7}...	1,4 »	7.10^{-8}	6.10^{-8}	–	3.10^{-8}	$1,4.10^{-8}$

Son examen montre que la teneur en auxine des tissus n'est pas influencée par la présence d'hydrazide maléique dans le milieu. Aux fortes doses d'hydrazide maléique (10^{-4}), les cultures de tissus ne manifestent aucune croissance et se nécrosent rapidement, et pourtant elles contiennent une dose appréciable d'auxine. Aux doses de l'ordre de 10^{-6}, la prolifération est fortement inhibée, mais la teneur en auxine est élevée, de l'ordre de 7.10^{-8}, supérieure à celle des témoins cultivés sur milieu dépourvu de substance de croissance et comparable à celle que l'on peut enregistrer en cultivant des explantats en présence d'une dose d'acide indol-acétique de l'ordre de 10^{-7}.

Ces résultats nous permettent de conclure que l'intensité de la prolifération des tissus à un moment donné n'est pas toujours liée à la quantité d'auxine qu'ils contiennent à cet instant. En effet, l'inhibition provoquée par l'hydrazide maléique peut s'accompagner d'une accumulation d'auxine dans les tissus.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur l'histogénèse et la lignification dans les cultures* in vitro *de tissu cambial de certains arbres forestiers. Influence de quelques hydrazides sur ces phénomènes.* Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Raoul Combes.

Le tissu cambial d'arbres cultivé *in vitro* forme des éléments d'assises génératrices donnant naissance à des cellules dont la lignification n'est que partielle. Les hydrazides agissent comme inhibiteurs de ces phénomènes.

Dans des travaux antérieurs ([1]), j'avais signalé dans les néoformations des cultures *in vitro* de tissu cambial d'arbres, la présence d'assises génératrices, souvent cyclisées, et donnant naissance à des cellules lignifiées aberrantes et à des tubes criblés. Ces observations concordaient donc avec celles faites antérieurement par R. J. Gautheret sur les tissus d'autres végétaux ([2]). Les cellules lignifiées sont, chez toutes les essences, d'un type sensiblement uniforme et d'ailleurs semblable à celui décrit par Gautheret dans les tissus de végétaux herbacés tels que le Topinambour.

Il m'a paru intéressant de rechercher si leurs membranes, colorables au bleu de méthylène aluné ou au vert d'iode, étaient ou non complètement lignifiées.

Cette étude a porté, d'une part, sur des explantats prélevés en hiver par la méthode de Gioelli sur diverses essences, d'autre part, sur des repiquages d'une souche de tissu de châtaignier entretenue depuis février 1949. Les milieux de culture étaient soit le milieu B de Gautheret ne contenant que des sels minéraux et du glucose et additionné ou non d'acide indol-β-acétique ou α-naphtylacétique, soit le milieu II modifié et contenant : acide indol-β-acétique, 10^{-8}; aneurine, 10^{-6}; pantothénate de calcium, 5.10^{-7}; inositol, 5.10^{-4}; biotine, 10^{-7}; chlorhydrate de cystéine, 10^{-5}. Les coupes effectuées dans les tissus de ces cultures, dont certaines ont pu être conservées vivantes pendant six mois, ont été soumises aux colorants et réactifs spécifiques des divers constituant du complexe lignifiant. Le tableau suivant indique les résultats obtenus.

La lignification des membranes chez toutes les essences est donc très partielle et les éléments C et E font défaut dans tous les cas, sauf chez le bouleau dont les éléments néoformés contiennent les constituants A, B, C, D.

Action des hydrazides. — Des cultures de *Castanea vesca* Gaertn. provenant du 19e repiquage d'une souche entretenue depuis février 1949 ont été effectuées sur milieu II modifié additionné de l'une des hydrazides : para-aminobenzoïque, sébacique, hydroxybenzoïque, α-naphtylacétique à des concentrations de 5.10^{-6} pour les premières, de 2.10^{-6} et 2.10^{-5} pour la dernière.

([1]) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1080; **232**, 1951, p. 2350.

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, **135**, 1941, p. 875.

			Réactions ou colorations. — Constituants :						
			A.		B.				
Essences.	Milieu de culture.	Age des cultures (mois).	Vert d'iode.	Cross et Bevan.	Phloroglucinol.	Indol.	C Maüle.	D Combes.	E Orcine.
Populus tremula (Prélèvement 15 février 1949)	B	5	+	+	+	+	—	+	—
	II modifié		+	+	+	+	—	+	—
Betula verrucosa (Prélèvement 6 janvier 1951)	B	1	+	+	+	+	+	+	—
Quercus sp. (Prélèvement 27 février 1952)	B	6	+	+	+	+	—		—
	B + acide indol-acétique 10^7	6	+	+	+	+	—		—
	B + acide indol-acétique 10^6	6	+	+	+	+	—		—
Castanea vesca (19e repiquage)	II modifié		+	+	+	+	—		—

Les résultat sont été les suivants :

Les hydrazides sébacique, hydroxybenzoïque et α-naphtylacétique à 2.10^{-6} provoquent une stimulation de la croissance, mais à 2.10^{-5} la dernière est déjà nettement toxique. Au point de vue anatomique, elles provoquent l'inhibition complète de la formation de tout élément d'assise génératrice et de toute cellule lignifiée.

L'hydrazide para-aminobenzoïque stimule sensiblement la croissance et n'inhibe pas la formation des cellules lignifiées, mais celles-ci sont réparties sporadiquement dans le parenchyme néoformé. De plus, les réactions à l'indol et au phloroglucinol sont négatives. Seuls les constituants A et D de la lignine sont présents.

La fonction hydrazide paraît donc inhibitrice des processus de différenciation aboutissant à la formation d'assises génératrices secondaires. Dans le cas de l'hydrazide para-aminobenzoïque, il semble exister entre l'action de la fonction hydrazide et celle du noyau un antagonisme qui empêche l'absence totale d'éléments lignifiés, mais laisse apparaître une action inhibitrice sur la lignification de la membrane.

De nouvelles recherches sont en cours sur d'autres corps de cette série et d'autres essences.

MYCOLOGIE. — *Sur deux nouveaux cycles d'Urédinées.* Note de M. **Georges Dupias**, présentée par M. Roger Heim.

Dans le Midi de la France, *Puccinia triseti* accomplit son stade écidien sur *Sedum nicæense* (= *S. altissimum*), *Puccinia milii-effusi* sur *Isopyrum thalictroides*.

Puccinia triseti Eriks. — Ce parasite, séparé par Eriksson en 1899 de l'espèce globale *Puccinia rubigovera* (D. C.) Wint., est assez répandu dans toute l'Europe sur *Trisetum flavescens*. Deux autres « rouilles brunes » ont été décrites ultérieurement sur le genre *Trisetum* et leurs écidies ont été reconnues sur diverses Renonculacées : *Puccinia thalictri-distichophylli* Fisch. et Mayor, parasite au stade diplonte de *Trisetum distichophyllum* dans les Alpes, qui forme ses écidies sur *Thalictrum fœtidum* et *Puccinia triseticola* Tranzschel qui vit dans l'Est asiatique sur *Trisetum sibiricum*, formant des écidies sur *Cimicifuga* et des spermogonies sur *Actæa*.

Supposant que *P. triseti* pouvait être hébergé également au stade haplonte par une Renonculacée, nous avons, en premier lieu, réalisé en 1948 et 1949 une série d'essais de passage de la rouille du *Trisetum* sur *Adonis*, *Aquilegia*, *Clematis*, *Delphinium*, *Ficaria*, *Ranunculus*, *Thalictrum* qui ont tous échoué.

Une forme écidienne sur *Sedum nicæense* ayant été observée au voisinage immédiat de pieds de *Trisetum* fortement rouillés, nous avons réalisé le 9 avril 1949 une contamination à partir de ces écidiospores sur diverses Graminées : elle a donné des résultats négatifs sur *Kœleria alpicola*, *cristata*, *setacea*, *Andropogon ischæmum*, *Vulpia myuros* et *sciuroides*, positifs sur *Trisetum flavescens* (urédosores épars, surtout épiphylles, à partir du 24 avril, téleutosores à partir du 10 juin). Les spores obtenues s'identifient avec celles du parasite décrit par Eriksson; les téleutospores mesurent : L. 35-57 × l. s. 16-24 × l. i. 12,5-23 μ-moy. L. 45 × l. s. 20 × l. i. 17,4 μ, chiffres un peu supérieurs pour la longueur à ceux de la diagnose, mais concordant parfaitement avec les mensurations des figures qui accompagnent le Mémoire d'Eriksson.

L'expérience inverse réalisée en mars 1951 par dépôt de téleutospores de *P. triseti* sur *Sedum nicæense* n'a permis d'observer la formation d'écidies qu'à la fin de l'hiver suivant (février 1952); l'infection donnerait naissance à un mycélium pérennant dans les tiges, qui ne commencerait à produire des spores que l'année suivante. Les écidies sont solitaires et semblables à celles du *Puccinia longissima* Schroet. (I sur *Sedum* de la section *Eusedum*, II et III sur *Kœleria* vivaces) avec lesquelles elles auraient été confondues jusqu'à maintenant.

Puccinia milii-effusi G. Dupias. — Nous avons décrit sous ce nom,

en 1945, une « rouille brune » parasite de *Milium effusum* dans les Pyrénées de la Haute-Garonne, facile à distinguer, par plusieurs caractères de ses sores et surtout par la longueur beaucoup plus grande de ses téleutospores, du *Puccinia milii* Eriks., autre rouille de type « *rubigovera* » parasite du Millet. Nous avions à ce moment émis l'hypothèse du passage de ce champignon, au stade haplonte, sur une autre plante de la « hêtraie ».

Nous avons pu reconnaître récemment ce second hôte : il s'agit d'*Isopyrum thalictroides*, Renonculacée fréquente dans les hêtraies de basse et de moyenne altitude dans les Pyrénées centrales.

Une contamination réalisée le 30 mai 1950 par écidiospores récoltées la veille sur *Isopyrum thalictroides* en forêt du col des Ares, près Saint-Pé d'Ardet (Haute-Garonne) a donné des résultats négatifs sur : *Agrostis vulgaris*, *Anthoxanthum odoratum*, *Bromus asper*, *Calamagrostis arundinacea*, *Deschampsia flexuosa*, *Elymus europaeus*, *Festuca heterophylla*, *Holcus lanatus*, *Melica uniflora*, *Poa nemoralis*, *Trisetum flavescens*, positifs sur *Milium effusum* avec urédosores abondants à partir du 17 juin.

Une nouvelle expérience réalisée le 3 juin 1952 à partir d'écidies récoltées sur *Isopyrum thalictroides* en forêt du Laou d'Esbas, près de Luchon, entre 1000 et 1100 m d'altitude, a fourni une infection intense sur le même *Milium effusum* avec urédosores épars, oblongs, de couleur jaune-orangé visibles le 16 juin; quelques téleutosores hypophylles ont été observés au début de juillet. Les formes et dimensions des spores concordent avec celles données dans la diagnose de *Puccinia milii-effusi* (1).

Quant au matériel écidien utilisé dans ces deux expériences, il présente les caractéristiques suivantes : écidies sur des parties un peu épaissies du limbe avec tache brune à la face supérieure, hypophylles, ou sur les pétioles, en groupes assez lâches, cylindriques-courtes de 0,15 à 0,3 mm de diamètre, jaune orangé; écidiospores subglobuleuses ou ellipsoïdes, de 18-25 × 17-21 μ, à membrane de 1-1,50 μ d'épaisseur, finement verruculeuse; cellules du péridium mesurant 25-33 × 18-25 μ, avec membrane externe de 5-7 μ d'épaisseur finement striée et membrane interne de 2 μ à longues verrues.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur un type de méristème apical à prédominance foliaire : le point végétatif des rameaux non florifères de* Linaria chalepensis *Mill.* Note (*) de Mme **Marguerite Champagnat**, présentée par M. Henri Humbert.

Les rameaux non florifères spécialisés de *Linaria chalepensis* montrent l'absence totale d'ébauches axillaires. Dans le point végétatif, très simple de ce fait, apparaissent clairement les rapports entre les ébauches foliaires et la calotte apicale;

(1) G. Dupias, *Bull. Soc. Mycol. Fr.*, 61, 1945, p. 61-64.

(*) Séance du 23 février 1953.

l'anneau méristématique foliaire très visible, fait contraste avec les éléments plus différenciés du sommet et se prête à l'analyse de son devenir pendant un plastochrone.

Dans des Notes précédentes ([1]), ([2]), j'ai insisté sur la présence chez les linaires de *deux types de pousses : purement végétatives*, rampantes, munies de feuilles larges et insérées sur un petit nombre d'hélices foliaires; *florifères*, plus vigoureuses, à feuilles étroites et à phyllotaxie plus complexe.

De tous les types étudiés, *Linaria chalepensis* Mill. est celle qui présente cette distinction de la façon la plus nette. L'étude de ses méristèmes apicaux a confirmé anatomiquement l'originalité des pousses non florifères (épicotyles et hypocotylaires rampants).

Un caractère particulièrement frappant est l'absence totale de bourgeons axillaires. Non seulement la dissection n'en révèle aucun mais les études anatomiques et cytologiques précises prouvent qu'il ne s'en forme jamais : malgré de nombreuses observations, je n'ai jamais pu caractériser une ou plusieurs cellules pouvant être prises pour un rudiment de ces organes. La différenciation cytologique est exactement synchrone aux aisselles et à la base des jeunes limbes. Enfin, lorsque ceux-ci vieillissent, on observe une nette collenchymatisation des membranes supérieure et inférieure des cellules axillaires (*fig.* 1).

Ce comportement contraste avec celui des pousses florifères qui possèdent deux types d'axillaires bien développés : bourgeons végétatifs à l'aisselle des premiers verticilles de feuilles, fleurs isolées au-dessus.

La forme et l'évolution de l'apex sont également spéciales. Presque toutes ses cellules participent à l'édification des paires ou des verticilles de primordia foliaires. Le fait est particulièrement net sur les épicotyles à feuilles opposées décussées. L'étude faite au Regaud permet de distinguer les phases suivantes d'un plastochrone :

1° *Dans le plan sagittal* 1 (défini comme le plan de symétrie des paires de feuilles de rang impair) *les ébauches foliaires ont une longueur de* 15 *à* 20 μ, enserrant un apex minime (2 à 5 cellules mesurant en tout une douzaine de μ) (*fig.* 2). Les ébauches foliaires sont purement méristématiques, tandis que les cellules de l'apex caulinaire sont très différenciées (protoplasme peu abondant, peu colorable, deux à quatre vacuoles grandes, noyau et nucléole assez petits; chondriome pourtant toujours abondant avec des formes en têtards ou en haltères, groupées autour du noyau). L'anneau foliaire de Plantefol se présente avec une netteté parfaite.

2° *Dans le même plan, les feuilles présentent des limbes de* 80 *à* 150 μ. On observe alors un écartement de ces feuilles par un développement

---

([1]) *Bull. Soc. bot. Fr.*, Mémoires 1950-1951, p. 116.

([2]) *Bull. Soc. bot. Fr.*, Mémoires 1952 (sous presse).

proéminent de la calotte apicale, qui s'élargit et comprend maintenant 8 à 10 cellules; la zone méristématique annulaire s'est déplacée et a perdu de sa netteté; les soubassements des limbes, ayant atteint 80 à 150 μ, ne sont plus méristématiques. Par contre, dans la calotte en extension, les parties latérales se sont dédifférenciées, tandis que la région centrale est encore restée différenciée; il existe donc encore un anneau, cytologiquement défini.

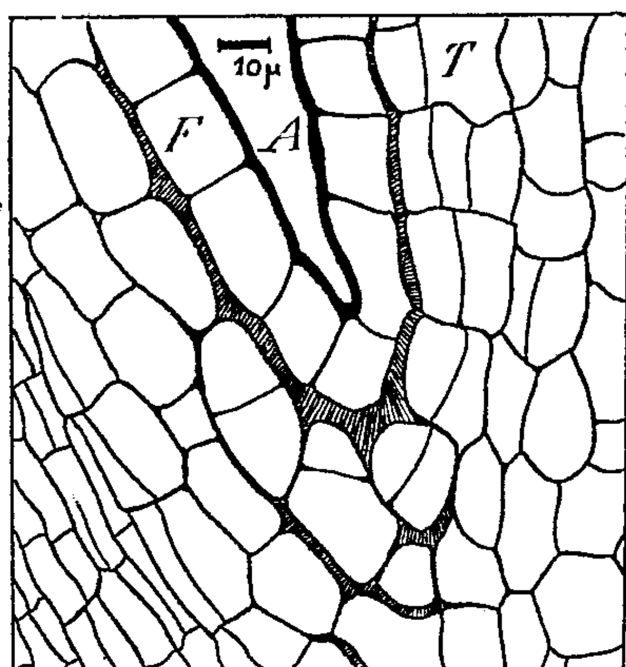


Fig. 1.

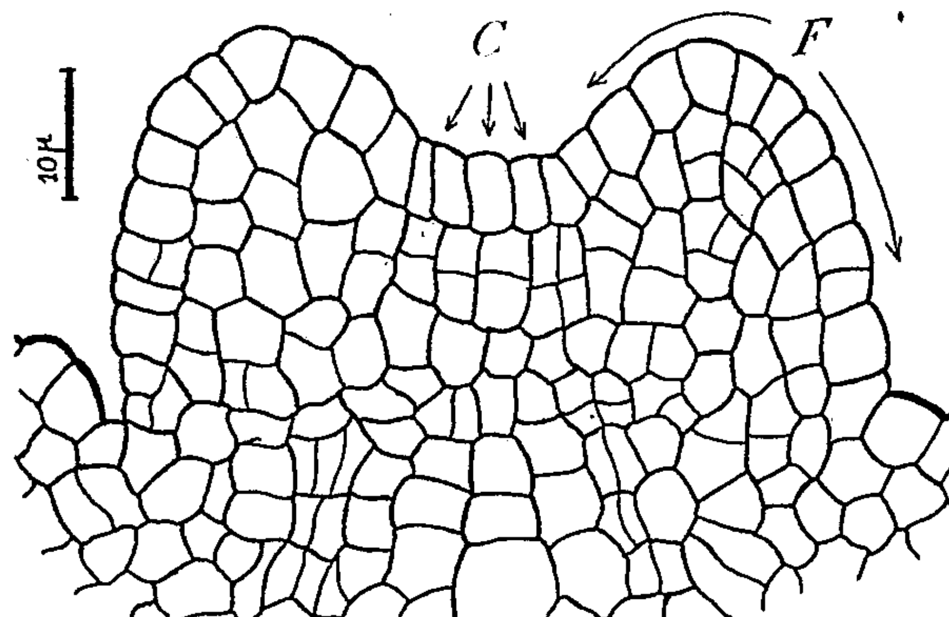


Fig. 2.

Fig. 1. — Aisselle foliaire. F : base foliaire; T : tige; A : aisselle.

Fig. 2. — Apex d'un épicotyle de *L. chalepensis*. C : matériel caulinaire; F : matériel foliaire.

A cette époque, dans le plan 2 (perpendiculaire au plan 1, et défini comme le plan sagittal de symétrie des paires de feuilles de rang pair) ont apparu les minimes ébauches de la prochaine paire de feuilles; aussi l'anneau foliaire s'y observe-t-il bien.

3° *Quand, dans le plan* 1, *les limbes atteignent* 200 μ, la calotte apicale développée entre eux atteint à la fois son maximum d'extension (12 cellules) et une certaine uniformité de dédifférenciation. En même temps dans le plan 2, les ébauches foliaires se sont développées en annexant la plus grande partie de la calotte apicale, laissant à la partie caulinaire de cette calotte son minimum de largeur (2 à 5 cellules). On observe alors dans le plan 2 l'aspect vu plus haut dans le plan 1 (*fig.* 2); c'est la fin du plastochrone.

L'étude du point végétatif des rameaux florifères de la même linaire présente un tableau banal : ébauches foliaires beaucoup plus latérales, laissant un apex beaucoup plus grand, avec permanence méristématique s'individualisant bientôt en points végétatifs axillaires.

Dans le cas des rameaux non florifères étudiés ci-dessus il y a un rapport manifeste entre l'absence d'ébauches axillaires et la simplicité de l'apex,

d'où résulte le balancement alterné entre l'activité apicale et l'activité, d'ailleurs beaucoup plus apparente, des zones où se forment les feuilles.

Cette étude suggère que la spécialisation extrême de ces pousses peut être liée, soit comme cause, soit comme effet, à l'absence de bourgeonnement axillaire, liée elle-même à la prédominance foliaire au niveau de l'apex.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'adsorption des borates par des argiles.* Note de MM. **Georges Barbier** et **Jean Chabannes**, présentée par M. Albert Demolon.

Il est nécessaire de savoir dans quelle mesure l'ion borique est retenu dans le sol, pour prévoir les conséquences à plus ou moins long terme d'applications périodiques de borates aux terres cultivées. Il a été observé que la répétition annuelle de très petites doses (100 g B par hectare) peut empêcher l'apparition de carences de bore des cultures après une dizaine d'années [1]. Par ailleurs, un excès même modéré d'alimentation des plantes en bore peut nuire à leur croissance.

Ayant traité différentes argiles par un petit volume d'une solution boratée très diluée, 2 à 20 mg B par litre, nous avons toujours observé une forte diminution relative de la concentration en borate, aussi bien pour une kaolinite blanche que pour une argile de sol ferrugineuse (sous sol de limon).

L'acide borique a été dosé colorimétriquement au moyen de la quinalizarine en milieu sulfurique, sans distillation préalable de l'ester méthylborique, en présence de sulfate d'hydrazine pour réduire Fe^{+++}, NO_3, NO_2, qui troublent profondément le dosage même à l'état de traces.

La rétention de l'ion borique suit la loi générale des phénomènes d'adsorption : la fraction retenue est d'autant plus grande que la quantité ajoutée est plus petite. L'adsorption de l'ion borique présente des analogies avec celle d'autres anions, phosphorique et sulfurique notamment : en milieu calcique de pH variable, la quantité d'ion borique adsorbée par une argile de sol ferrugineuse passe par un minimum à pH 5,2 environ; elle augmente fortement par élévation du pH en milieu neutre ou basique, pour la kaolinite comme pour l'argile de sol. Le tableau ci-contre permet de comparer l'adsorption de ces trois anions.

On voit que l'anion borique est beaucoup moins adsorbé que PO_4; mais il l'est nettement plus que SO_4 (adsorption égale ou supérieure pour nne concentration 15 à 50 fois plus petite).

---

(1) M. Ødelien, *Tidsskrift for Det Norske Landbruk*, 1949, p. 159-168 (Norvège).

	Nature de l'argile (à l'état calcique).	pH.	Concentration finale de l'anion en milliéquivalents par litre.	Équivalents d'anions adsorbés par 100 équivalents d'argile.
$BO_3H_2^-$.	Argile de sol..........	7,5	0,091	0,40
	Argile de sol..........	7,5	0,295	0,68
	Kaolinite.............	7,5	0,08	0,27
$\frac{PO_4H^{--}}{2}$.	Argile de sol..........	7,55	0,061	3,1
	Argile de sol..........	7,7	0,146	5,1
	Kaolinite.............	7,55	0,052	2,2
$\frac{SO_4^{--}}{2}$.	Argile de sol..........	7,3	4,4	0,66
	Kaolinite.............	7,0	4,0	0,17

Les ions boriques adsorbés par une kaolinite sont susceptibles de repasser en solution par voie d'équilibres, en milieu neutre à froid, plus facilement en milieu légèrement acide, conformément à l'action du pH signalée plus haut.

Expérience de lessivage. — Une colonne de terre (sous sol de limon) de 16 cm de hauteur a reçu en surface 604 γ B (30 kg de borax par hectare). Après percolation de 21 cm (drainage annuel) d'une solution SO_4Ca 0,01 N, la terre a été divisée en tranches, puis séchée à l'air, et l'on y a dosé B soluble dans l'eau bouillante.

γB *dans l'eau de percolation.*

Portions successives de percolat.	Avec borate.	Témoin sans borate.
1° 6,9 cm.......	2,8	2,5
2° 5,9 »	54	0,7
3° 5,9 »	63	0,7
4° 2,4 »	46	0,5
21,1 »	165,8	4,4

γB *extraits par l'eau bouillante.*

	Avec borate,	Témoin sans borate.
1/3 supérieur......	41	43
1/3 moyen........	87	50
1/3 inférieur......	113	54
	241	147

Total récupéré : 166 + 241 — (4 + 147) = 256 (sur 604 appliqués).

Le bore a été complètement lessivé sur une épaisseur de sol comprise entre 5 et 10 cm, et partiellement entraîné au delà de 16 cm. Cependant, en accord avec de nombreuses références bibliographiques, la dessiccation du sol a provoqué une fixation sous une forme stable : plus de la moitié du bore retenu n'a pu être extraite par un traitement à l'eau bouillante.

Il reste à savoir si cette forme stable est inerte, ou si elle présente un coefficient d'activité appréciable, c'est-à-dire un certain pouvoir de libérer des ions boriques. Dans ce dernier cas, la répétition continue d'apports de borates aux doses usuelles provoquerait un accroissement lent, mais durable, du potentiel alimentaire du sol, éventuellement au delà du seuil de toxicité.

PHYSIOLOGIE. — *Un facteur pulmonaire antihéparine intervenant dans la régulation de la coagulation du sang.* Note de M. **J. André Thomas** et Mme **Annette Alfsen-Blanc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe dans le poumon un facteur qui, en synergie avec un cofacteur cardiaque est, selon les conditions, antihéparine ou antifibrinogène. Ce n'est ni une thromboplastine, ni la thrombine. Dans l'organisme, il neutralise les effets de l'héparine et agit sur la transformation du fibrinogène en fibrine, phénomène où les groupes —SH libres jouent un rôle important. Il semble être un facteur de régulation physiologique de la coagulation du sang.

Nos recherches sur la globine-oxydase ([1]) nous ont amenés à découvrir, dans le tissu pulmonaire des Bovins, un facteur qui provoque la coagulation du sang hépariné de diverses espèces. Notre technique d'extraction appliquée à des organes riches ou non en thromboplastine (cerveau, utérus, rein, parotide), ne fournit pas de fraction coagulante; inversement, les thromboplastines pulmonaires n'ont pas les propriétés de notre facteur.

1. 2 cm³ de la fraction coagulante non purifiée sont ajoutés à 10 cm³ de sang ou de plasma de Cheval hépariné à la dose de 50 mg/l : la coagulation totale se produit en 1 mn 30 s à 3 mn; cependant, il n'y a pas rétraction du caillot. Cette fraction, conservée à 4° C perd progressivement son activité : le temps de coagulation passe de 2 mn en moyenne le premier jour à 3, 4, 6, 8 mn chaque jour suivant, pour atteindre 10 mn le huitième; l'inactivité est complète au douzième jour.

2. Le myocarde fournit un facteur de même nature que celui du poumon, mais il ne lui est pas identique. D'une part, il paraît moins actif, car le temps de coagulation est au minimum de 3 mn; d'autre part, il provoque une rétraction du caillot, mais incomplète; la trame de fibrine est lâche et grossière. Il s'inactive dans les mêmes délais que le facteur pulmonaire.

3. Ajoutons alors, simultanément, à 10 cm³ de sang ou de plasma hépariné, 1 cm³ d'extrait pulmonaire et 1 cm³ d'extrait cardiaque. Le temps de coagulation totale est notablement raccourci : il est de 30 s à 1 mn 30 s. En outre, la rétraction du caillot est complète en 3 à 4 h, avec bonne exsudation du sérum.

4. *Conditions d'activité du facteur pulmonaire.* — Il provoque en 2 h (4 cm³ pour 10 cm³) la coagulation du sang rendu incoagulable par le citrate trisodique (4 g/l) : son activité ne dépend donc pas directement des ions Ca^{++}. Il coagule en 1 mn (2 cm³ pour 10 cm³) le sang citraté qui a été recalcifié par le chlorure de calcium et qui, spontanément, fait son caillot en 4 mn.

([1]) J. André Thomas et A. Alfsen-Blanc, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 415 (*Biblio. ant.*).

Lorsque le facteur pulmonaire est devenu, par vieillissement, suffisamment inactif pour ne plus coaguler le sang hépariné, il y provoque néanmoins la formation d'un précipité floconneux qui sédimente. Or, le sang surnageant n'est plus coagulable si l'on neutralise sa dose d'héparine par une quantité équivalente de sulfate de protamine, dans des conditions où sang ou plasma témoins coagulent en 20 mn. Il semble donc que, sous l'action du facteur pulmonaire insuffisamment actif, le fibrinogène ait été, non pas transformé en fibrine, mais simplement précipité. D'autre part, l'héparine mise en présence de l'extrait conserve ses propriétés anticoagulantes sur le sang.

Les conditions d'activité du facteur pulmonaire sont : 37° C environ (il est pratiquement inactif vers 15° contrairement au système coagulant classique), pH 7,1 à 7,5, emploi de sang frais (conservé au plus sept jours à 4° C). Il est plus actif sur le sang veineux, surtout fortement réduit par CO_2 que sur le sang saturé de O_2. Il est inactivé, de même que le facteur cardiaque, à 60° C et par KCN.

Des réducteurs tels que l'acide ascorbique, l'α-tocophérol, sont capables de réactiver, mais de façon seulement partielle, le facteur vieilli. Par contre, des oxydo-réducteurs soufrés, lorsqu'ils sont à l'état réduit : la cystéine, le glutathion, lui redonnent son activité initiale, du moins s'il n'a pas plus d'une quinzaine de jours. Or, cette activité est liée à la présence de groupes sulfhydrylés; la réaction au nitroprussiate de potassium, qui est fortement positive, cesse lorsque le facteur devient inefficace.

L'extrait brut lyophilisé conserve ses propriétés coagulantes pendant au moins six semaines. Chez le Chien hépariné (5 mg/kg), l'injection intraveineuse d'une dose convenable de facteur pulmonaire ramène en une dizaines de minutes le temps de coagulation à la normale; de plus, localement, le facteur est hémostatique. Enfin, chez le Chien normal, non hépariné, l'injection intraveineuse de facteur purifié rend le sang de l'animal incoagulable pendant environ un jour; *in vitro*, ce sang reste incoagulable, même après addition de thrombine : le fibrinogène y a disparu.

Discussion. — Le facteur pulmonaire, en synergie avec un facteur cardiaque qui a sans doute la signification d'un cofacteur, provoque la coagulation du sang citraté et celle du sang hépariné : il est antihéparine *in vitro* et *in vivo*. En outre, dans le sang normal circulant, il est antifibrinogène. Il n'est cependant, ni une thromboplastine, ni, d'après ses propriétés, la prothrombine ou la thrombine, celle-ci pouvant d'ailleurs rendre le sang incoagulable dans les vaisseaux pendant quelques heures [2], [3]. Il n'agit pas directement sur l'héparine, à l'instar de la prota-

---

(2) R. JURGENS et A. STUDER, *Helv. Physiol. Acta*, 6, 1948, p. 130.

(3) M. GUILLOT, A. FIEHRER et H. DIACONO, *Vie médic.*, 1951, p. 54.

mine, mais a une action plus complexe, physiologique, sur les effets de l'héparine. En somme, ses conditions d'action et ses propriétés permettent, semble-t-il, de lui assigner, dans l'organisme, une fonction régulatrice de la coagulation du sang.

Il intervient vraisemblablement lors de la transformation du fibrinogène en fibrine. Le rôle des groupes—SH libres, qui existent dans la molécule de fibrinogène et dont la participation a été envisagée lors de la formation de la fibrine (4), nous semble important. Bien entendu, le mode d'action du facteur pulmonaire ne se limite pas au rôle des groupes—SH : ainsi, la cystéine transforme le plasma hépariné en un gel fragile, mais ne le coagule pas; en outre, les —SH ne réactivent le facteur que s'il est inactivé depuis peu. Enfin, l'intervention d'un cofacteur cardiaque dans l'édification rapide d'une trame normale de fibrine, montre la complexité du *mécanisme pulmonaire de régulation de la coagulation sanguine* que nous avons mis en évidence.

Alors que la neutralisation de l'héparine par la protamine, dans le sang circulant, pour des fins chirurgicales, est assez aléatoire et non naturelle, notre facteur est susceptible de ramener en quelques minutes le sang du Chien hépariné à un temps de coagulation normal, par un mécanisme physiologique.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la sensibilité hormonale et l'importance trophique du système de ganglions sympathiques terminaux.* Note de MM. **Christian Champy** et **Roger Coujard**, présentée par M. Paul Portier.

Dans une série de recherches antérieures (1), nous avons l'un ou l'autre exposé les raisons qui tendaient à prouver que la sensibilité aux diverses hormones, provoquant des croissances, ne tenait pas aux tissus eux-mêmes mais aux ganglions sympathiques terminaux qui les innervent.

Les preuves indirectes données jusqu'ici avaient besoin d'être confirmées par des expériences directes de destruction des ganglions sympathiques sensibles, peu faciles car ces ganglions sont microscopiques, ce qui nécessite à chaque expérience un contrôle histologique *a posteriori* de leur destruction. Leurs lésions entraînent par ailleurs de graves retentissements qui causent la perte de beaucoup d'animaux. Mais, ces difficultés surmontées, certains ganglions ont l'avantage d'être pairs et symétriques,

---

(4) R. N. Lyons, *Austr. J. Exp. Biol. Med. Sc.*, 23, 1945, p. 131.

(1) R. Coujard, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 77, 1943, fasc. 1; C. Champy, R. Coujard et M. Demay, *Annales d'Endocrinologie*, 2, 1950, n° 3; C. Champy et M. Demay, *Arch. Zool. expér. et gén.*, 86, 1949, n° 2.

ce qui permet de comparer le côté lésé au côté sain. C'est pourquoi nous avons choisi d'abord les ganglions para-utérins et para-prostatiques qui sont de ce type.

La destruction de ces derniers entraîne l'hémiatrophie du tractus génital qui reste du côté lésé dans un état analogue à celui du castrat, donc, de ce côté, la suppression du ganglion entraîne l'insensibilité des tissus terminaux à la testostérone. D'autre part, le testicule du côté lésé reste aspermatogène, ce qui traduit son insensibilité à l'hormone gonadotrope; le côté non lésé reste sensiblement normal (2).

Les contrôles histologiques montrent que la sensibilité testiculaire est due surtout à un noyau cellulaire inférieur du ganglion, celle du tractus au noyau supérieur. On voit aussi que la plupart des fibres, issues du ganglion inférieur, suivent le canal déférent. Nous avons pensé que l'arrêt de spermatogénèse, qu'on sait être la conséquence de la ligature ou l'interruption du déférent, était peut-être due à la section des fibres sympathiques péridéférentielles. Nous avons donc comparé des fistules déférentielles à la peau, après section transversale du déférent, c'est-à-dire après interruption de ces fibres (méthode qui, d'autre part, élimine l'action possible de la rétention), avec des fistules faites en incisant longitudinalement le déférent sans section, c'est-à-dire en lésant le moins possible les fibres nerveuses. Dans le premier cas, il y a aspermatogénèse complète; dans le second, toutes choses restent à l'état normal. C'est donc bien l'interruption du sympathique péridéférentiel qui cause l'aspermatogénèse, c'est-à-dire annihile l'action de la gonadotrophine qui s'exerce normalement du côté non lésé.

Chez la femelle, la destruction du ganglion para-utérin produit de même des arrêts du développement de la corne utérine (avec atrésie des follicules ovariens du côté lésé et un peu de l'autre côté) (fibres croisées). On observe aussi parfois une forte asymétrie mammaire de l'ordre de 1 à 2. Le plus curieux est l'asymétrie du vagin dont une moitié reste subanœstrale, l'autre étant typiquement œstrale.

Tous ces faits établissent donc que le substratum de la sensibilité aux hormones se situe dans certains ganglions sympathiques périphériques. La petite masse de ces ganglions explique d'ailleurs la petite quantité d'hormone nécessaire. Ces expériences expliquent aussi des faits d'asymétrie d'organes sensibles aux hormones relevés dans diverses observations médicales et jusqu'ici inexplicables (3).

---

(2) Quelques lésions discrètes et curieusement localisées en fusées indiquent l'existence de quelques fibres croisées qu'on retrouve d'ailleurs histologiquement.

(3) Nous avons montré, d'autre part, que les cellules nerveuses semblent agir sur la croissance des tissus par les intermédiaires chimiques qu'elles élaborent, l'acétylcholine et

Mais, au cours de ces expériences, nous avons pu observer un curieux retentissement à distance des irritations persistantes du sympathique terminal. Ces ganglions, qu'on pensait d'*intérêt purement local*, se montrent en connexion avec les systèmes terminaux voisins, qui eux ne sont pas sensibles aux hormones.

Ces irritations produisent plus ou moins rapidement des retentissements à très grande distance, soit presque immédiats, en quelques jours : infarctus cérébraux pulmonaires ou rénaux; soit tardifs; après 3 à 6 mois : altérations trophiques du rein, de la surrénale, de la thyroïde, de la sous-maxillaire, de l'hypophyse et du diencéphale. Elles restent généralement unilatérales s'il s'agit d'organes pairs et ne sont évidemment pas de cause hormonale. Un retentissement diencéphalique se manifeste presque constamment et se traduit par des retards de croissance. On observe aussi des ulcères gastriques typiques qui ne se produisent pas spontanément chez le Cobaye [4]. Ces réflexes vasomoteurs ou trophiques, d'une extrême intensité paraissent emprunter des voies périphériques et font comprendre l'importance anatomique bien connue mais non interprétée des anastomoses tangentielles du sympathique terminal.

Réciproquement, des lésions de divers ganglions terminaux, notamment des ganglions prérénaux ou périurétéraux, peuvent retentir sur le ganglion prostatique et aboutir secondairement à des arrêts de spermatogénèse unilatéraux.

L'importance de ces réflexes tangentiels explique bien un certain nombre de faits pathologiques encore obscurs.

HISTOLOGIE. — *Sur la mise en évidence histologique d'un émetteur α par des phénomènes de fluorescence.* II. Note de M. **Friedrich Ludwig**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'imprégnation des graisses tissulaires avec le radiofluorochrome (RFC) pose des problèmes techniques particuliers. Les colorants ordinaires de corps gras et les fluorochromes liposolubles (chlorophylle) peuvent être apportés à la coupe dans un mélange d'un solvant organique et d'eau distillée [1]. Les hydrocarbures polycycliques sont pourtant obligatoi-

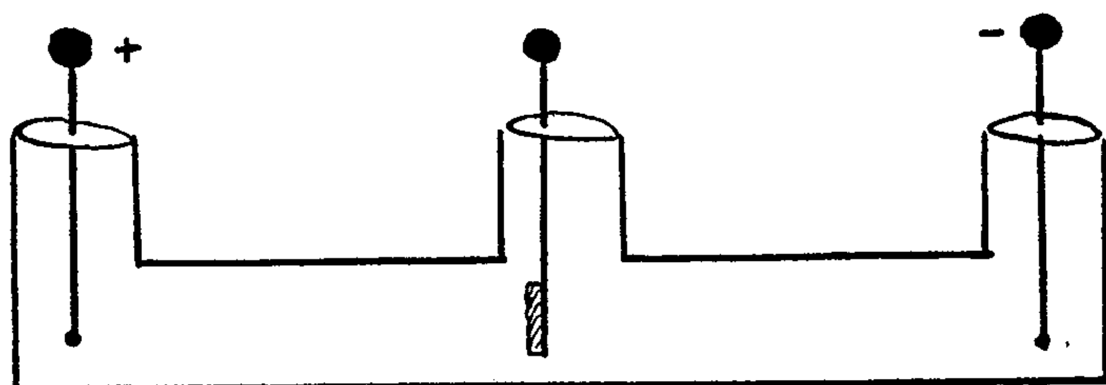
---

l'adrénaline employées localement peuvent reproduire entièrement le processus œstral chez des femelles castrées à ganglions atrophiés. L'histamine reproduit l'effet de la progestérone (C. Champy, M. Demay et R. Samson, *Académie de Médecine*, 24 février 1948 et *J. Physiol.*, 41, 1949).

[4] On les connaît dans les lésions diencéphaliques.

[1] B. Romeis, *Virch. Arch.*, 264, 1934, p. 301.

rement liposolubles ([2]), ([3]). De ce fait, on ne peut donc pas les introduire sous cette forme dans un tissu où l'on veut étudier des éléments solubles dans les solvants organiques. Il faut traiter la coupe dans une solution colloïdale du RFC dans l'eau ([4]), ([5]). Cette solution colloïdale est préparée de la façon suivante : à 1 volume de la solution alcoolique saturée du RFC on ajoute 4 volumes d'eau de source pendant le barbotage d'air et à l'obscurité ([6]). Ensuite, les graisses de la coupe à examiner sont imprégnées avec le RFC par électrocatáphorèse (voir *figure*). Ceci évite des conta-



minations cristallines de la coupe, qui se produisent lors d'un simple séjour de celle-ci dans la solution colloïdale. La molécule de l'acide pyrényle-3 β-acrylique est, dans le champ électrique, portée en direction anodique. Lorsque l'on place la coupe entre les deux électrodes d'un courant de batterie (24 V, 94 A/h) dans un tube de cataphorèse simple (voir *figure*) de 30 cm contenant, à l'embouchure cathodique, 25 cm³ du RFC colloïdal, les particules traversent, pendant une cataphorèse de 6 h, la coupe pour atteindre finalement l'anode. La coupe est introduite dans l'appareil par le tuyau médian. Elle est minutieusement fixée au bord inférieur (baume de Canada) d'une lame de verre verticale. La coupe pend ainsi, comme un rideau, entre les électrodes. Les particules ne s'accumulent que dans les graisses de la coupe, celles-ci étant le seul élément tissulaire dans lequel elles sont solubles et n'étant pas conductibles. Ensuite, la coupe, flottant à la surface de l'eau distillée, est irradiée par une forte lampe ultraviolette (grand microscope à fluorescence, type Reichert) pendant 12-15 h à une distance de 15 cm. La coupe reste à la surface de l'eau distillée après un traitement dans une solution aqueuse de Thymol (0,5 %) ([4]).

Ce procédé permet de détecter, avec un microscope à grande ouverture numérique et après une adaptation complète à l'obscurité, bien des scintillations causées par l'émissions de particules α individuelles. La nature

([2]) G. Bechi, *Ber. Chem. Ges.*, **12**, 1875, p. 397.
([3]) F. Versman, *Chem. News*, **30**, 1874, p. 204.
([4]) F. Ludwig, *Revue d'Opt.*, 1953 (sous presse).
([5]) J. Remy, *J. Phys. Chim.*, **44**, 1946, p. 221.
([6]) F. Ludwig, P. Le Noac'h, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2441.

graisseuse de l'élément fluorescent est confirmée par les méthodes microchimiques ordinaires. Delarue et Ludwig ont ainsi étudié l'apparition de graisses marquées résorbées par voie intestinale dans le poumon d'un chien atteint de pneumonie huileuse expérimentale (7), (8) et montré qu'une certaine fraction des dépôts graisseux est d'origine endogène.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'ablation des pédoncules oculaires sur le développement de l'appareil génital mâle de* Carcinus mænas *Pennant.* Note de Mlle **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

L'ablation des pédoncules oculaires de Crustacés provoque entre autres effets, une accélération du développement de l'ovaire. Panouse (1), chez la Crevette *Leander serratus* Pennant, F. A. Brown Jr (2) et G. M. Jones (3) chez l'Écrevisse *Cambarus immunis* et chez le Crabe *Uca pugilator*, obtiennent une forte accélération de la croissance de l'ovaire, la maturation des oocytes et même une ponte d'œufs mûrs en dehors de l'époque normale de reproduction. Nous avons nous-mêmes (4) obtenu la vitellogenèse et la ponte de femelles de *Carcinus mænas* non plus adultes, mais prépubères.

Le pédoncule oculaire a-t-il la même action gonadotrope sur les organes génitaux mâles ? C'est ce que nous nous sommes proposé de chercher en opérant des *Carcinus mænas* mâles.

Développement normal des testicules. — La dissection de nombreux individus normaux prouve que jusqu'à une longueur céphalothoracique de 21 mm les testicules sont transparents et filiformes. Aux environs de cette taille, leur volume augmente légèrement, des régions blanches se forment qui correspondent à des amas de spermatozoïdes, les canaux déférents se gonflent. Il est à peu près certain que dès cette maturité atteinte le mâle tend à s'accoupler. L'accouplement est le seul caractère sexuel adulte. Tous les autres caractères sont réalisés beaucoup plus tôt au cours de la croissance.

Ablation des pédoncules oculaires. — Une première expérience est tentée en avril 1952. Les animaux opérés ne sont pas adultes et sont élevés en même temps que des témoins. Ils sont disséqués en juin. Depuis l'ablation, ils ont mué une fois. Ceux qui ont atteint la taille adulte présentent des

(7) J. Delarue et F. Ludwig, *J. Méd. Chir. thor.*, 5, 1951, p. 291.
(8) J. Delarue et F. Ludwig, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1953 (sous presse).
(9) M. Roger et L. Binet, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 1923, p. 28.

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 553; 218, 1944, p. 293.
(2) *Anat. Rec.*, 99, 1947, p. 657.
(3) *Biol. Bull.*, 96, 1949, p. 228-232.
(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1224.

testicules hypertrophiés, blancs, et des canaux déférents excessivement gonflés. Les mâles de taille inférieure ont des testicules également très développés, plus importants même que le testicule adulte normal. Des frottis fixés au Bouin et colorés à l'hémalun-éosine permettent d'y déceler des spermatozoïdes.

Une seconde expérience est tentée en septembre sur des mâles plus jeunes. Leur longueur s'échelonne de 12 à 14 mm et ils sont groupés en deux lots : huit sont privés de pédoncules, six sont conservés comme témoins. Bien que la détermination du stade d'intermue soit délicate à faire chez ces jeunes animaux, il est à peu près certain qu'ils se trouvent à un stade antérieur au stade D.

Après un mois d'élevage, un animal sur huit opérés a mué une fois alors que tous les témoins ont mué. Après deux mois d'élevage, les animaux sont disséqués.

Le résultat est le même que celui obtenu en avril. Les opérés qui, sauf un, ont toujours la taille de départ des expériences présentent des testicules volumineux et blancs. Les témoins accusent un développement sensible à partir de 20 mm.

L'ablation des pédoncules oculaires chez le mâle a donc un effet très net sur les gonades. Que les Crabes atteignent l'état adulte ou non après l'opération, il y a augmentation du volume des testicules, surtout des canaux déférents, en même temps qu'une maturation plus précoce des gamètes. Cette maturité sexuelle anticipée s'accompagne-t-elle de l'accouplement du jeune *Carcinus* ? Le fait n'a malheureusement pas pu être vérifié, car au moment des expériences nous ne disposions pas de femelles adultes venant d'effectuer une mue.

Nous conclurons donc simplement en disant que le pédoncule oculaire du crabe mâle *Carcinus mænas* joue, avant comme après la puberté, un rôle inhibiteur dans la croissance et la maturation des testicules, rôle analogue à celui qu'il exerce sur les ovaires chez la femelle.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Action de quelques androïdes sur la réserve alcaline sanguine et rapport de cette action avec la constitution chimique de ces stéroïdes.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Robert Courrier.

Les expérimentateurs et les cliniciens sont d'accord pour reconnaître combien il est difficile de classer les stéroïdes en termes qui puissent à la fois satisfaire la chimie et la physiologie. Nous ne croyons cependant pas la chose impossible et nous avons montré que les investigations chronaximétriques peuvent être d'une aide précieuse (1). Nous pensons également

(1) R. Lecoq, P. Chauchard et H. Mazoué, *Thérapie*, 7, 1952, p. 444.

que la détermination de l'influence de tels corps sur la réserve alcaline sanguine du lapin est aussi susceptible de fournir des indications valables et déjà nous avons poursuivi de telles déterminations avec quelques stéroïdes [2]. Nous nous sommes proposé, dans ce travail, d'étendre nos recherches antérieures en les appliquant notamment à quelques stéroïdes *androïdes*.

Les substances que nous avons choisies à cet effet furent les suivantes : l'adrénostérone ou androst-4 en 3.11.17-trione, la 3β-oxyandrost-5 en 17-one, la transdéhydroandrostérone ou androstène-3β-ol.17-one, le dipropionate d'androstène-3β, 17α-diol et le dipropionate du 17β-méthyl androstène-3β 17α-diol. Alors que les trois premiers peuvent être considérés comme des androïdes surrénaux, les autres sont des produits de synthèse. Nous devons, au Professeur T. Reichstein et aux Établissements Grémy et Roussel, d'avoir pu disposer de produits cristallisés purs, dont nous nous sommes servi sous la forme de dispersions aqueuses, renfermant 10 à 20 % de tween 80 et de concentrations allant de 0,04 à 0,10 %.

Selon notre technique habituelle, nous avons injecté, dans la veine marginale d'un lapin adulte de 2 kg environ, 2 à 5 mg des substances précédentes. Des ponctions cardiaques permettaient de déterminer avant l'injection, puis 6 à 8 h et 24 h après, la réserve alcaline plasmatique.

Nous groupons, dans le tableau ci-après, la moyenne des chiffres obtenus, chaque fois sur six lapins, avec les cinq substances androïdes précédemment citées. A titre de comparaison, nous y joignons les résultats concernant quelques autres corps [3] aux formules connues et aux propriétés caractéristiques :

Moyennes des réserves alcalines plasmatiques déterminées chez le lapin recevant par voie intraveineuse quelques androïdes et autres stéroïdes.

Produit utilisé.	Dose injectée (mg).	Réserve alcaline.		
		Avant l'injection.	6-8 h après.	24 h après.
Adrénostérone	2	41,6	35,8	31,1
Transdéhydroandrostérone	2	32,6	37,7	36,3
Oxyandrostérone	2	37,4	44,3	46,4
Androstènediol (dipropionate)	5	32,7	35,4	40,8
Méthyl-androstènediol (dipropionate)	5	41,4	34,7	32,0
Testostérone	1	41,6	31,8	36,7
Désoxycorticostérone	2,5	39,2	35,3	36,5
Œstradiol	1	39,8	43,2	43,8
Progestérone	2,5	43,7	36,1	42,7

[2] *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 999 et *Ciba Foundation Colloquia on Endocrinology*, **4**, 1952, p. 446.

[3] *Thérapie*, 5, 1950, p. 307.

Comme l'on peut s'en rendre compte, on note une augmentation de la réserve alcaline plasmatique dans trois cas (après injection de trans-déhydroandrostérone, d'oxyandrostérone et d'androstènediol) et une diminution dans les deux autres (adrénostérone et méthylandrostènediol).

Dans l'ensemble, ces faits correspondent avec les observations faites à l'aide de la chronaximétrie, en collaboration avec P. Chauchard et H. Mazoué, qui amènent à considérer les corps qui élèvent la réserve alcaline, comme des substances alcalosiques et les autres comme des substances acidosiques. Il ne peut y avoir de discussion que pour l'androstérone qui, contradictoirement, neutralise les effets nerveux de l'injection de chlorure d'ammonium (acidogène), mais se comporte, dans toutes les autres réactions, comme acidosique ([4]). Les modifications sanguines rapportées, se montrant en faveur de l'acidose, lèvent le doute que la chronaximétrie laissait planer.

On voit, par ailleurs, que si, dans son action sur la réserve alcaline, l'adrénostérone se montre acidosique, comme la testostérone, la trans-déhydroandrostérone et l'oxyandrostérone sont, au contraire, alcalosiques. Il semble donc que les substances androïdes se rangent en deux types opposés, tout comme les hormones sexuelles féminines, puisque l'œstradiol alcalosique (œstroïde) est antagoniste de la progestérone acidosique (lutoïde).

Tout porte à croire que la constitution chimique des corps joue un rôle dans leur activité physiologique ou thérapeutique; mais des modifications importantes peuvent survenir, soit par la simple suppression d'une fonction, soit par son introduction. Une preuve en est donnée par la fixation du groupe méthyl sur l'androstènediol; ce corps, alcalosique, devenant acidosique par simple méthylation. Ajoutons que, cliniquement, l'androstènediol (alcalosique) favorise la maturation du follicule ovarien, comme l'œstradiol (également alcalosique), alors que le méthylandrostènediol (acidosique) se montre incontestablement antiœstrogénique ([5]).

En outre, certaines constatations méritent d'être enregistrées (que nous avions déjà mises en évidence chronaximétriquement) : tous les androïdes (qui ont une fonction OH en 3) sont alcalosiques comme l'œstradiol, alors que l'andrénostérone, qui est acidosique comme la testostérone et la progestérone, possède en 3 une fonction cétone.

Conclusions. — Les modifications de la réserve alcaline survenant après injections intraveineuses permettent (en s'aidant de la chronaximétrie), de subdiviser les androïdes surrénaux, tout comme les hormones féminines, en deux groupes opposés, les uns acidosiques et les autres alcalosiques.

([4]) *Communication à la* 21e *Réunion de l'Association des Physiologistes*, Paris, 1953.
([5]) J. Villiaumey, *Sem. Hôp. Paris*, 29, 1953, p. 237.

Produit synthétique, l'androstènediol peut, par méthylation, voir ses propriétés s'inverser; l'un (alcalosique) se révèle œstrogénique et progestatif et l'autre (acidosique) anti-œstrogénique.

Ainsi, l'activité des stéroïdes paraît liée à leur action acidobasique et à leur constitution chimique.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'identification de la substance de croissance provoquant les tumeurs des chênes attaqués par* Agrilus Biguttatus *Fab.* (*Coléopt.* Buprestidæ). Note de Mme **Janine Gouvernel-Guillemain**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'extrait alcoolique de la partie malade de l'arbre a été chromatographié sur alumine et sur gel de silice. Dans tous les cas, nous avons obtenu un fractionnement nous permettant de conclure à l'existence de deux facteurs de croissance.

Dans une étude des lésions provoquées chez divers chênes par *Agrilus Biguttatus* Fab., C. Jacquiot a mis en évidence [1], l'action excito-formatrice d'une substance émise par la larve de cet insecte et qui provoque des réactions tumorales des tissus des arbres attaqués. La partie malade contenant le produit actif se trouve sous forme de vermoulure localisée dans des galeries sinueuses du liber, plus ou moins profondes et entourées de tissus nécrosés que l'on dissèque au scalpel. Cette vermoulure et les tissus périphériques ont été soumis à une extraction, à froid, à l'alcool, qui s'avère être le meilleur solvant du produit actif.

Le test utilisé pour vérifier la présence de produit actif dans les extraits est un test biologique consistant à essayer l'action des substances extraites sur des cultures de tissu de tubercules de Topinambour.

Le ou les facteurs de croissance auxquels nous avons affaire, se trouvent vraisemblablement à des concentrations très faibles, peut-être de l'ordre de 10^{-6}, noyés dans une quantité importante de corps, tels que des produits phénoliques, tanins en particulier.

Un fractionnement de nos extraits alcooliques a été effectué par chromatographie, soit sur disque, soit sur microcolonne. Les premiers essais ont été faits sur disque d'alumine, en présence du solvant N-butanol-acide acétique-eau (40, 10, 50). Le développement du chromatogramme, pratiqué avec le même solvant donne, après repos de quelques heures, une série de zones concentriques, bien définies, visibles seulement en lumière de Wood. Les zones se succèdent, du centre vers la périphérie, dans l'ordre de fluorescence suivant : marron pourpre, jaune vif, pourpre, bleu clair.

---

[1] *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 241; **231**, 1950, p. 1552; *Revue de Path. Végét. et d'Entom. Agric. de France*, **29**, n° 4, 1950.

Ces zones ont été disséquées et extraites à l'alcool à 95°, les solvants tels que le benzène, l'éther de pétrole, l'éther n'étant pas suffisamment éluants pour les produits en jeu. Les différentes fractions recueillies ont été concentrées et soumises au test biologique.

Il est apparu que nous avions, dans chaque chromatogramme, deux zones d'activité correspondant, l'une à la zone de plus grande adsorption (fluorescence marron), l'autre à la zone de plus faible adsorption (fluorescence bleue). Les extraits provenant des autres zones nous ont donné un test négatif.

Un grand nombre d'essais ont été alors faits sur microcolonne, soit avec le même solvant, soit avec le mélange N-butanol, eau; après découpage des colonnes et élution à l'alcool, nous avons abouti aux mêmes conclusions. Il est à noter que la présence d'acide acétique dans le solvant favorise un meilleur partage, mais rend, par contre, l'élution encore plus difficile. Elle n'est alors totale qu'à chaud.

Nous avons donc essayé d'utiliser des colonnes de gel de silice. Les solvants essayés ont été : N-butanol, N-butanol, eau et N-butanol, acide acétique, eau-méthanol et développement dans ce cas au mélange méthanol-acétate d'éthyl (2.1). Le fractionnement s'est effectué rapidement en trois zones colorées visibles, brun roux au sommet de la colonne, jaune au centre et vert gris à la partie inférieure. L'élution a été possible directement en utilisant l'alcool ou le mélange méthanol-acétate d'éthyl (2.1) ou (3.1).

Dans tous les cas, nous avons encore retrouvé deux zones d'activité se situant comme précédemment dans les parties extrêmes du chromatogramme. L'élution de la partie du produit la plus adsorbée est encore difficile, mais plus facilement réalisable qu'en utilisant l'alumine comme support. Ceci nous permet d'envisager un premier fractionnement de notre extrait alcoolique de vermoulure en opérant à une température inférieure à 45°, ordre de grandeur de la température à laquelle doivent se former les facteurs de croissance que nous cherchons à extraire.

Le contrôle biologique qui a porté sur plusieurs centaines de tests nous a donc permis de constater l'existence non pas d'un, mais de deux facteurs de croissance différents qui se situent aux extrémités des chromatogrammes, le gel de silice étant un meilleur support pour l'extraction des produits.

A 16 h 10 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Mécanique, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats, à la place vacante par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

En première ligne............	M. **Jean Leray**.
En seconde ligne.............	M. **Charles Platrier**.
En troisième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*......	MM. **Georges Darmois**, **Maurice Garnier**, **Jean Mandel**, **Yves Rocard**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 5 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 MARS 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *L'ordination des ensembles.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Considérations relatives au problème de Souslin.

Si s est une section de l'ensemble de fermeture $V = V(E)$ d'un ensemble ordonné E, $s' = s$. E contient au moins deux points et est une section de E. En conséquence, si E vérifie la condition de Souslin, il en est de même de son ensemble de fermeture. E est un ensemble partout dense sur un continu C où l'on a éventuellement remplacé une infinité de points par des couples de points consécutifs.

Supposons comme Souslin, E continu ordinal.

Nous distinguons parmi les sections de E les tranches t possédant deux points extrêmes et les intervalles, intérieurs de tranches.

Tout intervalle i se décompose par une opération $K(i)$ en une famille d'intervalles $i(n)$, tels que $i - \Sigma i(n)$ soit (ordinalement) parfait totalement discontinu.

Nous énumérons les $i(n)$ conformément à une permutation de la suite normale (N) des entiers positifs, elle-même semblable à l'ensemble des points dyadiques. Si $n = 2^{k-1} + p - 1$ $(1 \leqq k,\ 1 \leqq p \leqq 2^{k-1})$, n correspond à $(2p-1)/2^k$.

Donc $4 \prec 2 \prec 5 \prec 1 \prec 6 \prec 3 \prec 7$.

Nous formons des suites d'entiers $\Sigma_\alpha = (n_1, n_2, \ldots, n_\beta)(\beta < \alpha)$ telles que la tranche $t(\Sigma_\alpha)$ existe, la famille Φ_α des Σ_α étant dénombrable, et les conditions suivantes sont vérifiées :

1° Toute suite Σ_β commençante de Σ_α est dans Φ_β, et $\Phi_{\alpha+1}$ est composée des suites $(\Sigma_\alpha, n_\alpha)$, Σ_α étant quelconque dans Φ_α et n_α entier positif quelconque.

(*) Séance du 2 mars 1953.

2° Si $\beta < \alpha$, $t(\Sigma_\alpha)$ est contenu dans $i(\Sigma_\beta)$. Les tranches $t(\Sigma_\alpha, n_\alpha)(1 \leqq n_\alpha < \omega)$ sont le résultat d'une opération K appliquée à $i(\Sigma_\alpha)$. Si α est de seconde espèce, $t(\Sigma_\alpha)$ est la tranche majeure commune aux $t(\Sigma_\beta)$ [et aux $i(\Sigma_\beta)$] pour les Σ_β commençant Σ_α.

On doit observer que, pour chaque valeur de α, l'ordination des $\iota(\alpha)$ dans E est alphabétique.

$E - \sum i(\Sigma_\alpha) = P_\alpha$ est parfait totalement discontinu; $P_{\alpha+1} - P_\alpha$ existe dans chaque $i(\Sigma_\alpha)$ et y est parfait totalement discontinu; A tout x de E correspond un nombre α tel que x est dans P_α.

Si les α sont bornés par un nombre ν de la classe II ($\nu < \Omega$), E est le continu linéaire.

Supposons les α non bornés, sinon par Ω. Toujours en vertu du principe que, si un ensemble bien ordonné m_λ de points de E est constamment croissant ou constamment décroissant, les λ s'arrêtent devant un premier nombre de la classe II, toute section de E où α est borné est contenue dans une section majeure σ de même nature. Retirons de E ces sections σ, qui sont disjointes, donc en quantité dénombrable; (en conservant une extrémité de chacune d'elles), il reste un continu. Les α des diverses σ étaient bornés par un même nombre $\mu < \Omega$. Pour $\alpha > \mu$, $P_{\alpha+1} - P_\alpha$ était parfait sur chacun des $i(\Sigma_\alpha)$, lequel était décomposable par K sans arrêt. Pour $\alpha > \mu \times \omega$, la réduction $E - \Sigma\sigma$ laisse subsister les $t(\Sigma_\alpha)$ avec leurs rangs anciens α. Supposons l'opération faite dès le début.

Si $x(\Sigma_\alpha)$ est l'origine de $t(\Sigma_\alpha)$, les $x(\Sigma_\alpha)$ sont partout denses sur P_α. Mais E ayant des points dans $i(\Sigma_\alpha)$ quel que soit α, E n'est pas séparable; E n'est pas linéaire. Observons que les $x(\Sigma_\alpha)$ sont ordonnés entre eux dans E conformément à l'ordre alphabétique des Σ_α. Si Σ_β commence Σ_α, $x(\Sigma_\beta) \prec x(\Sigma_\alpha)$.

Les suites ne contenant qu'un nombre fini d'entiers n_β différents de 1 forment un système Φ'_α dont les Σ'_α vérifient la première condition numérique imposée aux Φ_α, Σ_α. Si pour cet ensemble de suites les tranches $t(\Sigma'_\alpha)$ vérifiant les conditions posées existaient, il suffirait de constater que, pour les Σ'_α uniquement formées de chiffres 1, la suite $x(\Sigma'_\alpha)$ de type τ_Ω serait ordinalement croissante dans E. La condition de Souslin ne serait pas vérifiée.

Tout revient à prouver la possibilité de convertir par application conforme le numérotage des tranches $t(\Sigma_\alpha)$ de façon que celle-ci devienne une $t(\Sigma'_\alpha)$.

On voit immédiatement la possibilité de cette conversion pour l'ensemble des Φ_β solidairement pour $\beta \leqq \alpha$, quel que soit α déterminé. Les deux systèmes numériques réunissant respectivement les Φ_β et les Φ'_β pour $\beta \leqq \alpha$ sont ordinalement semblables. Mais leur application A_α toujours possible peut *a priori* modifier indéfiniment la correspondance $(\Sigma_\gamma, \Sigma'_\gamma)$ pour n'importe quel γ invariable, quand α décrit au delà de γ la classe II. L'application totale de $\Sigma\Phi_\alpha$ sur $\Sigma\Phi'_\alpha$ est incertaine.

Désignons spécialement par Σ'_α la suite uniquement composée de chiffres 1, et par Σ_α celle que A_α applique sur Σ'_α.

Enfin soit $\Sigma^\alpha_{\alpha+1}$ la suite $\Sigma_{\alpha+1}$ diminuée de son dernier terme. La considération des tranches : $x(\Sigma^\alpha_{\alpha+1})$, $x(\Sigma_{\alpha+1})$, jointe à la remarque que, pour une infinité non dénombrable de $\lambda > \alpha$ l'application A_λ fait correspondre à Σ'_α une même suite de Φ_α, pourrait conduire à mettre en défaut la condition de Souslin pour E.

COSMOLOGIE. — *Sur le déplacement des raies spectrales des galaxies et la loi de Hubble-Humason. Confrontation avec la théorie de Lemaître.* Note de MM. **Jean Becquerel** et **Paul Couderc**.

La Note a pour objet : 1° de souligner que le déplacement des raies des galaxies ne doit pas être confondu avec un effet Doppler; 2° de préciser la signification de la vitesse et de la distance dans la relation vitesse-distance; 3° de donner des formules qui permettent de contrôler la théorie de Lemaître, si l'on réussit à augmenter la précision des mesures et à pousser plus loin l'exploration de l'espace.

Le phénomène optique le plus grandiose est le déplacement des raies spectrales, dans la lumière des galaxies lointaines : le record actuel est de 800 Å pour les raies H et K du calcium ionisé. Des raisons profondes conduisent à attribuer ce déplacement à une expansion des distances intergalactiques.

R. C. Tolman [1] a établi une formule importante, qui exprime le changement de longueur d'onde lorsque la distance entre la source de lumière et l'observateur varie avec le temps. Par sa généralité, cette formule ne met pas en relief la *différence de nature* qui existe entre le phénomène observé pour les galaxies et l'effet Doppler-Fizeau qui se manifeste pour les astres de notre galaxie. Ce dernier effet, dû à une vitesse radiale de la source dans un référentiel *à métrique invariable* lié à l'observateur, donne la mesure de cette vitesse *à l'époque de l'émission* et *il est indépendant du trajet parcouru par la lumière*. Au contraire, dans les espaces intergalactiques, *la métrique n'est plus indépendante du temps*, et de ce fait le déplacement des raies spectrales *est essentiellement fonction de la longueur du trajet effectué par la lumière*.

Bien qu'ayant l'un et l'autre une signification cinétique qui permet de les englober dans une même formule, les deux phénomènes sont, au fond, physiquement différents : aussi nous paraît-il regrettable qu'on ait pris l'habitude de les confondre sous la même dénomination d'effet Doppler, qui risque de suggérer une assimilation erronée entre « vitesse de récession » et « vitesse propre » : cette faute a été parfois commise. Aussi proposons-nous que le déplacement dû à l'expansion porte exclusivement le nom « d'effet de récession ».

Une critique plus grave porte sur l'énoncé beaucoup trop vague qu'on

(1) *Relativity, Thermodynamics and Cosmology*, p. 288, Oxford Univ. Press, 1946.

donne toujours de la loi de Hubble-Humason : les vitesses de récession des galaxies sont proportionnelles à leurs distances. Or, non seulement la vitesse et la distance d'une même galaxie varient entre l'époque t_1 de l'émission et l'époque t_2 de réception de la lumière, mais les grandeurs auxquelles se rapporte la loi sont définies par la manière dont on les évalue; il est donc indispensable de préciser.

Dans la loi expérimentale, que Hubble et Humason donnent comme linéaire :

$$(1) \qquad v_D = h\,d_H, \qquad h \text{ indépendant de la galaxie observée,}$$

v_D est une vitesse *fictive, définie par la formule de Doppler-Fizeau en mécanique classique*; elle n'a pas ici d'interprétation physique simple.

La distance d_H évaluée d'après la magnitude apparente de la galaxie, dont dont on suppose connu l'éclat intrinsèque, n'est la distance *actuelle* de la source que si l'on apporte à la magnitude brute observée des corrections tenant compte : 1° du décalage du spectre; 2° de l'évolution de la galaxie (qui ne peut plus être considérée comme une source invariante quand des centaines de millions d'années s'écoulent); 3° de la réduction, par récession, du nombre des photons envoyés vers l'observateur, dans le rapport $c/(c+v_1)$ (v_1 vitesse à l'époque t_1 de l'émission); 4° de la courbure de l'espace.

La première correction a été faite, *grosso modo*; la seconde, naguère méconnue, sera difficile. Nous allons montrer comment les deux dernières, qui n'ont pas été faites, modifient le caractère linéaire de la loi.

Nous envisagerons seulement les théories qui considèrent l'espace comme homogène et isotrope sous un aspect ultra-macroscopique, et *fermé*. Le carré de l'intervalle spatio-temporel élémentaire peut s'écrire :

$$(2) \qquad ds^2 = c^2\,dt^2 - R^2(t)\,[d\chi^2 + \sin^2\chi\,(d\theta^2 + \sin^2\theta\,d\varphi^2)].$$

Le terme spatial, extension tridimensionnelle du carré de l'élément de longueur sur la surface d'une sphère, représente un espace sphérique de rayon $R(t)$. Le système de référence est supposé tel qu'il n'y ait pas d'autre vitesse *systématique* que celle due à la variation de R. Enfin l'observateur, supposé immobile dans ce référentiel, sera placé à l'origine des coordonnées. Soit un objet céleste sur un grand cercle $d\theta = 0$, $d\varphi = 0$; à l'époque t sa « distance vraie » à l'observateur est $r = \chi R(t)$, et il est « au repos » sur ce cercle lorsque sa « vitesse propre » $R(t)\,d\chi/dt$ est nulle. Comme les galaxies ont des vitesses propres négligeables devant leurs « vitesses de récession » $\chi\,dR(t)/dt$ dès que leur distance angulaire χ n'est pas extrêmement petite, nous les considérerons comme étant au repos.

Tenant compte des deux corrections omises, la vitesse v_D et la distance d_H évaluées par Hubble et Humason correspondent aux formules suivantes :

$$(3) \qquad v_D = c\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1\right); \qquad d_H = R(t_2)\,\chi\sqrt{1 + \frac{v_1}{c}}\,\frac{\sin\chi}{\chi} = R(t_2)\sin\chi\sqrt{1 + \frac{v_1}{c}},$$

$R(t_2)\chi$, distance actuelle, intervient dans d_H conformément à la notion de distance définie par Tolman qui correspond le mieux aux opérations photométriques.

$$(4)\qquad \frac{\lambda_2}{\lambda_1}=\frac{R(t_2)}{R(t_1)}\qquad \text{(conservation de l'impulsion d'un photon).}$$

Nous allons maintenant particulariser, en adoptant la théorie de Lemaître qui a établi la formule

$$(5)\qquad \frac{dq}{q\,dt}=\frac{c}{R_E\sqrt{3}}\sqrt{1-\frac{3}{q^2}+\frac{2}{q^3}};\qquad q=\frac{R(t)}{R_E}>1;$$

valable seulement après une traversée, avec une vitesse supposée négligeable, du modèle d'Einstein (statique mais instable) de rayon $R_E=\sqrt{2/\varkappa\rho_E}$ ($\varkappa$, constante einsteinienne de la gravitation; ρ_E densité moyenne). On en déduit les formules que voici :

$$(6)\qquad ct=R_E\left[\sqrt{3}\ln\left(\frac{x+1}{x-1}\right)+\ln\left(\frac{\sqrt{3}-x}{\sqrt{3}+x}\right)+\text{const.}\right],\qquad \text{où}\quad x=\sqrt{1+\frac{2}{q}};$$

$$(7)\qquad \chi=c\int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{R(t)}=\ln\left(\frac{\sqrt{3}-x_2}{\sqrt{3}+x_2}\right)-\ln\left(\frac{\sqrt{3}-x_1}{\sqrt{3}+x_1}\right);$$

$$(8)\qquad v(t)=\frac{dr}{dt}=\frac{c\chi(q-1)x}{\sqrt{3}};\qquad [r=\chi R(t)].$$

Donnons-nous une valeur de l'expansion q_2 à l'époque t_2 de l'observation et considérons diverses galaxies, à chacune desquelles correspond un décalage spectral $\lambda_2/\lambda_1=q_2/q_1$ [d'après (4)] : autrement dit, faisons varier q_1. Nous obtenons χ par (7), v_1 par (8), v_D et d_H par (3). D'autre part, la valeur h_0 de v_D/d_H quand on fait tendre q_1 vers q_2 (ou v_D vers 0) est $dq/q\,dt$ (form. 5) pour $q=q_2$. Le tableau indique, pour 4 valeurs choisies pour q_2, le rapport h/h_0 en fonction de v_D.

	$\frac{v_D}{c}$	0.	0,05.	0,10.	0,15.	0,20.	0,25.	0,30.
$q_2=5$	$\frac{h}{h_0}$	1	0,975	0,952	0,934	0,917	0,902	0,889
$q_2=2$	$\frac{h}{h_0}$	1	0,959	0,925	0,893	0,866	0,843	0,822
$q_2=1,5$	$\frac{h}{h_0}$	1	0,937	0,883	0,839	0,800	0,772	0,759
$q_2=1,3$	$\frac{h}{h_0}$	1	0,907	0,831	0,775	0,758	0,915	–

Pour le point antipode ($\chi=\pi$; h/h_0 infini), on trouve :

$$q_2=5,\ \frac{v_D}{c}=3,76;\quad q_2=2,\ \frac{v_D}{c}=0,948;\quad q_2=1,5\ \frac{v_D}{c}=0,476;\quad q_2=1,3,\ \frac{v_D}{c}=0,286.$$

Le tableau montre que la relation entre v_D et d_H s'écarte d'autant plus d'une loi linéaire que q_2 est plus voisin de 1.

Les résultats du Mont-Wilson se sont arrêtés à $v_D = 0,14c$. Le Mont-Palomar a annoncé un résultat $v_D = 0,20\ c$, mais le d_H correspondant reste vague. Tant que l'imprécision de d_H restera supérieure à 10 ou 15 %, le caractère non linéaire de la récession, d'après la théorie de Lemaître, sera masqué dans le domaine actuellement exploré. On peut cependant rejeter dès maintenant, semble-t-il, la valeur $q_2 = 1,3$; qui, pour $v_D = 0,15\,c$ donne un écart à l'unité inacceptable, même avec les imprécisions d'hier.

La confrontation avec les données récentes est révolutionnaire, car elle conduit à une faible expansion. On sait que les distances anciennement acceptées doivent être doublées; il en résulte que h_0, fourni par les galaxies relativement proches, est très voisin de la moitié de l'ancien coefficient. On peut estimer h_0; alors (5) donne R_E et par suite ρ_E et la densité moyenne actuelle $\rho = \rho_E/q_2^3$ en fonction de q_2. Pour $q_2 = 5$, on trouve $\rho = 2,6.10^{-30}\,g/cm^3$, valeur certainement trop petite; si $q_2 = 1,5$, $\rho = 3,6.10^{-28}$; il faudrait abaisser q_2 jusqu'à une valeur trop faible (au plus 1,3) pour obtenir la densité (au moins 10^{-27}) proposée par Zwicky, la théorie de Lemaître exige donc une faible expansion, qui paraît devoir être de l'ordre de $q_2 = 1,5$ ou 2.

Toujours est-il que notre exposé donne, *en principe*, un moyen de contrôler la théorie de Lemaître. Elle n'est acceptable que si l'on peut trouver une valeur de q_2 telle que la courbe calculée $v_D = f(d_H)$ soit en accord incontestable avec la courbe expérimentale. Si l'on y réussit, on en déduira le rayon de l'espace et la densité moyenne, cette dernière sans doute plus exactement qu'il ne paraît possible de l'obtenir par les observations. Mais il faudrait augmenter beaucoup la précision des mesures photométriques et de leurs corrections, et pousser un peu plus loin encore l'exploration de l'espace.

M. **Léon Moret** adresse à l'Académie la troisième édition, complétée d'un addendum, de son Ouvrage intitulé : *Manuel de Paléontologie animale*.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Auguste Chevalier** : Archives des recherches agronomiques au Cambodge, au Laos et au Vietnam. N° 14 : *Les plantes médicinales du Cambodge, du Laos et du Vietnam.* Tome I. *Renonculacées à Cornacées*, par Alfred Petelot. N° 15 : *Expérimentation sur les plantes fourragères en* 1947-1948-1949-1950-1951, par A. Chavancy, J. Dempsey et L. Durand.

par M. **Louis Fage** : *Faune de France*. 57. *Homoptères auchénorhynques*. II. (*Jassidæ*), par Henri Ribaut.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section de Mécanique, en remplacement de M. *Ernest Vessiot*, décédé.

Le nombre de votants étant 67,

M. Jean Leray	obtient	....	38 suffrages
M. Yves Rocard	»	....	14 »
M. Georges Darmois	»	....	6 »
M. Maurice Garnier	»	....	5 »
M. Charles Platrier	»	....	4 »

M. **Jean Leray**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

Mme **Irène Joliot-Curie** prie l'Académie de bien vouloir la compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

M. le Président de la **Société de l'Histoire de l'Ile Maurice** informe l'Académie de l'érection, le 18 avril prochain, d'un monument élevé à la mémoire de l'Abbé **de La Caille**, à l'occasion du deux-centième anniversaire de son débarquement en cette Ile. Il invite l'Académie à s'associer à cette Cérémonie. Un message lui sera adressé.

Le Secrétaire général de la **Société des sciences et des lettres de Varsovie** fait hommage à l'Académie, au nom de cette Société, d'un exemplaire en bronze de la médaille frappée à l'occasion du vingtième anniversaire de la Présidence de M. **Waclaw Sierpinski**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Camille Rosier. *L'Urbanisme ou la science de l'agglomération*.

2° R. Tocquet. *L'entraide dans le monde des animaux et des plantes*. Préface de M. Louis Marin.

3° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc National Albert. Mission H. Damas* (1935-1936). Fasc. 21.

4° Id. *Exploration du Parc National de l'Upemba. Mission G. F. de Witte, en collaboration avec W. Adam, A. Janssens, L. van Meel et R. Verheyen* (1946-1949). Fasc. 15.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines suites itérées*. II.

Note (*) de M. **Mahmud Bajraktarevic**, présentée par M. Gaston Julia.

Exposé de conditions nécessaires et suffisantes de convergence de certaines suites liées à la solution de l'équation de Schröder ou d'Abel.

1. $f(x)$ étant une fonction quelconque définie sur le segment $-a \leqq x \leqq a$, la suite (1) $x_\nu(z, t)$ $(\nu = 0, 1, 2, \ldots)$, pour chaque point t de ce segment, satisfait aux relations (2) :

$$x_\nu(z, t) + x_\nu(2-z, t) = 0 \quad (0 \leqq z \leqq 2), \qquad f[x_\nu(2z, t)] = x_{\nu+1}(z, t) \quad (0 \leqq z \leqq 0, \overline{1} = 1).$$

Si f remplit les conditions (1) de la Note citée (1), ces relations, pour $\nu \to \infty$ et $t = 0$, deviennent

$$\underline{\xi}(z) + \overline{\xi}(2-z) = 0 \quad (0 \leqq z \leqq 2), \qquad f[g(2z)] = g(z) \quad (0 \leqq z \leqq 0, \overline{1}),$$

où $g(t)$ est mis au lieu de $\overline{\xi}(t) + 0$ [ou $\underline{\xi}(t) - 0$]. La dernière équation est une forme de l'équation de Schröder ou d'Abel (3).

2. Si l'on pose $z = d_0, d_1 d_2 \ldots [2 d_i = 1 + (-1)^k, \lambda_k \leqq i < \lambda_{k+1}, k = 0, 1, 2, \ldots, \lambda_0 = 0$ avec $d_i = 0 (i = 0, 1, \ldots, \lambda_0 - 1)$ pour $\lambda_0 > 0]$ et si : *a*. ν est l'entier défini pour chaque n par $(\nu - 1)/2^n \leqq z < \nu/2^n$; *b*. $\lambda_{k_n} = \operatorname{Max} \lambda_k (\lambda_k \leqq n)$; *c*. $n = \lambda_{k_n} + \mu (\mu = 0, 1, \ldots, \lambda_{k_n+1} - \lambda_{k_n} - 1)$, considérons la fonction linéaire

$$F_n(u) = 2^{\mu+1} \left\{ 2 - 2^{\lambda_{k_n} - \lambda_{k_m} - 1} [2 - \ldots - 2^{\lambda_1 - \lambda_0}(2 - 2^{\lambda_0} u) \ldots] \right\} [2^{-n}(\nu - 1) \leqq u \leqq 2^{-n} \nu]$$

pour laquelle on a $0 \leqq F_n(u) \leqq 2$.

Théorème I. — *Soit $g(z)$ $(0 \leqq z \leqq 2)$ une fonction telle que $-a \leqq g(z) \leqq a$, $g(2-z) = -g(z)$, $g(2z_1) = g(2z_2)$ entraîne $g(z_1) = g(z_2)$ $(0 \leqq z_1 \leqq z_2 \leqq 1)$ et E est l'ensemble des valeurs de $g(z)$; alors pour que $[x_n(z, t)]$ $(t \in E)$ soit convergente pour une valeur de z, il faut et il suffit que, pour cette valeur, $g(u_n)$ (où u_n désigne une solution quelconque en u de l'équation $g[F_n(u)] = t$)*

(*) Séance du 23 février 1953.

(1) Pour la signification des notations *voir* M. Bajraktarević, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 881.

(2) Pour $z = p/2^q$ $(0 < p < 2^{q+1}, q \geqq 0)$ il est nécessaire que dans ces relations z soit représenté par la même forme dans le système binaire.

(3) E. Picard, *Leçons sur quelques équations fonctionnelles*, Paris, 1928, p. 155.

tende pour chaque u_n *vers une même limite* $\xi(z)$ *pour* $n \to \infty$, $f(x)$ *étant définie* (4) *par* $f[g(2x)] = g(x)$ *pour toute valeur de* $x \in \mathrm{E}$.

3. Partant de la fonction limite $\xi(z)$ de la suite $[x_n(z, 0)]$ nous allons procéder à l'itération continue de $f(x)$ en modifiant deux théorèmes dus à MM. Morgan Ward et F. B. Fuller (5).

Soit $f(x)$ $(-\infty < x < +\infty)$ une fonction continue et strictement croissante telle que $f(x) > x$, $f(x) \to 0$ $(x \to -\infty)$. Désignons par $f_1(x) = f(x)$, ..., $f_{n+1}(x) = f[f_n(x)]$, ... ses itérées successives et par $f_{-k}(x)$ $(k = 1, 2, \ldots)$ leurs fonctions inverses. Nous indiquerons par le nom d'itérée continue de $f(x)$ toute fonction $\Theta_y(x)$ de deux variables x et y telle que

$$(1) \qquad \begin{cases} \Theta_0(x) = x, \quad \Theta_1(x) = f(x) \quad (-\infty < x < +\infty); \\ \Theta_{y+z}(x) = \Theta_y[\Theta_z(x)] \quad (-\infty < x < +\infty;\ y, z, y+z \geqq -1); \\ \Theta_y(0) \text{ est continue et strictement croissante pour } -1 \leqq y \leqq 0. \end{cases}$$

Théorème 1. — *Toute fonction* Θ *qui satisfait à* (1) *est continue et strictement croissante par rapport à* x *et* y. *Pour chaque fonction* $\Theta = f_y(x)$ *il existe une solution unique* $\psi(x)$, *continue et strictement croissante, de l'équation fonctionnelle*

$$(2) \qquad \psi(x+1) = f[\psi(x)], \qquad \psi(0) = 0$$

telle que $f_y(x) = \psi[\psi^{-1}(x) + y]$ $(-\infty < x < +\infty,\ y \geqq -1)$.

Théorème 2. — $\theta(x)$ *étant une fonction de* x $(0 \leqq x < 1)$ *continue et strictement croissante de* $\theta(0) = 0$ *à* $\theta(1-0) = f(0)$, *toute solution* ψ *continue et strictement croissante de* (2) *a la forme*

$$(3) \qquad \psi(x) = f_{[x]}[\theta(x - [x])],$$

$[x]$ *étant le plus grand entier* $\leqq x$.

Inversement pour chaque fonction $\theta(x)$ *ainsi choisie, l'équation* (3) *donne une solution continue et strictement croissante de* (2).

Maintenant on peut donner le théorème suivant :

Théorème II. — *Si la fonction limite* $\xi(z)$ $(0 \leqq z \leqq 2)$ *de* $[x_\nu(z, 0)]$ *est continue et strictement décroissante et si* $\xi(z) \to +\infty$ $(z \downarrow 0)$ *et* $\xi(z) \to -\infty$ $(z \uparrow 2)$, *alors :* 1° $f_y(x) = \xi[2^{-y}\xi^{-1}(x)]$ $(-\infty < x < +\infty,\ -1 \leqq y < +\infty)$ *est une itérée continue de* $f(x)$; 2° $\psi(x) = \xi(2^{-x})$ $(-1 < x < +\infty)$ *est une solution de l'équation* (2) *ayant la forme* (3).

Inversement, si (2) *a une solution de la forme* (3) *qui satisfait à l'équation* $\psi\{\log[2^y/(2^{y+1} - 1)]/\log 2\} + \psi(y) = 0$ $(-1 < y < +\infty)$ *la suite* $[x_\nu(z, 0)]$ *est toujonrs convergente et sa fonction limite* $\xi(z)$ *est donnée par* $\xi(z) = \psi(-\log z/\log 2)$ $(0 < z < 2)$.

---

(4) Morgan Ward and F. B. Fuller, *Bull. Amer. math. Soc.*, 42, 1936, p. 393-396.

(5) W. Sierpinski, *Fundamenta mathematicae*, 28, Warszawa, 1937, p. 66-67.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains anneaux commutatifs d'opérateurs linéaires*. Note de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Soient E un espace vectoriel sur un corps commutatif K et R un anneau commutatif d'opérateurs linéaires (Si A, $B \in R$ et $\lambda \in K$ on a $A + B \in R$, $AB = BA \in R$, $\lambda A \in R$). Nous supposons que :

1° R contient I et est engendré par l'ensemble de ses projecteurs qui sera désigné par φ.

2° φ est un treillis complet, c'est-à-dire le produit ou la somme d'un ensemble quelconque de projecteurs de φ a un sens et appartient à φ.

Nous munissons l'ensemble de tous les opérateurs linéaires sur E de la topologie de la convergence simple, E étant supposé muni de la topologie discrète. $\bar{R}$ désigne la fermeture de R pour cette topologie. R' désigne d'autre part l'ensemble des commutants de R et R'' le centre de $R' (R \subset \bar{R} \subset R'' \subset R')$. On a les théorèmes suivants :

Théorème 1. — *On peut trouver une famille* E_i (*i nombre ordinal*) *de sous-espaces de* E *tels que :*

1° E *est somme directe des* E_i.

2° E_i *est stable pour tout* $A \in R$, *et tout sous-espace de* E_i *qui est stable pour tout* $A \in R$ *est de la forme* $P(E_i)$ *où* $P \in \varphi$.

3° *Si* $P(E_i) = 0$ *où* $P \in \varphi$ *on a* $P(E_j) = 0$ *pour tout* $j > i$.

Théorème 2. — $R'' = \bar{R}$.

Théorème 3. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $R' = \bar{R}$ *est que tout sous-espace de* E *qui est stable pour tout* $A \in R$ *soit de la forme* P(E), *où* $P \in \varphi$.

RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX. — *Sur l'équilibre des enveloppes coniques minces soumises à la pression hydrostatique*. Note de M. **Ma Min-Yuan**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une enveloppe d'épaisseur constante h dont la surface moyenne est un cône de révolution de sommet O, d'angle d'ouverture 2α et d'axe vertical. Un point P de la surface moyenne sera repéré au moyen des coordonnées polaires $r = OP$ et θ, θ étant l'angle du plan méridien de OP avec un plan de référence. Au point P, nous utiliserons un trièdre trirectangle local $Px_1y_1z_1$; Px_1 est orienté suivant $\overrightarrow{OP}$; Py_1 suivant le parallèle de P orienté dans le sens des θ croissants.

Dans le cas où l'enveloppe conique est soumise à la pression hydrostatique, les efforts en P se réduisent à :

F_r, F_θ, tractions par unité de longueur dans les directions Px_1, Py_1;
— M_r, M_θ, moments de flexion par unité de longueur le long de Py_1, Px_1 et
— T l'effort tranchant par unité de longueur le long de Py_1 selon Pz_1.

En désignant par u, w, les déplacements en P dans les directions Px_1, Pz_1 la détermination de ces sept fonctions inconnues est un problème classique. *On sait qu'en prenant*

$$\frac{dw}{dr} = \varphi, \qquad r = \frac{x^2}{2}$$

la question revient à intégrer le système différentiel

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d\varphi}{dx} - \frac{4\varphi}{x^2} - \frac{24(1-\eta^2)}{Eh^3} r\mathrm{T} = 0 \\ &\frac{d^2(r\mathrm{T})}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{d(r\mathrm{T})}{dx} - \frac{4(r\mathrm{T})}{x^2} + \frac{2Eh}{\mathrm{tg}^2\alpha}\varphi = -\frac{3}{2}q_0 x^2 + \frac{4\delta}{3}x^4\cos\alpha + \frac{4K}{x^2\,\mathrm{tg}\,\alpha} \end{aligned} \right.$$

où E et η sont respectivement les coefficients de Young et de Poisson du matériau et q_0 la pression au sommet du cône; δ est le poids spécifique de l'eau.

L'intégration générale du système homogène déduit de (1), est bien connue ([1]). Elle fait apparaître des fonctions de Bessel. Il semble très remarquable que l'intégration de (1) conduise à des formules finales sous forme finie explicite et couramment calculables par des tables, circonstance qui ne semble pas avoir été notée jusqu'ici. On trouve en effet :

$$\begin{aligned} \varphi = {} & \frac{\mathrm{tg}^2 a}{Eh}\left\{\frac{2}{3}\delta\cos\alpha\, x^4 - \frac{3}{4}q_0 x^2 + \frac{2K}{\mathrm{tg}\,\alpha}\frac{1}{x^2}\right\} \\ & + a J_2(k_1 A x) + b Y_2(k_1 A x) + c J_2(k_2 A x) + d Y_2(k_2 A x), \end{aligned}$$

$$r_{\mathrm{T}} = \frac{\partial h^2\,\mathrm{tg}\,\alpha\sin\alpha}{3(1-\eta^2)}x^2 + \frac{iEh}{\Delta^2\,\mathrm{tg}^2\alpha}[-aJ_2(k_1 A x) - bY_2(k_1 A x) + cJ_2(k_2 A x) + dY_2(k_2 A x)],$$

avec

$$A = \sqrt[4]{\frac{12(1-\eta^2)}{h^2\,\mathrm{tg}^2\alpha}}, \qquad k_1 = 1 + i, \qquad k_2 = 1 - i$$

et a, b, c, d, K constantes à déterminer.

Toutes les autres inconnues du problème s'expriment alors également sans aucun signe de quadrature. Nous pouvons conclure :

Lorsqu'une enveloppe conique de révolution est soumise à des efforts hydrostatiques de révolution, l'intégrale générale des équations de l'équilibre peut s'obtenir explicitement en termes finis, sans aucun signe de quadrature.

Or, la loi précédente des pressions est d'un usage courant dans l'art de

---

(1) *Cf.* A. Love, *A Treatise on the mathematical theory of Elasticity*, 4e édition, Cambridge 1927, Chap. XXIV, A, p. 593.

l'ingénieur; aussi, les applications pratiques de notre résultat sont-elles innombrables : quelques-unes des plus importantes d'entre elles seront présentées ailleurs. Notons que le calcul des constantes d'intégration en fonction des conditions aux limites est laborieux. Nous avons formé les formules explicites correspondantes, trop longues à reproduire ici.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Jets d'hydrogène sensibles aux ultrasons. Écoulement des jets d'hydrogène dans l'air.* Note (*) de M. **Maurice Dubois**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'hydrogène a une viscosité faible $\eta = 857 \times 10^{-7}$ et une masse spécifique très faible $\rho = 893 \times 10^{-7}$ g/cm³, d'où une viscosité cinématique élevée, environ sept fois supérieure à celle de l'air.

Ce gaz convient particulièrement pour produire des jets rapides sensibles aux fréquences élevées. Les jets choisis sont issus de tubes cylindriques de diamètres inférieurs à 1 mm. Les vitesses critiques limitant l'écoulement lamellaire satisfont à

$$V_c = \frac{1920}{D_{cm}}.$$

Les observations sont faites par la méthode optique des ombres. Le jet paraît noir sur fond lumineux. Cette méthode supprime les tâtonnements très minutieux, pour localiser la perturbation, rencontrés précédemment (1).

Cette méthode renseigne aussi sur le comportement du jet en l'absence de toute onde perturbatrice et les résultats consignés ci-dessous précisent les conditions d'*écoulement des jets d'hydrogène* dans l'air libre.

Nous avons noté pour la série de cinq tubes, les observations suivantes :

1° Vitesse minima, pour laquelle apparaît la sensibilité. Celle-ci, dans tous les cas, s'étend déjà à des fréquences inaudibles, supérieures à 18 000, et largement aussi dans le domaine audible.

2° Vitesse intermédiaire, pour laquelle le jet n'est plus lisse que sur une longueur de 6 cm. Plus loin, le jet est ébouriffé en panache et sifflant. Sous l'effet des ultra-sons la colonne lisse se rompt et le bruit se modifie en s'atténuant. Cet état est *très favorable* aux observations, beaucoup plus que ceux qui précèdent ou qui suivent.

3° Vitesse maxima permettant encore des observations sur 1,2 cm de jet lisse à partir de l'orifice. Cette *détermination pratique* fait que, à proportion, les plus petits jets ont des vitesses moins poussées que les gros. Nous avons recherché jusqu'à quelles fréquences ils peuvent réagir, par émission piézo-

(*) Séance du 2 mars 1953.

(1) M. Dubois, *Public. Scient. techn. Minist. Air*, n° 249, 1951, p. 15-16.

électrique des fréquences 250 000, 170 000, 100 000 et au dessous, par les vibrations transversales d'une petite lame d'aluminium.

Diamètre (mm).	Vitesse minima.	Perte de charge.	Vitesse inter-médiaire.	Perte de charge.	Vitesse maxima.	Perte de charge.	V_c.	Fréquences.
0,19	13 400	100	21 500	160	27 000	200	100 000	250 000
0,3	9 500	29	17 200	52,4	22 200	67,6	64 000	170 000
0,5	6 600	7,24	12 800	14	20 000	22	38 400	76 000
0,63	5 600	3,8	9 200	6,3	16 200	11,1	30 500	65 000
0,74	5 300	2,65	7 300	3,65	14 700	7,35	26 000	65 000

Les vitesses sont données en centimètres par seconde. Les pertes de charge, par centimètre de longueur de tube, sont mesurées en centimètres de pression d'eau.

Pour trouver la pression à appliquer à un tube, il faut ajouter, à la perte de charge due à sa longueur, un terme d'énergie cinétique en prenant la formule du débit suivante :

$$\Delta P = \frac{8\eta L}{\pi R^4} D + \frac{\rho}{\pi^2 R^4} D^2$$

ou sous la forme plus pratique, en fonction de la vitesse moyenne d'écoulement en centimètres par seconde :

$$\Delta P_{\text{cm d'eau}} = 68,56 \times 10^{-5} \times \frac{L}{R^2} \times \frac{V}{1000} + 0,09 \left(\frac{V}{1000}\right)^2.$$

Le second terme peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres d'eau.

Nous ajouterons les remarques suivantes :

1° Les jets sont déjà sensibles pour des vitesses égales à 2/10 de la vitesse critique, alors que pour l'air il faut atteindre 3,3/10 et pour le butane 5/10 de la vitesse critique.

2° Contrairement à nos observations habituelles (²) nous nous arrêtons, comme vitesse maxima, à des valeurs très inférieures à la vitesse critique. Si on force la pression pour approcher de celle-ci, la partie lisse du jet devient tellement courte que les observations ne sont plus possibles. Le jet peut encore être lamellaire dans le tube, mais il est tellement rapide et de faible inertie qu'il perd sa stabilité presque à sa sortie dans l'air.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude du diagramme gravité-flux.* Note (*) de Mme **Charlotte Pecker**, présentée par M. André Danjon.

Étude des modèles théoriques correspondant aux solutions du problème du raccord zone radiative, zone convective précédemment trouvées (¹). Ces modèles groupés suivant quatre droites du diagramme gravité-flux, séparent le plan en différentes régions que l'on étudie successivement.

(²) *Ibid.*, n° 249, 1951, p. 41 et 52.

(*) Séance du 2 mars 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 585.

L'étude des adiabatiques $S/k = 131,6$; 145; 150 et 160 a montré sur chacune d'entre elles l'existence de quatre solutions. Les modèles théoriques correspondants se partagent en quatre groupes.

1° La zone convective commence à la fin de l'ionisation de l'hydrogène; la zone convective étroite dans le cas des géantes, devient épaisse lorsqu'on traverse la série principale $\log g = 4$: la profondeur optique est de l'ordre de 40, la profondeur géométrique de l'ordre de 2.10^8 cm, le flux convectif transporté pouvant atteindre 60 % du flux total.

2° La zone convective commence au début de l'ionisation de HeI vers des profondeurs optiques de 3 ou 4. Cette zone convective est épaisse, le flux convectif transporté peut atteindre 60 %.

Cependant, la comparaison de ces modèles et d'un modèle radiatif infini de même gravité et même température effective montre que la différence dans la structure de leurs zones convectives est insuffisante pour expliquer les différences existant entre les étoiles A et F normales et les étoiles à raies métalliques à la manière de Rudkjøbing [2].

3° La zone convective débute en fin d'ionisation de l'hélium I à une profondeur optique $\tau_1 = 0,4$ environ. Cette zone est peu profonde. Les mouvements de convection ne seront jamais sans doute assez importants pour que l'on puisse considérer cette zone étroite comme étant en équilibre adiabatique. La courbe III correspondante (dans le diagramme gravité-flux) est marquée en pointillés.

4° La solution correspondant aux étoiles très chaudes ne semble pas non plus avoir de sens physique, la profondeur de la zone convective étant extrêmement faible.

Les résultats ont été rassemblés dans la figure suivante.

Le long des droites I, II, III, le raccord exact des deux zones radiative et adiabatique est possible. Que se passe-t-il entre ces droites ? La construction de modèles radiatifs infinis, le calcul des gradients radiatif et adiabatique le long de ces modèles montre :

en C équilibre entièrement radiatif;

en B existence d'une zone convective étroite vraisemblablement en équilibre radiatif;

en A zone convective profonde mais qui ne devient en équilibre adiabatique qu'après une zone intermédiaire d'autant plus épaisse que l'on s'écarte de la courbe II (des étoiles A vers F, G). C'est en comparant deux modèles, l'un sur la courbe II, l'autre de la zone A que l'on est arrivé à cette dernière conclusion.

La structure de cette zone intermédiaire a été fixée par approximation. La

---

(2) *Ann. Astroph.*, 13, n° 1, p. 69-71.

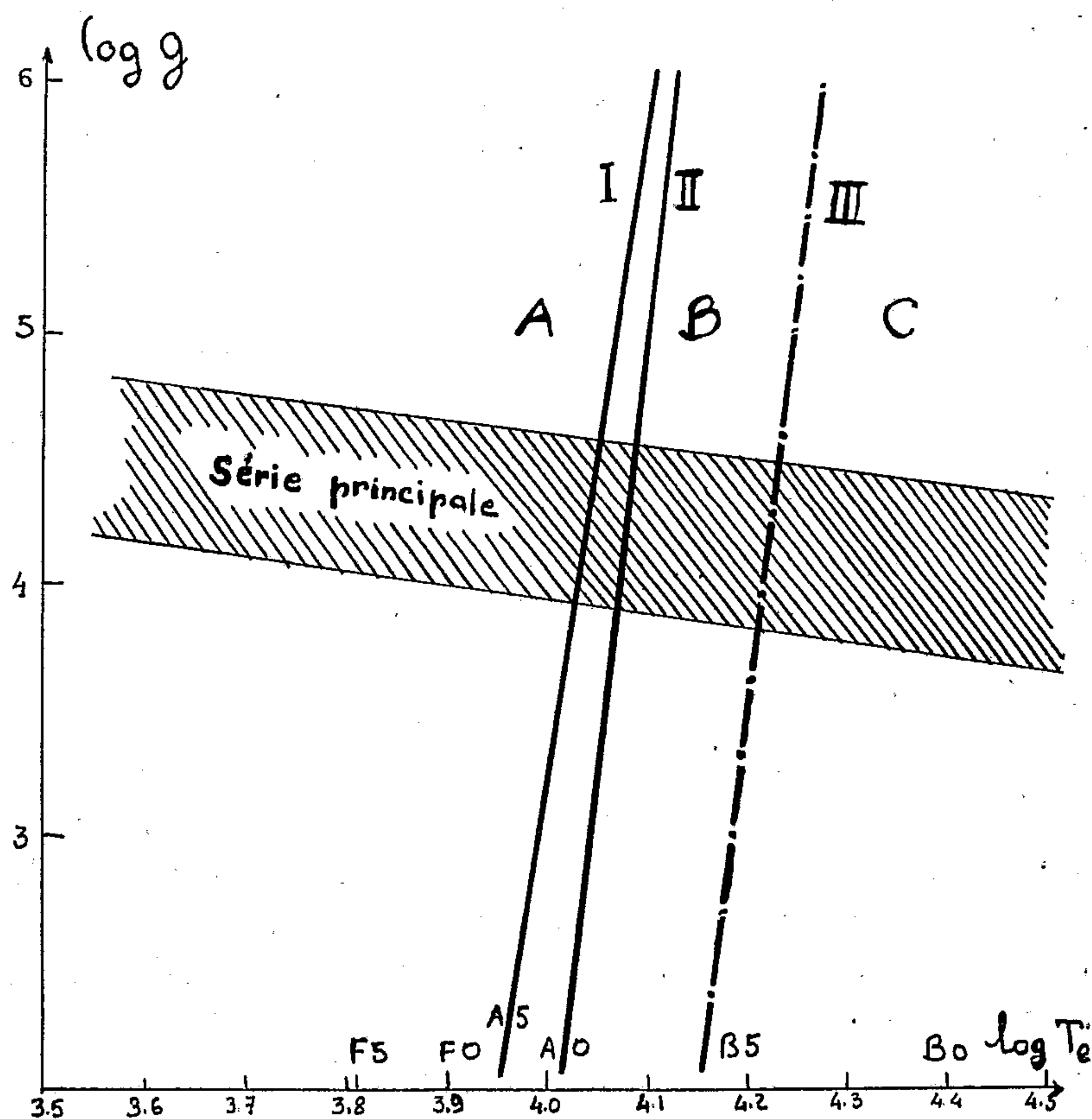
zone convective commençant dès que l'inégalité de Schwarzschild est vérifiée, à une profondeur τ_1 est d'abord en équilibre radiatif.

$$\tau_1 < \tau < \tau_2, \qquad y = \frac{d \log T}{d \log P} = y_R$$

en τ_2 commence un état transitoire où l'on se donne une distribution des gradients

$$y_R < y < y_R.$$

Ceci revient à assurer la conservation du flux total ($y < y_R$) et à donner le rapport F_c/F qui dépend de y.



En τ_2 le gradient y doit être tangent à y_R et en τ_3, où commence la zone adiabatique, y doit être également tangent au gradient adiabatique. On peut arriver au résultat par approximations successives.

Nous avons fait les calculs pour une étoile F_0 de la série principale et espérons le faire dans le cas solaire.

ASTROPHYSIQUE. — *La largeur de la raie* 6374 Å *et la température de la couronne solaire*. Note de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. André Danjon.

Le profil de la raie 6374 Å a été mesuré dans 102 régions de la couronne solaire avec une précision de quelques centièmes. La largeur équivalente 0,93 Å est indépendante de l'activité solaire et de l'altitude, elle varie un peu avec l'intensité de l'émission. Lorsque la température décroît, l'émission s'allume vers $T^o = 2,4.10^6$, devient très intense pour $2,0.10^6$ et décroît pour les températures plus basses.

En 1932, B. Lyot avait signalé que les raies d'émission de la couronne sont large de près de 1 Å (¹). En 1936, il détermina le profil de quelques raies, avec une dispersion de 7,5 Å/mm et une résolution de 8 000. La largeur équivalente est celle d'une portion de spectre ayant même brillance que celle du maximum de la raie et même intensité totale. Il trouva 0,80 Å pour la raie 5303, 0,97 pour 6374 et 1,07 pour 6702 (²).

En 1941, M. Waldmeier mesura pour la raie 5303 la largeur 1,3 Å, mais la dispersion était faible et la résolution d'environ 4000 seulement nécessitait une correction forte et incertaine (³). En 1944, il trouva que cette largeur décroissait de 1,4 à 0,85 Å en s'éloignant du bord solaire depuis 0′,5 jusqu'à 2′,7 (⁴). Lyot essaya en 1942 d'augmenter jusqu'à 4 Å/mm la dispersion du spectrographe qu'il avait installé au Pic du Midi et d'atteindre la résolution 20 000 en allongeant le foyer et réduisant la largeur de la fente; il me conseilla d'étudier ainsi les raies de la couronne.

Je décris ici les résultats de l'étude des variations de la largeur de la raie rouge 6374 d'un point à l'autre de la couronne.

Exécution des clichés. — La précision d'une mesure photométrique sur un cliché photographique est limitée par les fluctuations du nombre de grains d'argent qui noircissent la plaque; elle dépend de cette fluctuation G, du contraste Γ et de la dimension de l'image, laquelle peut augmenter avec la sensibilité S de l'émulsion. L'émulsion qui donne le plus de précision est celle dont le *rendement photométrique* $\Gamma\sqrt{S}/G$ est le plus élevé. J'ai comparé plusieurs émulsions et recherché le mode de développement qui rend ce facteur maximum. Les plaques Kodak P 300 se sont trouvées bien adaptées; leur sensibilité permet d'obtenir sur la couronne une dispersion de 3,2 Å/mm avec le spectrographe à réseau de Rowland de 570 traits/mm et 80 mm de longueur striée (²),

(¹) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 443.
(²) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 392 et *L'Astronomie*, mai 1937.
(³) *Z. Aph.*, **80**, band 5, 1941, p. 323.
(⁴) *Ast. Mitt. Sternw.*, Zurich, **149**, 1947.

une fente de 0,3 Å et un temps de pose de 60 m qu'il est actuellement difficile de dépasser beaucoup en raison des flexions instrumentales. Pendant toute la pose, j'enregistrais sur le même fond l'image d'une raie monochromatique produite par un tube au néon très lumineux qui éclairait la fente et le réseau par réflexion sur une glace sans tain. La couronne était étudiée par sections, la fente étant perpendiculaire à la direction d'un rayon solaire, à des distances successives du bord comprises entre 0'5 et 3'5.

Mesure des clichés. — Chaque section est mesurée par petits éléments de 0'4 de longueur, qui correspondent à une région bien localisée dans l'image de la couronne. Les tracés des profils des raies de la couronne et du néon, obtenus avec le microphotomètre, sont transformés en courbe de lumière grâce à l'étalonnage de la plaque. Les raies coronales sont ensuite corrigées de l'étalement de la lumière produite par la résolution et les aberrations du spectrographe. Si $B = e^{-(\lambda/\gamma)^2}$ est l'équation du profil coronal et $B = (1/\beta\sqrt{\pi})e^{-(\lambda/\beta)^2}$ celui du néon, le profil véritable est $B = ae^{-(\lambda/\alpha)^2}$ avec $\alpha^2 = \gamma^2 - \beta^2$ et $a = \gamma/\alpha$. La largeur équivalente est $\mathcal{L} = \alpha\sqrt{\pi}$. (Sur les clichés de 1942 j'ai mesuré β par le profil des raies de Fraunhofer.) J'ai obtenu en 1949 sept spectres qui donnèrent 42 profils; en 1952, six sections fournirent 33 mesures; Lyot m'avait laissé six spectres de 1942 qui ajoutèrent encore 27 profils.

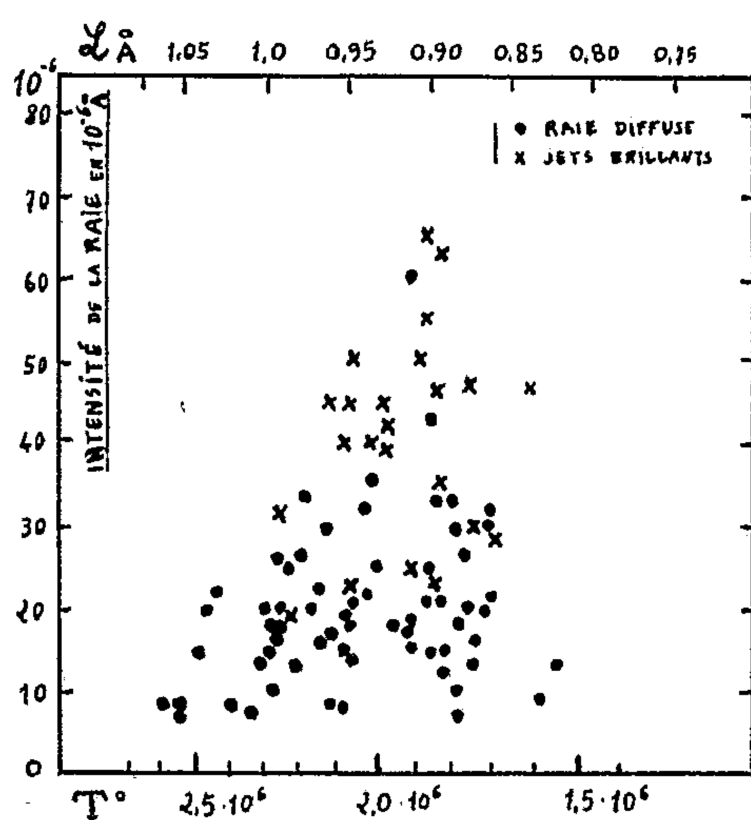


Fig. 1.

Distance au bord:	1942	1949	1952	Moy.
0'5 à 1'4	0,956	0,945	0,895	0,933
1'5 à 2'4	0,913	0,972	0,925	0,936
2'5 à 3'4	0,931	0,990	0,910	0,940
3'5 à 4'0	0,920	1,020		(0,960)
Moyenne:	0,934	0,970	0,907	0,940
Activité solaire:	30	135	50	

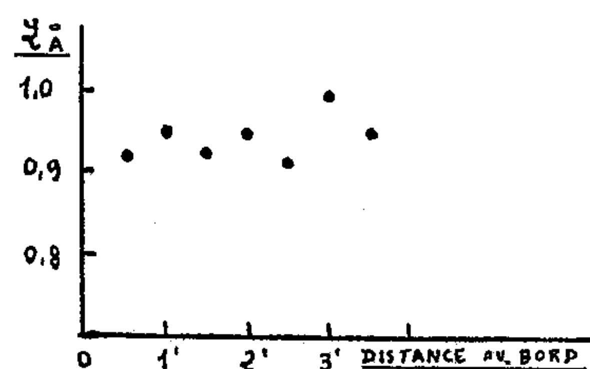


Fig. 2.

La précision dans la détermination des largeurs équivalentes est limitée par les fluctuations de la granulation de l'émulsion : pour les raies d'intensité habituelle $E = 30.10^{-6}$ fois la brillance de 1 Å du spectre solaire, à travers un ciel normalement diffusant de brillance $B = 15.10^{-6}$ fois celle du Soleil, elle est 3 %, et varie comme $\sqrt{1 + (B\mathcal{L}^2/E)}$.

Résultat des mesures. — La brillance et le profil observés sont les résultantes de la contribution des différentes régions coronales qui se projettent les unes devant les autres; la brillance en est la somme; lorsque leurs vitesses radiales sont différentes le profil est élargi. J'ai trié les mesures lorsque l'examen de l'aspect de la couronne le permettait. Le profil de la raie est symétrique, il répond bien à l'équation $B = E_0 e^{-(\lambda/0,26)^2}$. Le tableau et la figure 1 donnent la largeur équivalente à différentes distances du bord solaire. La figure 2 montre la corrélation avec l'intensité de l'émission. *La largeur équivalente ne s'écarte jamais beaucoup de* 0,94 Å, *elle est indépendante de l'activité solaire et de l'altitude. Les jets brillants ont toujours un profil comparable.*

Interprétation. — Si l'élargissement de la raie est attribué à des mouvements dans la matière coronale illuminée, il faut que cette turbulence concerne des volumes dans le gaz qui sont plus petits que le pouvoir séparateur, et que sa valeur soit constante à quelques centièmes près en tout point de la couronne. Il semble naturel d'attribuer cette turbulence à la haute température de la couronne ([2]). L'intensité de la raie devient $1/e$ lorsque $[(\lambda_0-\lambda)/\lambda_0]^2=(2R/mc^2)T$ avec $\lambda_0 - \lambda = \alpha = \mathcal{L}/\sqrt{\pi}$. En attribuant l'émission au Fe X, pour $\mathcal{L} = 0,93$ Å on a $T = 2,0$ millions de degrés. Lorsque la haute température de la couronne décroît localement, *la radiation commence à s'illuminer vers* $T = 2,4.10^6$; *elle peut devenir très brillante sous forme de jets lorsque* $T = 2,0.10^6$; *elle s'affaiblit si la température s'abaisse encore et s'éteint vers* $T = 1,7.10^6$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les relations d'incertitude d'Heisenberg empêchent-elles le « Démon de Maxwell » d'opérer?* Note (*) de M. **Nandor L. Balazs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait depuis les temps de Maxwell que l'existence d'agents capables de diminuer l'entropie d'un système clos par la séparation et l'accumulation dans une partie du récipient des molécules rapides d'un gaz est incompatible avec la seconde loi de la thermodynamique. D'habitude on appelle ces agents des démons de Maxwell d'après leur père spirituel.

On s'est efforcé de démontrer à maintes reprises que l'impuissance du démon de Maxwell s'expliquerait également par des raisons autres que thermodynamiques. En 1939 Slater ([1]) exprimait l'opinion que les relations d'incertitude d'Heisenberg pourrait empêcher le démon de Maxwell d'opérer avec succès.

Néanmoins, nous avons le moyen de diminuer les effets quantiques autant que nous le désirons à l'aide de particules lourdes, de concentrations basses, et de températures élevées. Par conséquent il parait probable que les effets

---

(*) Séance du 2 mars 1953.

([1]) *Introduction to Chemical Physics*, New York, McGraw-Hill, p. 45-46.

quantiques n'interféreront avec le démon de Maxwell que dans le cas et seulement dans le cas où le système est sujet à des conditions qui rendent les effets quantiques prononcés, c'est-à-dire quand le système avec lequel le démon de Maxwell a affaire est dégénéré.

Afin d'étudier les conditions que la mécanique ondulatoire impose au démon de Maxwell, nous allons supposer que celui-ci peut opérer librement en l'absence d'effets quantiques.

Posons un récipient de volume V, ayant la température T et contenant un nombre N de particules, la masse de chacune étant m. Le démon peut être représenté par une membrane avec un trou de superficie L^2, un portillon qui couvre le trou et un mécanisme qui sert à ouvrir et fermer le portillon de manière à laisser passer dans une direction les particules ayant une énergie cinétique supérieure à la moyenne et dans l'autre direction les particules ayant une énergie cinétique inférieure à la moyenne.

Afin de mener à bien cette tâche, le démon doit être capable de mesurer l'énergie et la vitesse des particules avec une précision plus grande que l'énergie et la vitesse moyennes. (Les trois composantes de la vitesse doivent être mesurées parce que la connaissance de la direction du mouvement est aussi bien requise que celle de la grandeur de la vitesse). Si Δu représente l'incertitude concernant une composante de la vitesse cette condition veut qu'on ait

$$\Delta u < \left(\frac{kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ou bien pour l'énergie :

$$\Delta e < \frac{3kT}{2}.$$

Quelles seraient les conditions imposées par la mécanique ondulatoire qui empêcheraient de rendre Δu aussi petit qu'on le veut?

Tout d'abord, $\Delta u \geqq h/mL$ pour les composantes qui sont situées parallèlement à la surface de la membrane et ceci engendre une incertitude

$$\Delta e = m\bar{u}\,\Delta u \geqq \frac{h\bar{u}}{L}; \qquad \bar{u} \sim \sqrt{\frac{\bar{e}}{m}}$$

dans l'énergie.

Toutefois nous ne pouvons pas diminuer cette limite arbitrairement en augmentant L puisque nous devons tenir compte d'une autre limitation qui a trait au temps nécessaire à une mesure d'énergie. Si le trou est trop large, beaucoup de particules pourront y passer et le démon n'aura pas le temps pour choisir les bonnes.

Pendant un temps t, le nombre des particules tombant sur la surface L^2 est proportionnel à

$$\frac{N}{V} L^2 \bar{u}\, t$$

et par conséquent, le temps d'observation d'une particule ne doit pas dépasser $V/(NL^2\bar{u})$.

Ceci donne une incertitude égale à $\Delta e \geqq h/t = h NL^2(\bar{u}/V)$ pour l'énergie. En tenant compte de la relation

$$\Delta e \geqq \frac{h\bar{u}}{L},$$

nous obtenons

$$\Delta e \geqq h\bar{u}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Si l'on combine cela avec la première condition, on a

$$\frac{3kT}{2} \geqq \Delta e \geqq h\bar{u}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

En omettant Δe et substituant $(kT/m)^{1/2}$ à la place de $\bar{u}$, nous pouvons interpréter cela comme une condition pour T, ou N/V, ou m.

Nous obtenons (en élevant les deux membres au cube)

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{mkT}\right)^{\frac{3}{2}} < 1.$$

Ceci équivaut au critère habituel qui stipule que le système ne doit pas être dégénéré.

Ainsi, le démon de Maxwell n'est sujet à aucune restriction venant de la mécanique ondulatoire si le système à trier n'est pas dégénéré.

Il est facile de comprendre la cause de son échec dans le cas contraire. On sait, en effet, que dans ce cas la distance moyenne entre deux particules est plus petite que l'incertitude avec laquelle les particules peuvent être localisées. Il n'est pas étonnant alors, que le démon ne puisse pas exercer son contrôle avec des instruments qui mesurent des propriétés inhérente à la nature corpusculaire de la matière.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les méthodes variationnelles dans la théorie des collisions et de la diffraction.* Note M. **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dès 1931, Courant [1] a signalé le problème variationnel suivant. Considérons l'expression

$$(1) \qquad J[\varphi] = \int_D\int_D K(s,t)\varphi(s)\varphi(t)\,ds\,dt + \int_D \varphi(s)^2\,ds - 2\int_D \varphi(s)f(s)\,ds,$$

(1) Courant et Hilbert, *Meth. der Math. Phys.*, 1, 2e édit., p. 176.

où $K(s, t)$ est une fonction symétrique continue des variables s et t dans le domaine $D(a \leqq s \leqq b, a \leqq t \leqq b)$ [2], $f(s)$ une fonction continue donnée de s (l'onde incidente par exemple), et $\varphi(s)$ une fonction continue recherchée (l'onde diffusée), toutes les intégrales étant prises sur D, et recherchons la valeur extrémale de (1). Posons à cet effet comme opérateur intégral au noyau $K(s, t) : H = \int_D K(s, t)\{\quad\} ds$ et mettons (1) sous la forme

$$J[\varphi] = (\varphi, H\varphi) + (\varphi, \varphi) - 2(\varphi, f),$$

d'où

$$\delta J = 2(\delta\varphi, H\varphi) + 2(\delta\varphi, \varphi) - 2(\delta\varphi, f) = 2(\delta\varphi, H\varphi - \varphi - f).$$

La condition d'extremum $\delta J = 0$ fournit pour l'équation d'Euler de l'équation intégrale (1)

(2) $$\varphi(t) = f - H\varphi = f(t) - \int_D K(s, t)\varphi(s)\, ds,$$

soit

(2') $$\varphi = (1 - H)^{-1} f,$$

l'opérateur $1 - H$ ayant un inverse [3]. La valeur extrémale de J sera dès lors

$$J_e = J[(1-H)^{-1}f] = ((1-H)^{-1}f, H(1-H)^{-1}f) - ((1-H)^{-1}f, (1-H)^{-1}f) - 2((1-H)^{-1}f, f).$$

On est tout naturellement conduit alors à rechercher une fonctionnelle analogue à (1), mais où la normalisation ne joue pas. On y parvient immédiatement en divisant les deux premiers termes du second membre de (1) par le carré du troisième terme et l'on obtient

(3) $$J[\varphi] = -\frac{\int_D\int_D K(s, t)\varphi(s)\varphi(t)\, ds\, dt - \int_D \varphi(s)^2\, ds}{\left[\int_D \varphi(s) f(s)\, ds\right]^2}$$
$$= -\frac{(\varphi, H\varphi) - (\varphi, \varphi)}{(\varphi, f)^2} = \frac{(\varphi, H\varphi - \varphi}{(\varphi, f)^2}.$$

Comme maintenant (3) est « homogène » en φ, normalisons φ en imposant

(4) $$(\varphi, f) = 1.$$

Il vient dès lors, en vertu de (3) et (4) :

$$\delta J = 2(\delta\varphi, H\varphi - \varphi), \qquad (\delta\varphi, f) = 0;$$

---

(2) On peut aisément généraliser pour un domaine à plusieurs dimensions.

(3) Sur l'existence de l'inverse; *cf.* T. KAHAN et G. RIDEAU, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 329 et suiv.

d'où l'équation d'Euler de notre problème

$$(5) \qquad \begin{cases} \varphi(t) = \lambda f(t) - \int_D K(s, t)\varphi(s)\,ds, \qquad \text{soit} \quad \varphi = \lambda(1 - H^{-1})f \\ \qquad (\lambda, \text{ multiplicateur de Lagrange}). \end{cases}$$

La valeur extrémale de (3) sera donc

$$(5') \qquad J_e[(1-H)^{-1}f] = ((1-H)^{-1}f, f).$$

Ceci établi, on procède dans un problème de collision ou de diffraction de la façon suivante. On met d'abord le problème sous forme de solution d'une équation différentielle avec conditions aux limites pour transformer ensuite cette formulation en une équation intégrale à l'aide d'une fonction de Green. J. Schwinger ([4]) met à ce propos en œuvre une méthode variationnelle qui ramène la solution de l'équation intégrale à la solution d'un problème variationnel. Or $\delta J = 0$ (3) traduit précisément la méthode de Schwinger. Il suffit, en effet, pour retrouver l'équation de cet auteur, de poser à titre de cas particulier de (1) ou de (3) [si $V(r)$ est le potentiel d'interaction dans le choc S] $\varphi = \sqrt{V}u$, $k^{-1}\sqrt{V}\sin kr = f$, pour que $k\cot g\eta$ [avec $u(r) \sim \sin(kr + \eta)$, $r \to \infty$] soit caractérisé par la valeur extrémale de la fonctionnelle $J[\varphi]$ de (3), avec $K(r, r') = \sqrt{V(r)}G(r, r')\sqrt{V(r')}$, $G(r, r')$ étant la fonction de Green du problème en question. On obtient enfin une autre variante variationnelle en prenant pour $J[\varphi]$

$$(6) \qquad J[\varphi] = \frac{\int_D \int_D K(s, t)\varphi(s)\varphi(t)\,ds\,dt}{\left[\int_D \varphi(s)f(s)\,ds\right]^2} = \frac{(\varphi, F\varphi)}{(\varphi, f)^2}.$$

L'extrémum δJ fournit pour équation d'Euler de ce dernier problème

$$(7) \qquad f = \lambda F\varphi.$$

Dans un problème différent tel que la diffraction des ondes électromagnétiques par un conducteur cylindrique, la signification physique de $J(\varphi)$ sera différente. Si l'onde plane incidente a par exemple son vecteur magnétique parallèle à l'axe du conducteur de base circulaire et si $A(\theta)$ représente l'amplitude de l'onde diffractée $\left[\varphi(r) \underset{\rho \to \infty}{=} \exp ikz + A(\theta)e^{ik\rho}/\sqrt{\rho}\right]$, le calcul donne $J[\varphi] \sim 1/A(\pi)$. La valeur extrémale de $J[\varphi]$ est alors l'amplitude de l'onde diffractée en arrière ($\theta = \pi$). La fonction φ est dans ce cas proportionnelle à la densité de courant superficiel induit par l'onde incidente sur le conducteur, ce

([4]) Blatt et Jackson, *Rev. Mod. Phys.*, 22, 1950, p. 77; T. Kahan et G. Rideau, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 849 et *loc. cit.*, dans ([3]), p. 326 et suiv.

qui montre que l'amplitude de diffraction en arrière est stationnaire pour de petites variations du courant autour de la valeur exacte. La signification et l'application physiques de la fonctionnelle (1) font l'objet d'une étude en cours.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Densité statistique des ensembles de particules en interprétation causale*. Note de M. **Jean-Pierre Vigier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Si l'on tient compte des collisions élastiques subies par un ensemble de particules en théorie causale, on peut montrer comme l'a fait M. D. Bohm [1] que la densité statistique tend vers $\Psi^*\Psi$. Le résultat s'interprète simplement en théorie de la double solution et permet de montrer qu'aux approximations considérées, le point de vue statistique associé à la théorie causale est équivalent à la théorie de Feymann [2].

Dans un article récent M. D. Bohm a montré que si l'on tenait compte des collisions élastiques subies par un ensemble de particules associées a une onde Ψ continue la densité statistique tend vers $\Psi^*\Psi$. Cette densité joue, par rapport à la Mécanique microscopique de la théorie causale, le rôle joué par la densité moyenne de Maxwell, par rapport à la Mécanique classique.

Pour interpréter ce résultat en théorie de la double solution on considère, à l'approximation newtonienne un ensemble de particules de même nature soumis à des conditions aux limites moyennes données. Cela signifie qu'en moyenne dans ces conditions le centre de toute onde u qui passe en $P(\vec{x}, t)$ parcourt une trajectoire L_P. L'ensemble (L_P) de ces trajectoires possibles est décrit par la phase d'une onde Ψ, obéissant à une équation de Schrödinger (avec des conditions aux limites correspondant aux conditions moyennes précédentes).

Faisons fluctuer ces conditions en supposant négligeable la durée de ces fluctuations par rapport à l'état moyen. Pendant chaque fluctuation une particule donnée saute d'une trajectoire à une autre. Mathématiquement cela peut se représenter par une brusque variation du potentiel quantique (interprétée par Bohm comme une collision). Dans une région où se produisent de telles fluctuations la particule va parcourir en fait une trajectoire très compliquée composée de morceaux de trajectoires appartenant à (L_P) reliés par des sauts brusques. Elle balaie une partie de la congruence (L_P).

Si l'on part avec une densité initiale arbitraire, la démonstration de Bohm montre que l'on tend rapidement vers $\Psi^*\Psi$. Même si toutes les particules étaient concentrées initialement, elles ne tarderaient pas à se répartir sur (L_P) avec la densité prévue par l'interprétation probabiliste. Ceci élimine à notre

(1) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 458.
(2) *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1948, p. 367.

avis une des objections opposées par M. Pauli ([3]) à la nouvelle interprétation.

Pour préciser la nature des trajectoires précédemment décrites nous allons utiliser un calcul de M. Takabayasi ([4]). Si l'on examine en effet ce qui se passe en un point $P_0\left(\vec{x}_0, 0\right)$ l'hypothèse stochastique la plus vraisemblable est que les sauts hors des trajectoires moyennes en ce point se répartissent isotropiquement dans l'espace. Nous pourrons les décrire, en théorie causale, pendant un temps t très court à l'aide d'une onde continue $K = \rho^{1/2} e^{iS/\hbar}$ satisfaisant aux relations

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{grad} \rho = 0,$$

$$\text{(2)} \qquad \dot{S} + \frac{1}{2m}(\operatorname{grad} S)^2 + V = 0,$$

$$\text{(3)} \qquad \dot{\rho} + \rho \frac{\Delta S}{m} = 0,$$

où V représente le potentiel extérieur classique. On tire des relations (1) et (3) l'égalité

$$\operatorname{grad}(\Delta S) = m \operatorname{grad}\left(\operatorname{div} \vec{v}\right) = 0$$

qui donne

$$\text{(4)} \qquad \rho = \text{const.} \exp\left\{-\int \operatorname{div} \vec{v}\, dt\right\}.$$

Nous supposerons ensuite avec M. Takabayasi que l'on peut négliger pendant ce temps t l'action due aux potentiels quantiques (approximation de l'optique géométrique) dont on a tenu compte dans la réorientation isotropique des mouvements. A cause de (2) on peut assimiler S à l'action classique, ce qui permet d'écrire en développant par rapport à $t\left[P = P\left(\vec{x}, t\right)\right]$:

$$\text{(5)} \qquad \begin{cases} S(P, P_0) \simeq \dfrac{m}{2t}\left(\vec{x} - \vec{x}_0\right)^2 - t\left\{\dfrac{1}{2}\left(\vec{x} - \vec{x}_0\right)(\operatorname{grad} V)_0 + V\left(\vec{x}_0\right)\right\}, \\ \vec{v} = \operatorname{grad} \dfrac{S}{m} = \dfrac{\vec{x} - \vec{x}_0}{t} - \dfrac{t}{2m}(\operatorname{grad} V)_0, \qquad \operatorname{div} \vec{v} = \dfrac{3}{t}, \\ \rho = \text{const.}\, t^{-3}. \end{cases}$$

Ainsi l'ensemble des trajectoires classiques partant isotropiquement d'un point avec des vitesses variables est solution de (1), (2) et (3) et peut être représenté par l'onde K, avec

$$\text{(6)} \quad \begin{aligned} K(xt, x_0 0) &= \rho(t)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{i}{\hbar}\left(\vec{x}t, \vec{x}_0 0\right)} \\ &= \text{const.}\, t^{-\frac{3}{2}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\left[\frac{m}{2t}\left(\vec{x} - \vec{x}_0\right)^2 - t\left(\frac{1}{2}\left(\vec{x} - \vec{x}_0\right)(\operatorname{grad} V)_0 + V\left(\vec{x}_0\right)\right)\right]\right\}; \end{aligned}$$

([3]) L. DE BROGLIE, *Physicien et Penseur*, Albin Michel, p. 37.

([4]) *Progress of Th. Physics*, 8, 1952, p. 173.

c'est-à-dire précisément le noyau introduit par Feynman pour déduire la fonction d'onde en t à partir de la fonction initiale. Ceci justifie les hypothèses précédentes. En effet, la fonction d'onde en t obtenue en sommant les contributions provenant des sauts précédents

$$\Psi(P) = \int K(P, P_0)\, \Psi(P_0)\, dP_0. \tag{7}$$

satisfait bien à l'équation de Schrödinger conformément à la démonstration de Bohm ; puisque $K(P, P_0)$ y satisfait et que toute région où $\vec{x} - \vec{x}_0$ n'est pas petit ne contribue pas à l'intégrale précédente (car le facteur exponentiel oscille rapidement lorsque t est faible). De plus $\Psi(P) \to \Psi(P_0)$ lorsque $t \to 0$ car on a alors $\lim K(P, P_0) = \text{const.}\, \delta(\vec{x} - \vec{x}_0)$. C'est là précisément le principe de Huyghens introduit par Feynman pour interpréter l'équation de Schrödinger.

Il résulte des considérations précédentes que le balayage des trajectoires moyennes introduit en théorie causale par des fluctuations stochastiques aux limites permet à une particule de suivre réellement n'importe quelle trajectoire classique entre deux points avec la probabilité prévue par Feynman. Les mouvements fictifs introduits arbitrairement par Feynman pour interpréter l'équation de Schrödinger sont donc identiques aux mouvements réels stochastiques associés à la théorie causale.

Nous montrerons dans un prochain travail comment on peut étendre ces résultats à l'équation relativiste de Dirac, interprétée avec la double solution.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *L'effet Faraday dans les conducteurs et semi-conducteurs*. Note de M. **Aron Surduts**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les propriétés optiques des métaux, sur la base de la mécanique quantique ont été étudiées d'abord par Kronig ([1]). Il a prouvé qu'on peut présenter la dispersion et l'absorption des ondes électromagnétiques dans les métaux sous la forme classique des relations de Lorentz-Drude. Le comportement d'un électron appartenant au réseau cristallin d'un métal sous l'influence d'une onde électromagnétique incidente peut être décrit par un système d'oscillateurs classiques. Parmi ces oscillateurs on en trouve un dont la fréquence propre ν_0 est égale à zéro. Cet oscillateur correspond à l'électron de la conduction, dit « libre ». Les oscillateurs avec $\nu_0 = 0$ sont munis d'une demi-largeur d'absorption γ de l'ordre 10^{13} à 10^{14} sec^{-1}. Les travaux de Kronig ont

---

(*) Séance du 2 mars 1953.

([1]) Kronig, *Proc. Roy. Soc. London*, A. **124**, 1929, p. 409; **133**, 1931, p. 255.

été ensuite développés par Zener ([2]), Mott et Jones ([3]) et d'autres. Nous admettons qu'une onde électromagnétique plane et linéairement polarisée se propage dans un métal ou semi-conducteur. On étudie comment se modifie la polarisation de cette onde sous l'influence d'un champ magnétostatique appliqué dans la direction de propagation. La fréquence de l'onde est limitée par la condition qu'elle soit petite devant la fréquence correspondante à γ c'est-à-dire jusqu'à 10^{10} cycles/sec approximativement ou plus exactement : $\omega + \omega_L \ll \gamma$ où ω la pulsation de l'onde incidente et ω_L la pulsation de Larmor. Ainsi les phénomènes de la résonance paramagnétique restent en dehors de nos considérations. Selon la théorie phénoménologique classique d'effet Faraday le rapport des composantes $\mathfrak{D}_y$ et $\mathfrak{D}_x$ du vecteur de déplacement de l'onde électromagnétique après un certain parcours est donné par la relation

$$(1)\qquad \frac{\mathfrak{D}_y}{\mathfrak{D}_x} = \frac{\mathfrak{D}_0 \cos\omega\left(t - \frac{Z}{c}n\right)}{\mathfrak{D}_0 \cos\omega\left(t - \frac{Z}{c}n\right)} \frac{\sin\frac{\omega Z}{c}(n_- - n)}{\cos\frac{\omega Z}{c}(n - n_+)} \approx \operatorname{tg}\frac{\omega Z}{c}\left(\frac{n_- - n_+}{2}\right)$$

pour $n_- - n = n - n_+ = (n_- - n_+)/2$. Z est le parcours, n_-, l'indice de réfraction d'onde circulaire droite n_+, l'indice de réfraction d'onde circulaire gauche. D'où l'angle de rotation du plan de polarisation χ :

$$(2)\qquad \chi = \frac{\omega Z}{c}\left(\frac{n_- - n_+}{2}\right).$$

Il s'agit de trouver $n_- - n_+$ selon le modèle microscopique de Lorentz-Drude modifié par Kronig et Zener. En partant de l'équation différentielle du mouvement du dipole sous l'influence d'une onde électro-magnétique avec champ magnétostatique complémentaire

$$(3)\qquad m\ddot{\vec{r}} + m\gamma_0\dot{\vec{r}} + m\omega_0\vec{r} = \left(e\vec{\mathcal{F}} - \frac{e}{c}\dot{\vec{r}} \times \vec{\mathcal{H}}\right)\exp(i\omega t).$$

On trouve d'abord le moment électrique. Ensuite, en appliquant la relation générale $\mathfrak{D} = \varepsilon\mathcal{E} = \mathcal{E}(1 + 4\pi N\alpha)$, dans l'hypothèse que le champ microscopique $\mathcal{F}$ (ou le champ interne de Lorentz) est égal au champ macroscopique f (*voir* Mott et Jones) pour les électrons libres. On calcule

$$(4)\qquad n_-^2 - n_+^2 = \frac{16\pi N e^2}{m}\frac{1}{\gamma^2}\left(-\frac{\omega_L}{\omega} + i\frac{2\omega_L}{\gamma}\right) = 8\frac{\sigma_0}{\gamma_S}\left(-\frac{\nu_L}{\nu} + i\frac{2\nu_L}{\gamma_S}\right)$$

avec $\gamma = 2\pi\gamma_S$, $\nu_L = e\mathcal{H}/4\pi mc$ et $\sigma_0 = (Ne^2)/2\pi m\gamma_S$ la conductibilité. Dans la même approximation $\nu + \nu_L \ll \gamma_S$ et admettant en plus que $2\sigma_0 > \nu$, condition satisfaite pour tous les métaux et pour le semi-conducteur avec $\sigma_0 \geq 1\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$;

([2]) ZENER, *Nature*, London, 132, 1933, p. 968.
([3]) MOTT et JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. Oxford at the Clarendon Press, 1936.

on détermine d'abord n_- et n_+ et finalement

(5) $$n_- - n_+ = \frac{n_-^2 - n_+^2}{n_- - n_+} \simeq -2\sqrt{\frac{\sigma_0}{\nu}}\,\frac{\nu_L}{\gamma_S}(1+i).$$

Ceci nous permet de présenter l'équation (1) sous la forme

$$\frac{\mathfrak{I}_y}{\mathfrak{I}_x} = \frac{\mathfrak{I}_0 \exp\left[-\frac{i\omega Z}{c}(n' - in'')\right] \exp\left\{-i\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\omega Z}{c}(\Delta n' - i\Delta n'')\right]\right\}}{\mathfrak{I}_0 \exp\left[-\frac{i\omega Z}{c}(n' - in'')\right] \exp\left[-i\frac{\omega Z}{c}(\Delta n' - i\Delta n'')\right]}.$$

La différence d'amortissement pour $\mathfrak{I}_y$ et $\mathfrak{I}_x$ peut être négligée vu la petitesse de $\Delta n'' = -\sqrt{\sigma_0/\nu}\,(\nu_L/\gamma_S)$ devant $n'' = \sqrt{\sigma_0/\nu}$. L'angle de rotation sera donc

(2 a) $$\chi = \frac{\omega Z}{c}\Delta n' = -2\pi\left(\frac{\sqrt{\sigma_0\nu}}{\gamma_S}\,\frac{\nu_L}{c}Z\right) = -2\pi\left(\frac{\sqrt{\sigma_0\nu}}{\gamma_S}\,\frac{e\mathcal{H}}{4\pi mc^2}Z\right).$$

L'amortissement limite la pénétration δ de l'onde électromagnétique dans la substance et par conséquence il limite l'angle de rotation χ mesurable. Pour les ondes planes δ est $= (c/2\pi\nu n'') = (c/2\pi\sqrt{\sigma_0\nu})$. Introduisons δ en χ on aura

$$\chi = -2\pi\left(\frac{\nu_L}{\gamma_S}\cdot\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{\varepsilon}{\sigma}\right).$$

Calculons χ pour $\mathcal{H} = 5000$ gauss. $\gamma_s = 10^{13}$ sec^{-1} (valeur moyenne), $Z = \delta$

$$\chi = -360\left[\frac{4,8.10^{-10}.5.10^3}{4\pi 9.10^{-28}.3.10^{10}.2.3,14.10^{13}}\right] \approx 2,5 \text{ mm}.$$

Ce résultat semble accessible aux mesures expérimentales.

Pour les semi-conducteurs avec $\sigma_0 \geqq 1\,\Omega^{-1}$ cm^{-1}, $(\sigma_0/\nu) > \varepsilon$ et $(\sigma_0/\gamma_s) < 1$; n_-, n_+, χ ont les mêmes expressions à cause du terme $(2\sigma_0/\nu)$ qui prévaut.

ÉLECTRONIQUE. — *Un mode d'oscillation des lampes triodes conventionnelles.* Note(*) de MM. **Gaston Raoult** et **René Turlier**, présentée par M. Eugène Darmois.

Si nous considérons l'équation qui régit le fonctionnement d'une lampe triode conventionnelle, nous pouvons, en prenant les notations imaginaires, introduire le temps de transit des électrons entre la grille et la plaque.

On écrit en effet (1) usuellement l'équation sous la forme

(1) $$LC\frac{d^2i}{dt^2} + rC\frac{di}{dt} + i = i_p.$$

Les notations sont usuelles.

(*) Séance du 2 mars 1953.

En introduisant l'équation des caractéristiques, sous forme linéaire, nous tenons compte du temps de transit en posant

$$V_g = V_0\, e^{-jl\omega/V}, \qquad \text{d'où} \qquad \rho i_p = k V_0\, e^{-jl\omega/V} + V_p,$$

avec l, distance grille plaque et v, vitesse des électrons (moyenne), ω est la pulsation du circuit résonant

La condition d'oscillation (dite éolienne) s'écrit alors

$$r + \frac{L - kM\, e^{-jl\omega/V}}{\rho C} = 0;$$

on voit qu'on pourra la satisfaire, pour les valeurs usuelles de M qui sont négatives, pour toutes les solutions de l'équation

$$e^{-jl\omega/V} = 1.$$

et pour des valeurs de M positives, pour les solutions de l'équation

$$e^{-\frac{jl\omega}{V}} = -1.$$

Il vient alors une condition :

$$\text{soit} \quad \frac{1}{v} = kT \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{v} = \left(k + \frac{1}{2}\right)T,$$

T étant la période des oscillations du circuit L—C.

Une étude plus complète de la question montre que le rapport $1/v$ peut, dans le premier cas, être compris entre kT et la $k^{\text{ième}}$ racine de l'équation $x = \operatorname{tg} x$ (divisée par $2\pi/T$).

Nous avons réalisé un montage conventionnel pour vérifier ce calcul. Nous avons utilisé une triode Telefunken LS 180 qui fut construite pour osciller vers 50 cm de longueur d'onde.

Un calcul élémentaire et nécessairement grossier, permet de dire que si nous supposons le potentiel moyen de la grille nul et le potentiel moyen de la plaque V, le temps mis pour aller de la grille à la plaque par les électrons est t donné par

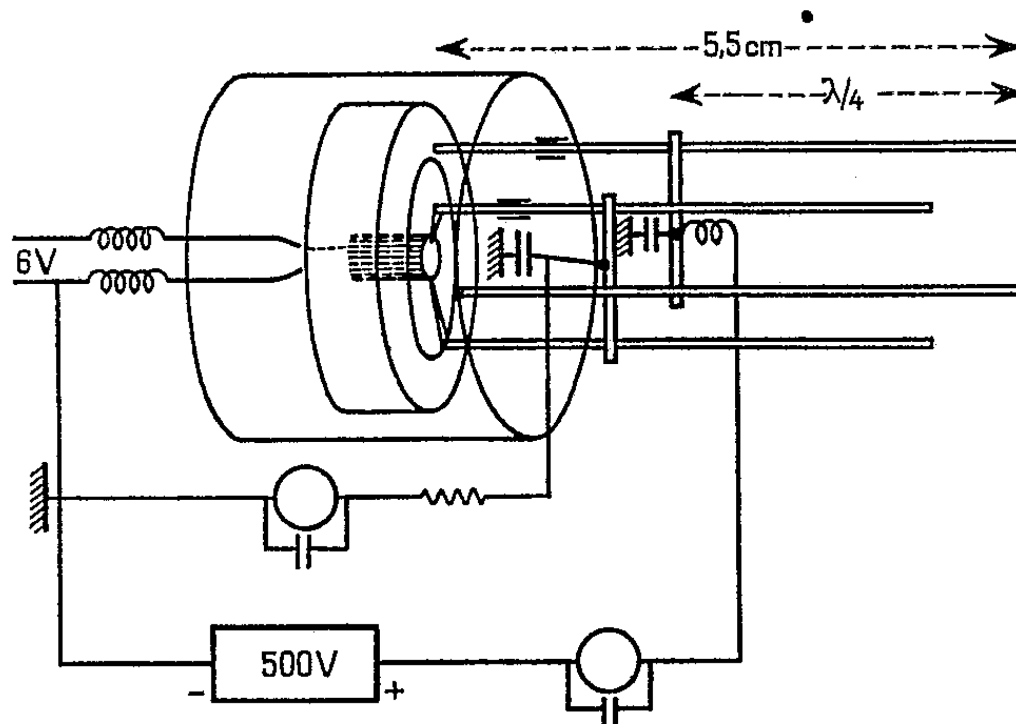
$$\frac{10^{-6}}{t} = \frac{30\sqrt{V}}{l};$$

V étant mesuré en volts et l en centimètres.

Ici, nous avons les diamètres respectifs de la grille et de la plaque 8,5 et 13 mm, ce qui donne $l = 0{,}25$ cm ; si nous prenons $V = 500$ V cela conduit à un temps de $3{,}7.10^{-10}$ s et pour la première solution une fréquence possible de 2 700 MHz, soit une longueur d'onde d'environ 11 cm.

Nous avons donc monté sur cette triode un système quadrifilaire résonant (la triode possède deux sorties grille et deux sorties plaque) sur 11 cm environ.

Dans la grille se trouve une résistance de 20 000 Ω et un milliampèremètre. Pour une tension de 500 V plaque nous obtenons une oscillation importante : suivant le couplage de l'ondemètre entre 12 et 19 mA. Ceci indique une tension oscillante sur la grille d'environ 30 V en moyenne, et sur la plaque, d'environ 300 V.



A l'aide d'un ondemètre coaxial, nous avons mesuré la longueur d'onde, qui a été trouvée de 11,4 cm, ce qui vérifie notre théorie élémentaire. Nous réalisons sur le même principe un oscillateur sur un centimètre de longueur d'onde, dont nous donnerons les caractéristiques dans une prochaine publication.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le calcul des tensions de contact.*

Note de M. **Henri Dormont**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On admet généralement qu'un métal recouvert ou non d'une couche complexe, forme par rapport au vide une cuvette de potentiel de hauteur énergétique Φ terminée par une barrière de forme plus ou moins compliquée, mais caractérisable par un coefficient de transparence $\mathcal{T}$ que l'on suppose, pour simplifier, indépendant de l'énergie des électrons capables de la traverser. Cette hypothèse conduit, pour l'émission thermionique I, à la formule

$$I = A\mathcal{T}T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}} = BT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}},$$

où A est une constante universelle, k la constante de Boltzmann, $\varphi = \Phi - V_m$ le travail d'extraction à la température T, V_m étant le niveau de Fermi à la température T.

Soient deux corps C et C′ placés dans le vide au voisinage l'un de l'autre, et reliés par un circuit extérieur. On calcule habituellement la tension de contact

qui règne entre eux en écrivant que cette tension V_c permet d'équilibrer les deux émissions thermioniques et l'on en déduit, q étant la charge de l'électron

$$q V_c = \varphi' - \varphi + kT \log \frac{B}{B'}. \qquad (1)$$

L'ensemble des corps C et C' forme un système qui est en équilibre statistique. L'énergie potentielle d'un électron varie d'un point à l'autre de ce système; elle est constante dans les métaux et varie d'une façon arbitrairement compliquée à la traversée des barrières de potentiel.

Prenons pour potentiel nul celui qui règne au fond de la cuvette formée par le corps C'; la répartition dans l'espace des phases des électrons *en tout point* du système est, d'après la statistique de Fermi

$$\frac{dN}{d\tau} = \frac{K}{1 + e^{\frac{E-a}{kT}}}$$

où k est une constante universelle, E l'*énergie totale* de l'électron, a une constante d'intégration déterminée par le nombre d'électrons libres présents dans le système total; la constante a est unique, et la même en tous points du système. $d\tau$ représente l'élément de volume dans l'espace des phases.

Il en résulte que la répartition des électrons en énergie cinétique ε dans C' et dans C est donnée respectivement par :

$$\frac{dN'}{d\tau'} = \frac{K}{1 + e^{\frac{\varepsilon - a}{kT}}}, \qquad \frac{dN}{d\tau} = \frac{K}{1 + e^{\frac{\varepsilon + \alpha - a}{kT}}}$$

puisque dans C l'énergie totale de l'électron est $\varepsilon + \alpha$, α/q étant le potentiel qui règne au fond de la cuvette C.

Ces équations montrent que l'on doit avoir par définition même des niveaux de Fermi :

$$V_m = a - \alpha \qquad V'_m = a$$

d'où l'on déduit

$$\alpha = V'_m - V_m$$

ce qui prouve que sur un diagramme montrant la variation du potentiel de C à C', les niveaux énergétiques de Fermi dans les deux métaux doivent être alignés. On en déduit facilement

$$q V_c = \varphi' - \varphi$$

formule différente de (1) qui était incorrecte.

Le raisonnement basé uniquement sur la loi générale de la statistique ne suppose rien sur la forme des barrières de potentiel, ni par conséquent sur leurs facteurs de transparence $\mathcal{C}$ et $\mathcal{C}'$; l'hypothèse sur l'indépendance de ces facteurs par rapport aux vitesses électroniques est ici totalement inutile; elle

va être utilisée maintenant pour montrer sur un cas simple pourquoi le raisonnement classique est incorrect et comment il doit être modifié.

Si une barrière de potentiel présente un coefficient de transparence $\mathfrak{T}$ pour les électrons qui la franchissent dans un sens avec l'énergie totale E, elle doit présenter le même coefficient pour ceux qui la franchissent en sens inverse avec la même énergie totale.

Soient f le flux d'électrons par unité de surface allant de C vers C', et g le flux d'électrons allant de C' vers C dans le vide immédiatement au ras de la cathode C.

Soient de même f' et g' les flux d'électrons de chaque sens dans le vide au ras de la cathode C'.

$$A\,\mathfrak{T}\,T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}} + g(1-\mathfrak{T}) = f,$$
$$A'\,\mathfrak{T}'\,T^2 e^{-\frac{\varphi'}{kT}} + f'(1-\mathfrak{T}') = g'$$

puisque les nombres d'électrons quittant les cathodes sont la somme des nombres d'électrons réfléchis et des nombres d'électrons émis.

$$f' = f e^{-\frac{qV_c}{kT}},$$
$$g' - f' = g - f$$

puisque dans l'espace vide le champ retardateur agit sur une distribution maxwellienne d'électrons (les coefficients de transparence ne modifient pas la forme de distribution énergétique des électrons) et qu'il y a conservation de l'électricité (les électrons partis de C et arrêtés par le champ retardateur reviennent vers C).

Ces équations détermineraient f, g, f', g', si l'on imposait la différence de potentiel V_c; lorsque l'équilibre statistique est atteint on doit écrire que $f = g$ et $f' = g'$. Il vient alors après élimination des flux entre les équations

$$qV_c = \varphi' - \varphi$$

qui donne pour la tension de contact V_c une formule correcte.

SPECTROSCOPIE. — *Quelques observations faites par absorption spectrographique sur la décomposition de l'oxyde azotique.* Note de Mme JANINE GRANIER-MAYENCE, MM. JEAN ROBIN et STÉPHANE ROBIN, présentée par M. Eugène Darmois.

Le spectre d'absorption présente un minimum entre 4500 et 5500 Å dont la position varie en fonction du temps et de la température; on suggère la possibilité d'utilisation de ce minimum pour connaître les proportions d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote dans le liquide formé. La nature des produits de décomposition de NO est discutée en relation avec les diverses réactions possibles et la structure de ces composants.

Il est bien connu ([1]), ([2]), que NO comprimé se décompose d'autant plus vite que la pression initiale est plus élevée, avec formation d'un liquide bleu considéré comme étant N_2O_3 et production de N_2, N_2O et NO_2; à la température ordinaire, la proportion de NO_2 est faible ([1]), mais elle croît rapidement avec la température. On sait qu'en solution N_2O_3 présente un minimum d'absorption ([3]), ([4]). Nous avons pensé pouvoir préciser quelque peu le spectre mal connu de N_2O_3 et le mode de décomposition de NO par une étude du spectre d'absorption de ce gaz comprimé.

L'appareillage de compression a été déjà décrit ([5]), mais l'épaisseur de gaz utilisée ici est seulement 2,5 mm. La compression s'effectue par détente de NO préalablement solidifié dans un réservoir en acier inoxydable plongé dans l'air liquide. La pression est mesurée à l'aide de manomètres « Bourdon » remplis d'huile et séparés du gaz comprimé par un siphon à mercure.

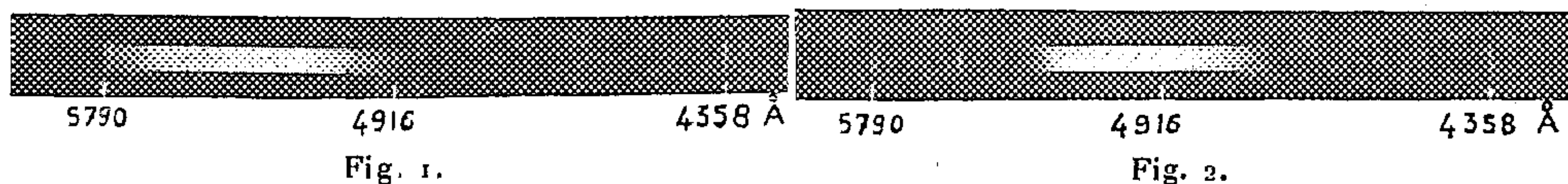


Fig. 1. Fig. 2.

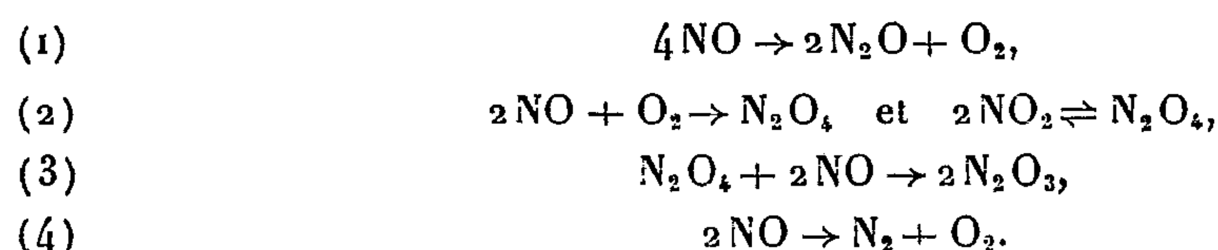
NO préparé et purifié suivant des méthodes déjà décrites ([6]) est d'abord comprimé jusque vers 800 atm; au fur et à mesure de cette compression, le gaz prend une teinte bleu vert de plus en plus foncée. A 750 atm, à la température ordinaire, il présente un minimum d'absorption très marqué vers 5 300 Å (*fig.* 1). Ensuite la pression décroît (par suite de la décomposition de NO avec formation de liquide), d'abord rapidement puis de plus en plus lentement; en même temps le minimun d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde et la densité optique croît considérablement. Au bout de quelques dizaines d'heures, la pression se stabilise vers 100 atm (dans les conditions de l'expérience) et ne varie pratiquement plus pendant plusieurs jours. La bombe de mesure est alors remplie de liquide dont le spectre d'absorption présente un minimum vers 4 950 Å (*fig.* 2).

On sait que N_2 et N_2O sont transparents dans le visible; NO gazeux également, toutefois à l'état liquide, il présente un minimum d'absorption vers 4600 Å ([3]); mais l'absorption est trop faible sous cette épaisseur pour être visible dans le gaz comprimé. NO_2 et N_2O_4 ne présentant pas de minimum dans cette région spectrale les minima observés peuvent être attribués à N_2O_3 ([4]). Toutefois ces minima peuvent être déplacés vers les grandes

([1]) E. Briner et N. Boubnoff, *J. Chim. Phys.*, 11, 1913, p. 597.
([2]) H. Bidermann et A. Rothen, *J. Chim. Phys.*, 23, 1926, p. 157.
([3]) B. Vodar, *Thèse*, Paris, 1944.
([4]) E. Von Berl et K. Winnacker, *Zeits. fur anorg. Chem.*, 212, 1933, p. 113
([5]) J. Granier, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1357.
([6]) J. Mayence, *Thèse*, Paris, 1950 et *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 453.

longueurs d'onde par la présence de peroxyde dont l'absorption diminue quand λ croît. De plus, nous avons pu montrer qu'en élevant la température du réservoir et de la bombe de mesure, le minimum d'absorption du liquide se déplace vers les grandes longueurs d'onde, ce qui correspond à la fois à une augmentation de la proportion de peroxyde dans le mélange [1] et au déplacement vers le visible du spectre d'absorption de ce peroxyde liquide. Si l'on connaissait quantitativement la courbe d'absorption de N_2O_3 liquide pur et de N_2O_4 liquide à diverses températures, on aurait peut-être dans ce déplacement du minimum un moyen commode pour déterminer la composition du mélange peroxyde d'azote-anhydride azoteux formé par décomposition de NO comprimé. [On sait que dans les expériences antérieures [1] les proportions de ce mélange ont été seulement évaluées grossièrement d'après sa coloration].

Le mécanisme de la décomposition de NO sous pression est mal connu. Par contre on sait qu'à haute température, il se produit O_2, N_2 et N_2O. D'après les résultats expérimentaux obtenus sous pression, les différentes réactions possibles sont les suivantes :



(1) $$4NO \rightarrow 2N_2O + O_2,$$

(2) $$2NO + O_2 \rightarrow N_2O_4 \quad \text{et} \quad 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4,$$

(3) $$N_2O_4 + 2NO \rightarrow 2N_2O_3,$$

(4) $$2NO \rightarrow N_2 + O_2.$$

Sous pression ce sont les réactions dans lesquelles la diminution de volume est grande qui se produiront le plus facilement. Les réactions (1), (2) et (3) seront donc facilitées, (3) étant prédominante sur (2), car il y a excès de NO.

On admet pour NO une résonance entre plusieurs structures [7] :



(1) $$:\dot{N}=\ddot{O}:$$

et une structure polaire



(2) $$\bar{:}\ddot{N}=\dot{O}\overset{+}{:}$$

et



(3) $$\overset{+}{\cdot}\ddot{N}-\underset{\cdot\cdot}{\ddot{O}}\overset{-}{:}$$

On peut penser qu'aux basses températures (au-dessous de la température d'ébullition de NO) c'est la structure (1) qui prédomine et l'on a des molécules polymérisées [6], tandis qu'à température plus élevée et sous pression, c'est la structure polaire qui est la plus importante et l'on observe alors, non pas une polymérisation mais une décomposition de NO. On peut montrer que les réactions (1) et (2) peuvent se produire très facilement si l'on part de la structure (3) de NO; un simple examen des schémas électroniques met ce fait en évidence : avec les autres structures les réactions paraissent par contre bien

(7) L. PAULING, *Nature of the chemical bond*, London, 1948.

plus difficiles à interpréter. Quant à la réaction (3) il est difficile d'en tirer des conclusions, ne connaissant pas la structure de N_2O_3.

Si ces conclusions étaient confirmées, NO constituerait un exemple d'une molécule dont la structure électronique dépendrait des actions intermoléculaires en phase dense et de l'énergie de ces interactions [température ordinaire : décomposition, structure (2); basse température : polymérisation, structure (1)].

RAYONS X. — *Spectres* L *d'émission et d'absorption de l'holmium* (67). Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans le cadre des travaux effectués depuis longtemps au laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris sur les spectres X des éléments lourds, afin de préciser et d'étendre les valeurs relatives aux niveaux d'énergie des ces atomes, j'ai été amené à analyser les spectres d'absorption et d'émission L de plusieurs terres rares : europium (63), gadolinium (64), terbium (65), holmium (67) et thulium (69).

Je me suis servi de l'un des appareillages dont l'usage est courant dans le laboratoire : tube à rayons X démontable sur pompe à diffusion d'huile; spectrographe à focalisation par transmission de M[lle] Y. Cauchois. Le cristal est une lame de mica courbée sous 40 cm de rayon. Les réflexions 100, $\bar{2}01$ et $\bar{4}02$ sont utilisées suivant les cas. Les spectres ont été photographiés sur plaque. La dispersion est environ 12 u. X./mm en premier ordre et 6 u. X./mm en deuxième ordre, soit en moyenne 45 et 22 eV. Les longueurs d'onde acceptées pour les raies de référence sont celles des tables de Constantes de M[lle] Y. Cauchois et H. Hulubei (¹). Tous les spectres d'absorption et d'émission ont été pris avec des oxydes (M_2O_3) très purs. On trouvera ci-dessous les principaux résultats pour l'holmium.

Spectre d'absorption. — Le spectre d'absorption L de l'holmium n'avait été mesuré que par Nishina (²) (1925) en utilisant comme absorbant le sulfate [$Ho_2(SO_4)_3$ + aq.]. Les valeurs qu'il a données pour les longueurs d'onde des trois discontinuités d'absorption figurent dans le tableau I. Les structures d'absorption n'avaient pas été mesurées.

Les spectres d'absorption obtenus montrent que les discontinuités L_{III} et L_{II} sont accompagnées de fines raies blanches. Ils montrent de plus, pour les trois discontinuités des structures d'absorption très marquées dans la région des longueurs d'onde immédiatement plus petites. Les spectres ont été pris en utilisant comme systèmes réflecteurs les plans (100) et ($\bar{2}01$) en premier ordre

(¹) *Constantes sélectionnées. Longueurs d'onde des émissions* X *et des discontinuités d'absorption* X, Paris, 1947.

(²) *Phil. Mag.*, 49, 1925, p. 521.

TABLEAU I.

		Mesures antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (*) (eV).
L_I	Discontinuité...	1314,6	**1316,3$_0$**	692,2$_9$	26,311	–	–
	Minimum......	–	**1314,$_5$**	693,$_2$	–	0,9$_1$	12,$_3$
	Maximum.....	–	**1311,$_2$**	694,$_9$	–	2,$_7$	36,$_8$
	Minimum......	–	**1307,$_8$**	696,$_7$	–	4,$_5$	61,$_0$
L_{II}	Discontinuité...	1386,9	**1387,6$_0$**	656,7$_2$	25,626	–	–
	Raie blanche...	–	**1386,5$_5$**	657,2$_2$	–	0,5	6,$_7$
	Maximum.....	–	**1383,$_4$**	658,$_7$	–	2,$_0$	27,$_1$
	Minimum......	–	**1380,$_7$**	660,$_0$	–	3,$_3$	44,$_7$
	Maximum.....	–	**1376,$_9$**	661,$_8$	–	5,$_1$	69,$_2$
	Minimum......	–	**1372,$_2$**	664,$_0$	–	7,$_3$	99,$_0$
	Maximum.....	–	**1367,$_9$**	661,$_1$	–	9,$_4$	127,$_6$
	Minimum......	–	**1362,$_9$**	668,$_6$	–	11,$_9$	161,$_5$
L_{III}	Discontinuité...	1532,2	**1533,6$_4$**	594,1$_8$	24,376	–	–
	Raie blanche...	–	**1532,4$_9$**	594,6$_3$	–	0,4$_5$	6,$_1$
	Maximum.....	–	**1528,$_9$**	596,$_0$	–	1,$_9$	25,$_7$
	Minimum......	–	**1526,$_1$**	597,$_1$	–	3	40,$_7$
	Maximum.....	–	**1521,$_8$**	598,$_8$	–	4,$_7$	63,$_8$
	Minimum......	–	**1516,$_0$**	601,$_1$	–	7,$_0$	95,$_0$
	Maximum.....	–	**1510,$_7$**	603,$_2$	–	9,$_1$	123,$_5$
	Minimum......	–	**1504,$_7$**	605,$_6$	–	11,$_5$	156,$_1$

(*) Facteur de conversion : Pour 1 (ν/R) = 13,575 eV.

TABLEAU II.

Transition.	Raie.	Mesures antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
L_I M_{II}...	β_4	1655,3	**1656,0$_6$**	550,2$_6$	23,458
M_{III}...	β_3	1616	**1616,8$_6$**	563,6$_0$	23,740
M_{IV}...	β_{10}	–	**1545,3$_9$**	589,6$_7$	24,283
N_{II}....	γ_2	1367,7	**1366,9$_9$**	666,6$_2$	25,819
N_{III}...	γ_3	1361,3	**1361,4$_8$**	669,3$_2$	25,871
$O_{II,III}$..	$\gamma_4\gamma'_4$	1319,7	**1319,8$_1$**	690,4$_3$	26,276
L_{II} M_I....	η	1822,0	**1822,6$_1$**	499,9$_8$	22,360
M_{IV}...	β_1	1643,52	**1644,0$_8$**	554,2$_7$	23,543
N_I....	γ_5	1459	**1458,7$_5$**	624,6$_9$	24,994
N_{IV}...	γ_1	1414,2	**1414,4$_8$**	644,2$_4$	25,382
O_I....	γ_8	–	**1395,3$_6$**	653,0$_7$	25,555
O_{IV}..	γ_6	–	**1389,3$_6$**	655,8$_9$	25,610
L_{III} M_I....	l	2082,1	**2081,7$_1$**	437,7$_5$	20,923
M_{IV}...	α_2	1852,06	**1852,3$_0$**	491,9$_6$	22,180
M_V...	α_1	1840,98	**1841,1$_7$**	494,9$_4$	22,247
N_I....	β_6	1618,8	**1620,3$_0$**	562,4$_0$	23,716
N_V....	β_2	1563,7	**1563,9$_2$**	582,8$_1$	24,142
$O_{IV,V}$.	β_5	–	**1534,6$_1$**	593,8$_1$	24,386

avec des temps de pose de 4 h, à 5 mA sous 28-30 kV. Les résultats obtenus figurent dans le tableau I.

Les longueurs d'onde de L_{III}, L_{II}, L_{I} et les raies blanches sont à ±0,02 U.X. près, celles des structures d'absorption à ± 0,3 U. X. près.

Spectre d'émission. — Des mesures sur le spectre d'émission L de l'holmium ont été faites par Moseley ([3]), Siegbahn et Friman ([4]), Hjalmar ([5]) et Coster ([6]). Les valeurs retenues par Y. Cauchois et H. Hulubei ([1]) et qui figurent dans le tableau II remontaient à 1922. Il semblait utile de les réviser dans la systématique actuelle des longueurs d'onde.

J'ai fait les mesures sur des spectres dus aux réflexions $\bar{2}01$ et $\bar{4}02$. Les temps de pose ont varié entre 2 h et 16 h, à 5 mA sous 30-40 kV suivant l'ordre et l'intensité propre de l'émission à observer.

Grâce au pouvoir séparateur élevé du mica, j'ai pu voir en deuxième ordre une structure fine des émissions complexes (par exemple γ_4, γ_1, γ_2, β_2).

Dans le tableau II ne figurent que les raies de dipôles et de quadripôles intenses de l'holmium. Les longueurs d'onde sont données à ± 0,02-0,03 U. X. près. Le manque de place oblige à réserver les autres résultats pour des publications ultérieures.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'énergie des rayons α du radium et de quelques radioéléments de la famille du* Ra *et du* RTh. Note de Mme **Geneviève Bastin-Scoffier** et M. **José Sant'Ana-Dionisio**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La détermination de l'énergie des rayons α du radium était basée sur un travail déjà ancien ([1]). La largeur des raies était alors considérable, car on employait des sources très fortes pour obtenir des spectres visibles à l'œil nu, en un temps de pose relativement restreint.

L'utilisation du Grand Aimant Permanent, à Bellevue, permettant des poses prolongées, et l'emploi des émulsions nucléaires selon les méthodes usuelles au laboratoire ([2]), ont permis d'avoir recours à des sources comportant moins de matière, et donnant des raies beaucoup plus fines et donc, mieux définies.

Nous avons fait des mesures relatives en prenant comme raie de référence, la raie du Po, dont l'énergie a déjà fait l'objet d'une mesure absolue ([3]).

([3]) *Phil. Mag.*, 6e série 27, 1914, p. 703.
([4]) *Physik Z.*, 17, 1916, p. 176.
([5]) *Z. Physik*, 7, 1921, p. 341-350.
([6]) *Phil. Mag.*, 44, 1922, p. 545-573.

([1]) Rosenblum, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 317.
([2]) Rosenblum, *Nucleonics*, 4, n° 3, 1949, p. 38.
([3]) Rosenblum et Dupouy, *J. Phys. Rad.*, 4, 1933, p. 262.

D'autre part, la raie du Po est voisine de celle du Ra, si bien que l'influence d'une faible non-homogénéité du champ devient négligeable.

On a utilisé une source faible de Ra purifié, préparée par M. Guillot, selon une technique décrite précédemment ([4]). Sur cette source, de 1 cm sur 1 mm, on avait placé une source de Po de 1 mm sur 1 mm, préparée indépendamment. L'exploration du champ avait été réalisée auparavant ([5]) avec une précision relative de 2.10^{-4}. Nous avons fait plusieurs poses de durée variable, correspondant à deux emplacements de la source dans l'entrefer, distants entre eux de 5 cm.

Pour avoir la position des raies avec la plus grande précision nous avons fait les statistiques des rayons par bandes de 1/20 de millimètre sur 12 mm, et nous avons tracé les courbes correspondantes. Pour réduire l'effet des fluctuations statistiques, nous avons, également, tracé des courbes dans lesquelles l'ordonnée de chaque point figuratif représentait la moyenne arithmétique des ordonnées d'un même nombre de points consécutifs des courbes précédentes. Nous avons extrapolé jusqu'au niveau moyen du fond devant la raie, un segment de la montée de chaque courbe comprenant le même nombre de points. L'abscisse du point d'intersection a été choisie comme critère de définition de la position relative des raies sur chaque plaque. La même convention a été appliquée aux courbes non « moyennées » et aux courbes « moyennées ».

De ces résultats, on a déduit le rayon des circonférences décrites par les particules dans le champ magnétique.

Pour la détermination du champ, on est parti du HR du Po ([3]). La correction d'Hartree a été faite pour les deux positions de la source par une méthode graphique.

On a pris pour la réalisation des calculs, la valeur moyenne des HR ainsi déterminés pour chaque corps, et la valeur de l'énergie en a été déduite par la formule relativiste

$$E_{\text{ergs}} = m_0 c^2 \left\{ \sqrt{\left(\frac{2eHR}{m_0 c^2}\right)^2 + 1} - 1 \right\}$$

ou encore

$$E_{\text{MeV}} = 3727,07 \left\{ \sqrt{(0,0160872\ \text{HR}.10^{-5})^2 + 1} - 1 \right\},$$

dans laquelle :

$$e = 4,80217.10^{-10}\ \text{u.e.s.},$$
$$c = 2,99790.10^{+10}\ \text{cm.s}^{-1},$$
$$m_0 = \text{He}^{++} = \text{He} - 2m,$$

avec

$$\text{He} = 4,003842\ \text{u.m.n.},$$
$$m = 9,107208.10^{-28}\ \text{g} = 5,487694.10^{-4}\ \text{u.m.n.}$$

([4]) ROSENBLUM, GUILLOT et BASTIN-SCOFFIER, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 191.

([5]) RYTZ, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 790.

Les résultats ont été les suivants :

	HR (gauss.cm).	E trouvée (keV) non corrigée du recul.	E(keV) anciennement admise ([1]).
Po	331 580([3])	5 299	–
Ra	314 842	4 777	4 795

Dans les conditions où nous avons travaillé, nous pouvons évaluer la limite de l'erreur commise à ± 4 keV (relativement à la valeur admise pour le Po).

Signalons que nous avions l'occasion de contrôler les énergies des descendants du Ra, Rn et Ra A, ainsi que celles des émetteurs α de la famille du RTh, ThX et Tn.

Nous n'avons pas pu contrôler avec la même précision les énergies du ThA et du RaC′, car les trajectoires correspondant à ces éléments passent au voisinage du bord des pièces polaires, où une influence de l'hétérogénéité du champ peut intervenir. Par suite d'un grippage du rail de guidage de l'appareil, intervenu après nos premières mesures, la position du support source-plaque n'était pas connue avec précision, et la correction d'Hartree pour ces deux corps n'a pas pu être faite comme on l'aurait voulu. Notre intérêt principal étant la détermination de l'énergie du Ra, il n'a pas paru nécessaire d'interrompre les expériences en cours, pour déterminer la nouvelle position de l'appareil dans l'entrefer, ce qui obligeait à écarter les pièces polaires et à refaire la topographie du champ. D'ailleurs, les valeurs calculées d'après les premières mesures avant cet accident et celles déduites des mesures actuelles sont, pour les corps donnés ci-dessous, en excellent accord entre elles, et compatibles avec les précédentes déterminations ([6]).

	HR (gauss.cm).	E trouvée (keV) non corrigée du recul.	E (keV) anciennement admise.
Rn	337 265	5 482	5 486
Ra A	352 744	5 996	5 998
ThX	343 266	5 679	5 681
Tn	360 939	6 278	6 282

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le comportement idéal des solutions d'électrolytes dans le nitrate d'argent fondu.* Note (*) de MM. **Yves Doucet**, **J.-Adrien Le Duc** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Eugène Darmois.

Des mesures cryométriques avec le solvant nitrate d'argent fondu (208,90° C) montrent que les solutions nitrate-d'argent-sulfate de potassium sont idéales jusqu'à la concentration eutectique. Le système nitrate d'argent-nitrate de potassium s'écarte fort peu de l'idéalité. Par contre les chlorures de lithium, baryum et potassium donnent des écarts positifs ou négatifs.

([6]) Rosenblum, Valadarès et Perey, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 385.

(*) Séance du 2 mars 1953.

De nombreux travaux ont été faits sur la cryométrie, en utilisant comme solvants des sels fondus. M. Darmois et ses élèves ont particulièrement étudié la cryolithe à son point indifférent ([1]), le borate de lithium à son point de fusion ([2]) ou l'eutectique cryolithe-fluorure de sodium ([3]). Kordes, Bergmann et Vogel ([4]) utilisent le nitrate d'argent et le sulfocyanure de potassium. Ces auteurs n'avaient pas comme but l'étude du comportement idéal, aussi leurs cryométries sont-elles limitées aux solutions diluées. Il apparaît alors, pour de nombreux sels, que la courbe $(\theta/m) = f(m)$ est sensiblement parallèle aux abscisses, c'est-à-dire que la loi de Raoult s'appliquerait à des concentrations finies. On sait qu'on a là un critère d'idéalité.

Pour poursuivre plus loin les investigations dans ce sens il faut abandonner la loi limite de Raoult $\theta = \lambda m$ et prendre la formule complète

$$\operatorname{Log} N_1 = \frac{L}{R}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta C}{R}\left(\frac{T'}{T} - 1 + \operatorname{Log}\frac{T}{T'}\right)$$

dans laquelle la concentration est exprimée par la fraction molaire du solvant. La courbe « idéale » $\operatorname{Log} N_1 = f(1/T)$ est une droite de pente L/R. C'est de cette façon que Flood, Forland et Nesland ([5]) traduisent quelques points de solubilité du sulfate de sodium dans le chlorure de sodium ou le bromure de sodium fondus, ce qui revient à faire la cryométrie du chlorure de sodium et bromure de sodium dans le solvant sulfate de sodium à 885° C par la méthode d'équilibre.

Nous avons entrepris la cryométrie de différents sels ayant ou non un ion commun avec le solvant nitrate d'argent à 208,90° C.

La méthode employée consiste à fondre dans un creuset placé au centre d'un four vertical 100 g de nitrate d'argent pur, et d'y ajouter des poids déterminés de sels secs, tels que LiCl, KCl, K_2SO_4, $BaCl_2$ et KNO_3. La concentration de ces sels est augmentée graduellement jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'abaissements de température, c'est-à-dire, jusqu'à l'obtention de la composition eutectique. On prend la température de congélation commençante, *mais en évitant soigneusement toute trace de surfusion.*

Les abaissements de température sont mesurés à l'aide d'un couple thermoélectrique double de chromel-alumel préalablement étalonné. La méthode potentiométrique est utilisée. La précision des lectures de température est supérieure à un cinquantième de degré.

([1]) ROLIN, *Thèse*, Paris, 1950; *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 933; *J. Chem. Phys.*, **47**, 1950, p. 176.

([2]) DARMOIS et ZARZYCKI, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1110; **233**, 1951, p. 615; **234**, 1952, p. 95.

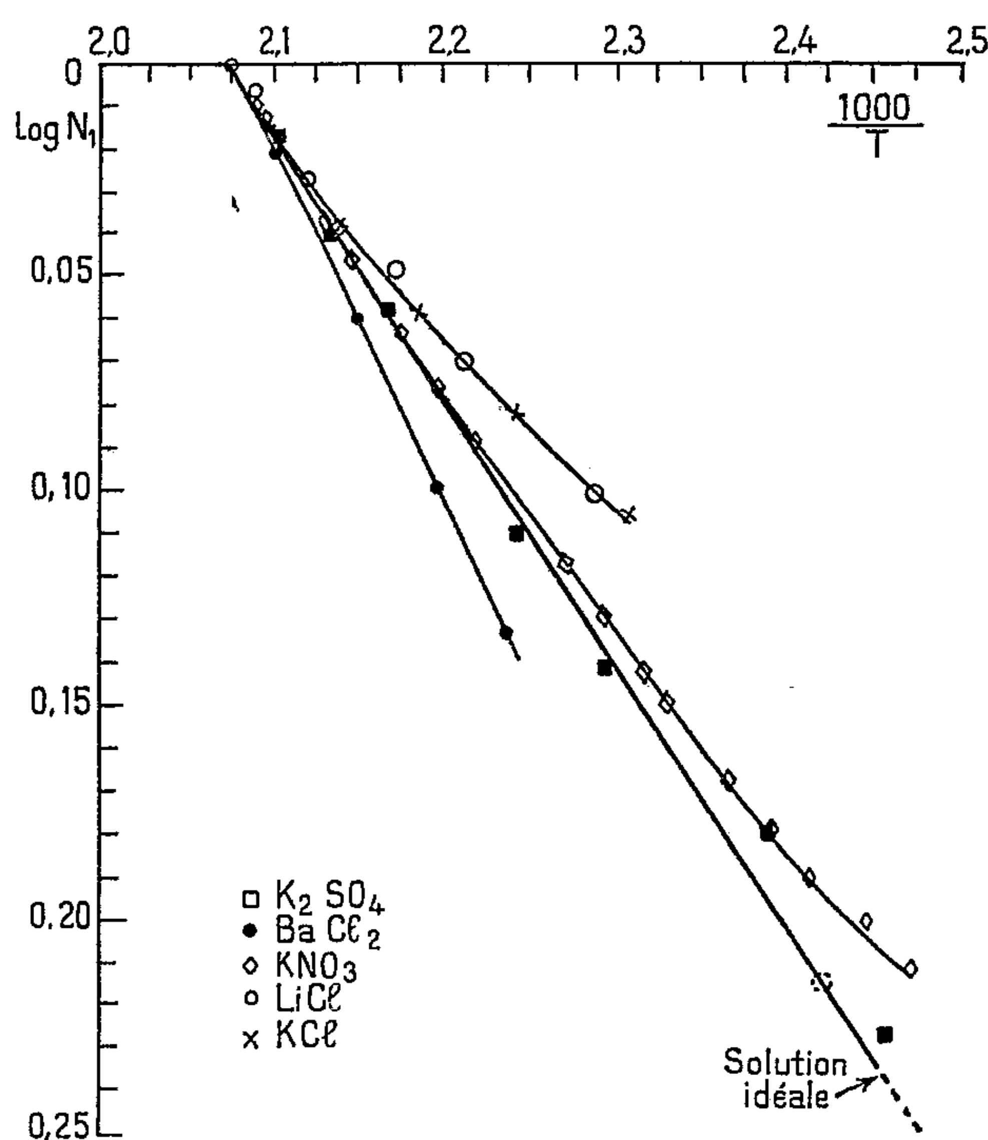
([3]) DARMOIS et PETIT, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1281.

([4]) *Z. Elec. Ange. Phys. Chem.*, 55, 1951, p. 600.

([5]) *Acta Chem. Scand.*, 5, 1951, p. 1193.

L'abaissement molaire limite des solutions de nitrate d'argent est de 26,25 en accord avec la chaleur de fusion L = 2757 et la température de fusion 481,9°K fournies par la bibliographie.

Dans la représentation logarithmique que nous donnons ci-contre nous avons tracé la droite « idéale » avec $\Delta C = 2,439$ pour $\Theta = 70°$. On constate que le nitrate d'argent forme des solutions idéales avec le sulfate de potassium et que ce sel est totalement dissocié en ces trois ions.



Courbes logarithmiques de la loi de Raoult pour des solutions de KCl, LiCl, $BaCl_2$, KNO_3 et K_2SO_4 dans le nitrate d'argent fondu.

Avec le nitrate de potassium qui possède un ion commun avec le nitrate d'argent, la solution est idéale jusqu'à $m = 2,5$ environ, au delà et jusqu'à la concentration eutectique de $m = 3,65$, le coefficient d'activité devient légèrement plus grand que un.

Pour les solutions de chlorure de potassium et de chlorure de lithium, les deux courbes sont identiques et correspondraient à un coefficient d'activité plus grand que un. En admettant une solvatation par deux molécules $Ag\,NO_3$ la fraction molaire du solvant devient plus petite et les points expérimentaux se placent précisément sur la droite idéale.

Le chlorure de baryum s'écarte négativement de l'idéalité peut être, à cause d'une dissociation incomplète. Si la molarité est im au lieu de $3m$ on obtient le tableau suivant :

m	0,1000	0,2920	0,5000	0,7000
$\log N_1$	0,0170	0,0475	0,0758	0,1003
i	2,35	2,33	2,25	2,19

i représente le coefficient de dissociation de Van't Hoff.

D'autre part, ces expériences montrent que le nitrate d'argent est totalement dissocié en deux ions à sa température de fusion, ainsi que le sulfate de potassium et le nitrate de potassium vers 200°C. Pour ce qui concerne NO_3Ag, cette dissociation est en accord avec le critère de G. Sutra ([6]); le quotient 2757/482 = 5,7.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'observation du phénomène de frittage par l'emploi du dilatomètre de Chevenard.* Note de M. **Albert Nicol** et de Mme **Marthe Domine-Berges**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Au cours d'une étude dilatométrique ([1]) d'un laitier de haut-fourneau, trempé, granulé et pulvérisé, nous avons constaté que, si la pression, utilisée pour la confection des cylindres d'essai, approche de 1000 kg/cm², un retrait considérable se manifeste, incompatible avec les variations de densités observées habituellement dans des transformations allotropiques.

Nous avons déduit, de nos expériences, que nous nous trouvions en présence d'un cas de frittage, et, que des remarques semblables peuvent être faites en choisissant des corps dont les qualités de frittage sont connues.

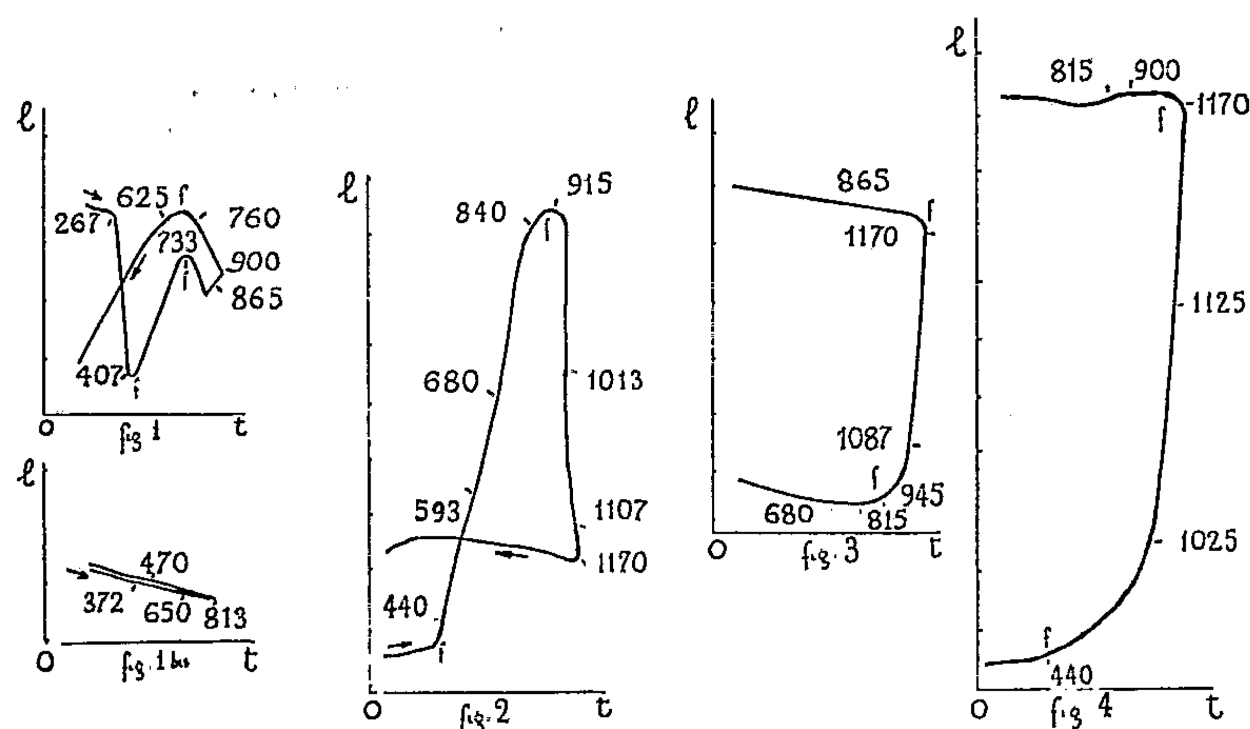
Nous groupons dans le tableau ci-dessous des résultats obtenus :

Corps étudié.	Préparation.	Granulation (n° du tamis utilisé).	Compression (t/cm²).	Longueur de l'échantillon (mm).
Argent (*fig.* 1)...	Réduction du nitrate d'argent ammoniacal par le lactose Séchage à 165°, puis sous vide en présence de P_2O_5	200	à sec, 10	2
Platine (*fig.* 2)...	Réduction du chlorure de platine par la formaldéhyde Séchage sous vide en présence P_2O_5	250	à sec, 5	2,2
Alumine (*fig.* 3)...	Précipitation par action de l'ammoniaque sur du nitrate d'aluminium Chauffage à 1050°	300	en présence alcool absolu, 10	3,9
Silice (*fig.* 4)...	Variété commerciale : Aérosil	250	en présence alcool absolu, 5	1,8

([6]) *Colloque d'Électrolyse du C. N. R. S.*, Paris, 1952.

([1]) A. Nicol, *Étude thermique d'un laitier trempé de haut-fourneau.* (*Centre d'Études et de recherches de l'Industrie des liants hydrauliques*, nos 28 à 33, *Rev. des Matériaux*, numéro spécial Octobre 1950, p. 34).

Sur les axes des graphiques on porte : en abscisses, o t, les températures; en ordonnées, o l, les variations linéaires de l'échantillon, la distance entre deux points successifs correspond à un déplacement vrai de 1/20 de millimètre, la constante d'amplification est 278.



La portion de la courbe où se manifeste le frittage est comprise entre les lettres *ff*.

L'amplitude des variations linéaires d'un échantillon, soumis au frittage, étant très forte, il a été nécessaire de modifier le dilatomètre différentiel. Avec le dispositif habituel on enregistre, par exemple : en abscisse, les variations proportionnelles à la température par l'intermédiaire d'un corps de référence : pyros. En ordonnées, la dilatation relative du corps étudié par rapport au pyros. Dans le cas du frittage, le retrait qui se manifeste s'ajoute, par suite, à la dilatation du pyros et le spot sort des limites de la plaque d'enregistrement. Nous avons donc joint au corps à étudier un pyros compensateur identique au premier, il en résulte que les ordonnées sont réduites et représentent la dilatation vraie.

L'amplification optique des modifications de longueur permet l'emploi de petits disques de matière comprimée n'excédant pas 4 mm d'épaisseur sur 5 mm de diamètre. Cette disposition expérimentale est précieuse pour l'étude de l'influence de la pression. Une haute pression peut être réalisée, 10 t/cm², tout en reproduisant les conditions de compression hydrostatique (²), à cause de la faible hauteur de la poudre à comprimer qui n'excède pas 1 cm.

La finesse de l'analyse rend plus précise d'une part la détermination de la température de début de frittage. D'autre part, elle montre l'impor-

(²) F. SAUERWALD, *Z. Metallkde*, 16, 1924, p. 41-46.

tance relative de plusieurs phénomènes qui se superposent. C'est ainsi que dans le cas de l'argent (*fig.* 1) coexistent :

Une dilatation propre, représentée (*fig.* 1 *bis*) par un disque de métal fondu de même dimension que la poudre d'argent comprimée (*fig.* 1);

Une contraction résultant du frittage;

Une dilatation anormale imputable à l'action de gaz occlus et au faible grossissement des grains (³).

L'exposé sommaire qui précède fait ressortir, nous semble-t-il, les avantages de cette technique sur les procédés actuellement employés, en particulier rétractomètres (⁴).

Il est permis de penser que cette méthode, utilisée par nous jusqu'à 1200°, qui apporte une grande finesse d'analyse dans les mesures, étendra son champ d'application aux températures atteignant 1500° lorsque les matériaux correspondant à ces hautes températures seront bien étudiés et à la portée du chercheur.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variation de l'acidité protonique des gels mixtes silice-alumine en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Yves Trambouze**, **Louis de Mourgues** et **Marcel Perrin**, transmise par M. Paul Pascal.

Lors d'une précédente Note (¹) nous avons mis en évidence les deux formes d'acidité des gels mixtes silice-alumine qui constituent des catalyseurs de cracking. Nous avons également mis au point des méthodes simples permettant de les doser avec une bonne précision. L'un des tableaux de cette communication montrait qu'une élévation de température diminue l'acidité protonique au profit de l'acidité de Lewis, la somme des deux valeurs étant constante à toute température. La présente Note a pour but de préciser la variation de l'acidité protonique en fonction de la température et d'expliquer certaines anomalies observées.

Nous avons étudié trois gels mixtes A, B et C dont les teneurs en alumine sont respectivement de 9,7, 10,8 et 16,2 %. Avant chaque dosage, les catalyseurs sont maintenus à la température désirée jusqu'à poids constant.

A partir d'un gel sodique, la mesure de l'acidité protonique est effectuée de la façon suivante : 10 g de sels sont agités pendant 1 h avec 1 l d'acide acétique N/5; après centrifugation, le catalyseur est soumis au même traitement qui est répété 5 fois. Le gel est ensuite soigneusement lavé jusqu'à neutralité du filtrat. Le catalyseur acide ainsi obtenu est chauffé

(³) Kieffer et Hotop, *Métallurgie des Poudres*, p. 164.

(⁴) Tacvorian et Levecque, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 772.

(*) Séance du 2 mars 1953.

(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1770.

à la température choisie, puis mis en suspension dans une solution rigoureusement neutre d'acétate d'ammonium et longuement agité. Grâce à un étalonnage préalable, le pH de cette solution, mesuré à ± 0,1 mV, donne la concentration des ions H^+ échangés.

Les résultats obtenus, exprimés en milliéquivalents-grammes d'acide par gramme de catalyseur, sont consignés dans le tableau suivant :

A.	Températures	25°	184°	314°	392°	490°	620°	756°	904°
	Acidités	1,20	0,88	0,64	0,56	0,50	0,30	0,21	0,00
B.	Températures	20°	110°	324°	504°	685°	–	–	–
	Acidités	1,36	1,04	0,47	0,39	0,20	–	–	–
C.	Températures	20°	110°	207°	300°	410°	500°	600°	–
	Acidités	1,75	0,80	0,55	0,38	0,31	0,25	0,20	–

L'examen de ce tableau permet les conclusions suivantes. D'une part, l'acidité protonique fait preuve d'une stabilité thermique surprenante, puisque même à 700° C, une certaine quantité de protons subsiste dans les catalyseurs. Remarquons à ce sujet que le chauffage élimine d'autant plus facilement les ions H^+ que le gel est plus riche en alumine. C'est ainsi que, vers 500°, l'acidité des catalyseurs est respectivement 41, 28 et 14 % de celle mesurée sur des gels non chauffés à 9,7, 10,8 et 16,2 % d'alumine.

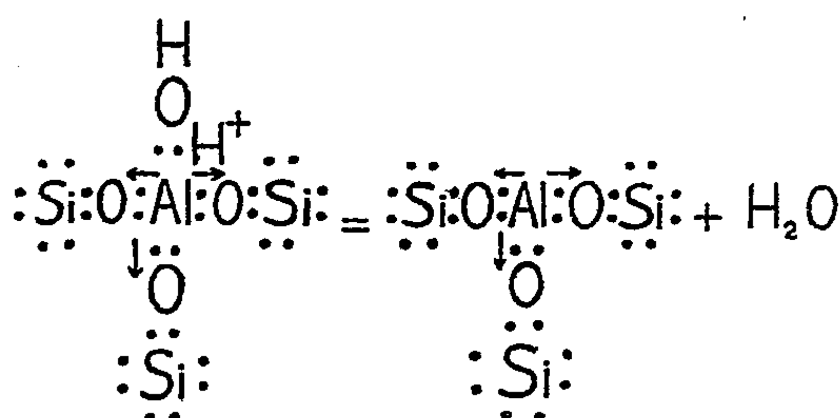


Fig 1. — Schéma selon Tamele.

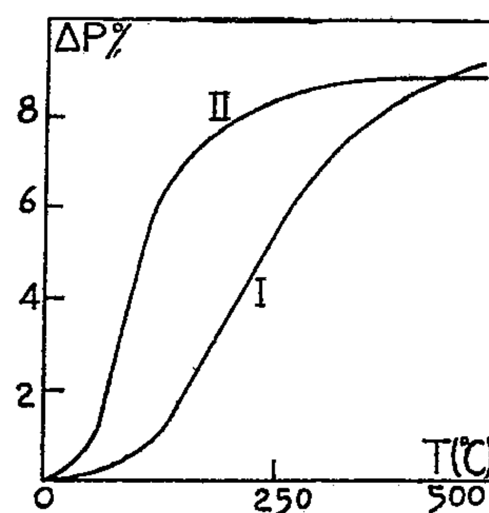


Fig. 2.

Il peut paraître étonnant, d'autre part, que l'acide aluminosilicique ne se réhydrate pas au cours de la mesure d'acidité effectuée en milieu aqueux. En effet, pour expliquer la transformation de l'acidité protonique en acidité de Lewis, Oblad ([2]), Thomas ([3]) et Tamele ([4]) sont d'accord pour admettre le mécanisme de changement de coordinance de l'ion aluminium schématisé par la figure 1. Ils soulignent aussi que la réaction de cations alcalins ou de bases organiques avec cet ion tricoordiné a pour conséquence le retour de l'aluminium à l'état tétracoordiné. Dans la ligne

([2]) *Discuss. Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 279.
([3]) *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 2564.
([4]) *Discuss. Faraday Soc.*, n° 8, 1950, p. 270.

de cette interprétation, notre dosage, qui met le produit de déshydratation thermique de l'acide aluminosilicique en présence d'eau et de cations ammonium, devrait avoir le même effet et régénérer cet acide. Or, nos expériences montrent que l'acidité protonique éliminée par chauffage ne réapparaît pas durant les mesures d'acidité. Mais ces dosages sont effectués à pH 7 et les faits principaux qui paraissent avoir été à l'origine de cette interprétation, sont les effets observés dans la détermination de l'acidité protonique par un excès de base dosé en retour et un milieu aussi alcalin est favorable, comme le fait remarquer Oblad (*loc. cit.*), aux processus d'hydrolyse.

Pour obtenir une confirmation de cette irréversibilité, nous avons maintenu, au contact de la vapeur d'eau, des échantillons de gels préalablement plus ou moins déshydratés. Les propriétés adsorbantes de ces solides entraînent un gain de poids rapide. Gel initial préalablement désorbé et gel déshydraté puis réhydraté à la température ordinaire ont été soumis à une thermogravimétrie en température linéairement croissante (2°/mn). Les courbes de la figure 2 reproduisent les variations de poids en fonction de la température. L'eau du gel initial (courbe I) s'élimine en totalité à des températures beaucoup plus élevées que l'eau fixée à nouveau après déshydratation (courbe II) et qui n'est retenue sur le gel que par des forces d'adsorption. Il n'y a donc pas réhydratation structurale par contact prolongé avec la vapeur d'eau.

En résumé, nos expériences mettent en lumière, d'une part, la stabilité thermique de l'acidité protonique des gels mixtes silice-alumine, d'autre part l'irréversibilité des processus qui, aux températures élevées, éliminent la quasi-totalité de l'eau entrant dans la composition chimique de ces gels, pour transformer l'acidité protonique en acidité de Lewis.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude aux rayons X des produits de déshydratation d'une hydrargillite cristallisée.* Note de MM. **Louis Blanchin**, **Boris Imelik** et **Marcel Prettre**, transmise par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note [1] nous avons montré que la méthode des chauffages isothermes successifs jusqu'à poids constant permet de constater que la déshydratation d'une hydrargillite cristallisée comporte deux étapes distinctes. La première étape, caractérisée par une réaction quasi-univariante, conduit à une combinaison hydratée répondant sensiblement à la formule $2\,Al_2O_3, H_2O$, mais que la diffraction des rayons X identifie néanmoins comme un solide monophasé relativement bien cristallisé ayant la structure de la boehmite. Après un arrêt de la dissociation durant un

[1] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1029.

intervalle de 100° environ, la seconde étape mène progressivement à l'alumine anhydre quand la température s'élève de quelques 150°.

Au cours des travaux résumés dans la présente Note, nous nous sommes efforcés d'obtenir des précisions, d'une part sur la phase boehmite déficitaire en eau, d'autre part sur les phases anhydres résultant de la décomposition de ce composé intermédiaire.

1. Pour préciser l'architecture de la phase préalablement identifiée comme étant une boehmite privée d'une fraction de son eau de constitution, nous avons eu recours à la diffraction des électrons et à la diffusion des rayons X aux petits angles. Les diagrammes de diffraction électronique, enregistrés par R. Lecuir avec l'appareil de la Compagnie Générale de T. S. F. en employant la méthode par réflexion, mettent en évidence : *a.* une raie large et floue à 2,12 Å ne pouvant être attribuée qu'à une des phases de l'alumine anhydre; *b.* une phase boehmite dont l'état de division est plus grand que les examens aux rayons X permettaient de le croire. D'autre part, les diagrammes de diffusion des rayons X aux petits angles enregistrés sur les mêmes échantillons révèlent une périodicité à grande équidistance, variant de 20 à 60 Å selon les conditions de déshydratation de l'hydrargillite. Par contre, il n'est observé aucune diffusion continue autour du faisceau central (phénomène de Guinier). C'est seulement au terme de la déshydratation, quand la boehmite a fait place à une alumine à peu près anhydre, que ce phénomène apparaît, et il est alors accompagné par la désorganisation progressive, puis par la disparition de la grande équidistance.

Il ressort de ces résultats, tout d'abord que le solide de composition voisine de $2\,Al_2O_3$, H_2O, tout en ne révélant aux rayons X qu'une seule phase à structure de boehmite, peut contenir une quantité limitée d'alumine anhydre probablement localisée dans les régions superficielles des cristaux de boehmite. Il y a lieu également d'envisager l'existence de cristallites de boehmite d'une taille inférieure à celle de 0,1 μ déterminée par rayons X. Enfin le solide possède une régularité dans l'empilement des éléments de structure, fait qui ne nous semble pas avoir été déjà signalé. Ces conclusions jettent quelques lumières nouvelles sur la texture poreuse très particulière de cette phase ([2]) mais la grande complexité du problème exige de poursuivre plus avant son étude.

2. Au terme de la déshydratation très prudente de l'hydrargillite le solide anhydre obtenu n'est pas immédiatement identifiable avec l'une des alumines décrites par Stumpf et collaborateurs ([3]). Les clichés de diffraction X (cliché 361 par exemple) de ce solide ressemblent à la fois à celui de l'alu-

---

([2]) Blanchin, *Thèse*, Lyon, 1952.

([3]) Stumpf, Russell, Newsome et Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1398.

mine η de ces auteurs ainsi qu'à ceux des alumines γ et $\varkappa'$ de Thibon, Charrier et Tertian ([4]) ainsi que le montrent les raies consignées dans le tableau ci-après :

Cliché 361.		Alumine η ([3]).		Alumine $\varkappa'$ ([4]).	
d (Å).	Int. rel.	d (Å).	Int. rel.	d (Å).	Int. rel.
5,8	très très faible	–	–	–	–
4,5	faible à moyenne	4,6	faible	4,8	faible
2,77	moyenne	2,8	faible	–	–
2,41	moyenne	2,4	moyenne	2,39	moyenne à forte
2,29	faible	2,29	très faible	2,27	moyenne
2,12	faible à moyenne	–	–	2,11	moyenne
1,99	forte	1,98	forte	1,95	moyenne à forte
–	–	1,53	très faible	1,535	très faible
1,40	forte	1,40	forte	1,39	forte

A première vue, on serait tenté de penser qu'un tel cliché caractérise une nouvelle variété cristalline d'alumine qui précèderait la phase $\varkappa$ dans l'évolution vers le corindon. Il nous paraît cependant plus vraisemblable que notre solide est un mélange de deux formes cristallines de l'alumine anhydre.

Pour obtenir des renseignements supplémentaires, nous avons modifié les conditions du traitement thermique permettant la déshydratation complète de l'hydrargillite. Au lieu des chauffages successifs très prolongés utilisés précédemment, nous avons réalisé un seul chauffage isotherme brutal d'échantillons d'hydrargillite introduits durant un temps limité dans un four préalablement réglé à la température désirée. Dans ces conditions, nous avons constaté que les solides obtenus à une température inférieure ou égale à 800° C environ donnent des diagrammes identiques à celui du cliché 361. Mais l'intensité de l'équidistance 2,12 Å s'affaiblit au fur et à mesure que croît la température. A 800°, cette raie est à peine discernable et le cliché composé de raies larges et floues est pratiquement identique à celui de l'alumine η. Aux températures plus élevées, le diagramme demeure celui d'une alumine η mal organisée à condition que la durée du chauffage soit limitée. Un traitement thermique plus prolongé convertit rapidement la préparation en alumine $\varkappa$ et α. Ces essais tendent à prouver qu'au terme de la déshydratation réalisée à des températures aussi modérées que possible, on obtient simultanément deux phases cristallisées anhydres : l'alumine η et l'alumine $\varkappa'$. L'intensité de la raie 2,12 Å, caractéristiques de la phase $\varkappa'$, définit les quantités respectives de ces deux constituants.

([4]) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18 (V), 1951, p. 384.

La seconde phase apparaissant au cours de l'évolution du solide anhydre vers le corindon, est l'alumine θ. Nous l'avons obtenue aussi bien en chauffant progressivement l'hydrargillite que par un seul chauffage isotherme à température élevée et de durée convenable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination des constantes magnétooptiques des ions phosphites.* Note de M. **Daniel Voigt**, présentée par M. Paul Pascal.

Les constantes moléculaires de phosphites alcalins préparés à l'état de pureté ont été déterminées à diverses concentrations. Les valeurs obtenues pour les constantes ioniques de $PO_3H_2^-$ et $PO_3H^=$ dépassent nettement celle de la constante moléculaire de PO_3H_3. Ces résultats sont inverses de ceux que l'on peut déduire de l'étude d'autres acides minéraux oxygénés et de leurs ions.

Dans le but de déterminer la valeur des constantes magnétooptiques des ions $PO_3H_2^-$ et $PO_3H^=$, nous avons préparé quelques phosphites alcalins connus pour pouvoir être obtenus à l'état pur. Partant d'acide phosphoreux récemment préparé et dont la pureté a été contrôlée acidimétriquement et oxydimétriquement, nous avons formé : PO_3HLi_2 par action de CO_3Li sur PO_3H_3 (ce composé, assez peu soluble, est très facile à obtenir à l'état de pureté); PO_3H_2Li, par action de PO_3H_3 sur le sel précédent; PO_3HNa_2 et PO_3H_2Na, obtenus par action de quantités calculées de soude pure sur l'acide phosphoreux. Ces sels, desséchés à froid dans le vide en présence de P_2O_5 ont été dosés par oxydimétrie en utilisant selon Kolthoff [1] l'action, en milieu alcalin, de l'hypobromite de sodium en excès, excès lui-même titré en milieu acide iodométriquement. La pureté des sels dimétalliques était supérieure à 99,7 %. Les sels monométalliques contenaient encore près de 3 % d'eau; nous avons constaté qu'un séjour prolongé à l'étuve à 110° permettait d'aboutir aux sels rigoureusement anhydres. Cependant, nous avons préféré utiliser les sels desséchés à froid, et tenir compte de la petite quantité d'eau qu'ils renfermaient plutôt que de risquer une altération éventuelle par passage à l'étuve.

Des solutions à diverses concentrations ont été préparées et on en a mesuré le pouvoir rotatoire magnétique en utilisant un électroaimant qui permet d'obtenir une chute de potentiel magnétique de l'ordre de 50 000 gauss.cm. Le tableau suivant résume les mesures faites; C désigne la concentration des solutions, exprimée en gramme par 100 cm³ de solution; D_4^t est la densité à la température de la mesure optique; $|\rho|_M$ la rotation moléculaire du sel, déduite des mesures; $|\Omega|_M$ est la rotativité moléculaire telle qu'elle est définie par De Mallemann [2]; n^t est l'indice de réfraction de la solution à la température t.

(1) *Volumetric Analysis*, 11, J. Wiley and Sons, New-York, 1929, p. 471.
(2) *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 360 et 18, 1943, p. 56.

La rotation et l'indice ont été déterminées dans la radiation jaune du mercure $\lambda = 5\,780$ UÅ.

Sel étudié.	C.	D_4^t.	$\lvert\rho\rvert_M$ 10² min.	n^t.	$\lvert\Omega\rvert_M$ 10² min.
PO_3HNa_2	25,55	1,2107	131,6	1,3734	94,2
	20,19	1,1659	132,9	1,3647	96,1
	14,91	1,1214	132,7	1,3567	97,2
	11,46	1,0946	134,9	1,3511	101,1
	9,14	1,0758	136,4	1,3481	102,0
PO_3HLi_2	6,47	1,0517	123,3	»	»
	5,12	1,0411	126,0	»	»
PO_3H_2Na	17,27	1,1164	110,2	1,3489	84,1
	14,79	1,1003	111,8	1,3510	86,5
	10,55	1,0710	112,4	1,3456	87,8
	7,39	1,0505	115,3	1,3425	90,0
PO_3H_2Li	30,72	1,1701	97,1	»	»
	25,12	1,1398	98,4	»	»
	19,75	1,1130	99,3	»	»
	14,06	1,0809	100,0	»	»
	8,43	1,0488	103,0	»	»

L'augmentation régulière des rotations et rotativités avec la dilution est conforme à ce qui a été observé dans tous les cas où le solvant est sans action sur le sel dissous. On obtiendra les constantes des deux ions phosphites par soustraction des contributions magnétooptiques des cations [d'après Guillaume ([3]) $\lvert\rho\rvert_{Na^+} = 18{,}6$, $\lvert\rho\rvert_{Li^+} = 9{,}6$, $\lvert\Omega\rvert_{Na^+} = 11{,}7$]. Toutefois pour effectuer cette opération, il convient de se placer à des concentrations voisines de celles où les modules des cations ont été déterminées, c'est-à-dire 1,3 N. Or dans le cas des phosphites étudiés une telle concentration est pratiquement à la limite de celle au-dessous de laquelle on ne peut descendre sans nuire à la précision des mesures. Nos concentrations les plus basses sont donc un peu supérieures à 1,3 N. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les résultats concernant les ions phosphites : C′ représente, exprimée en grammes pour 100 cm³ la concentration de sel pour 1,3 N; C est la concentration pour laquelle les constantes moléculaires du sel ont été retenues; $\lvert\rho\rvert_I$ et $\lvert\Omega\rvert_I$ sont les constantes ioniques déduites des constantes moléculaires correspondantes :

	C′.	C.	$\lvert\rho\rvert_I$.	$\lvert\Omega\rvert_I$.
PO_3HNa_2	8,19	9,14	99,4	78,6
PO_3HLi_2	6,11	6,47	104,1	–
PO_3H_2Na	6,76	7,39	96,8	78,3
PO_3H_2Li	5,72	8,48	93,9	–

Compte tenu de la différence entre la concentration choisie et 1,3 N, on

([3]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 577.

obtient pour $PO_3H^=$ une constante qui dépasse nettement 100.10^{-2} min et pour $PO_3H_2^-$ une constante rotatoire voisine de 95.10^{-2} min.

Ces valeurs sont très supérieures à celles de l'acide pur ($|\rho|_M = 83$) ([3]) ou en solution acqueuse ([4]), ce qui est à l'inverse de ce que l'on peut observer avec d'autres acides minéraux oxygénés (SO_4H_2, PO_4H_3, NO_3H) dont la rotation est toujours supérieure à celle de l'anion de leurs sels.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse des impuretés métalliques dans le fer de haute pureté par la méthode d'activation à la pile.* Note de MM. **Philippe Albert**, **Michel Caron** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Albert Portevin.

Un certain nombre d'échantillons de fer aussi pur que possible ont été préparés au Laboratoire de Vitry ([1]). Nous avons appliqué la méthode d'activation à la pile atomique pour le dosage des impuretés métalliques.

Les avantages de cette méthode sont connus ([2]) et nous l'avons déjà utilisée dans le cas de l'analyse de l'aluminium raffiné 99,99 ([3]). Il est, en effet, possible d'effectuer toute une série de déterminations sur une seule prise d'essai relativement faible. On évite toute pollution par les réactifs et les appareils utilisés pour l'analyse. Enfin, on peut contrôler, avec une très grande précision, la valeur des séparations effectuées par la méthode des entraîneurs.

Après irradiation dans un champ neutronique d'environ 10^{10} neutrons/cm^2/s, les échantillons sont soigneusement décapés à l'acide, puis ils sont dissous dans l'acide chlorhydrique et dans la solution, on ajoute les entraîneurs. Les différents stades de nos opérations sont les suivants :

a. On précipite par l'hydrogène sulfuré en milieu acide le sulfure de cuivre qui entraîne la précipitation des sulfures de ^{64}Cu (période 12 h 8) et de ^{76}As (période 26 h 8). Les activités à attribuer à chacun des deux isotopes sont évaluées après l'étude de la « courbe de décroissance ».

b. On effectue, sur la solution restante, une extraction à l'éther. Dans la phase éthérée, on trouve le fer et le gallium qu'il serait possible de séparer.

c. Sur la phase aqueuse, la précipitation du manganèse entraîneur par l'ammoniaque en milieu oxydant permet la séparation de ^{56}Mn de période 2 h 6.

d. Après la séparation du manganèse, on précipite en milieu acétique

([4]) *Bull. Soc. Chim.* 1953, en cours de publication.

([1]) J. Talbot et G. Chaudron, *Revue de Métallurgie*, 1953 (sous presse).

([2]) P. Süe, *Mise au point* (*Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 9.

([3]) Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108; *Radio-isotropes Technique*, 2, p. 171, London Her Majesty Stationery Office, 1952.

le diméthylglyoximate de nickel qui entraîne la coprécipitation de ^{65}Ni (période 2 h 5).

e. On recherche le cobalt par précipitation par l'hydrogène sulfuré en milieu alcalin du cobalt entraîneur, ce qui permet la séparation de ^{60}Co (période 5,3 ans).

f. Enfin, sur la solution restante, on recherche, après concentration, le phosphore et les métaux alcalins.

La précipitation du cobalt après séparation du manganèse et du nickel est souvent assez délicate. Nous pensons qu'il est préférable, dans ce cas, de faire une prise d'essai séparée. On effectue une nouvelle extraction du thiocyanate de cobalt par un mélange alcool isoamylique-éther (35-65). Le thiocyanate de cobalt, dans sa solution alcool isoamylique-éther, est de nouveau extrait par l'ammoniaque 2N et le sulfure de cobalt est précipité par l'hydrogène sulfuré (4).

Au cours des expériences de mise au point de cette méthode, nous avons contrôlé la précision de toutes les opérations effectuées. Nous avons ainsi vérifié que le précipité d'hydroxyde de manganèse comporte un entraînement d'environ 2 % de nickel, mais comme l'activité spécifique du manganèse est 1000 fois plus grande que celle du nickel, l'erreur dans le dosage est négligeable. Le précipité de diméthylglyoximate de nickel, effectué après la séparation du manganèse, est pratiquement exempt de traces de manganèse radioactif.

Les analyses nous ont montré que les impuretés dosées : cuivre, manganèse, nickel, cobalt, arsenic sont présentes dans les différents échantillons de fer pur que nous avons préparés à des teneurs de 1 à 10 parties par million. Nos analyses montrent également l'absence, à des teneurs de cet ordre de grandeur, du phosphore, des métaux de la mine du platine, du gallium, des terres rares et des alcalins.

En conclusion, nous avons indiqué le principe d'une méthode d'analyse du fer pur qui pourra s'appliquer à d'autres impuretés dès qu'il sera possible d'effectuer les irradiations dans des flux de neutrons plus importants. L'emploi de ces méthodes d'analyse permet le contrôle et l'amélioration des méthodes de purification du fer. Ce métal nous est indispensable pour poursuivre, en particulier, nos recherches sur la recristallisation (5).

ÉLECTROCHIMIE. — *Pulvérisabilité et structure superficielle des solutions électrolytiques*. Note de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

Lors de recherches antérieures, nous avions interprété les résultats de nos mesures de pulvérisabilité cathodique de différentes solutions électrolytiques

(4) G. Laplace, *Thèse*, Nancy, 1952.
(5) J. Talbot, Ch. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.

dans l'air à la pression atmosphérique en admettant qu'il apparaissait à la base de l'étincelle, dans la couche superficielle liquide, une charge électrique de densité ρ (1), (2).

Il est admis que la concentration dans la couche superficielle est différente de la concentration dans la masse du liquide. Si le corps dissous augmente la tension interfaciale du solvant, comme c'est le cas pour les électrolytes envisagés, il y a appauvrissement du soluté à la surface en accord avec la loi de Gibbs (3) et conformément aux vérifications expérimentales de Ch. Bouhet (4) à l'aide de la polarisation elliptique par réflexion et de Ch. Cassignol (5). P. Jolibois (6) a pu également interpréter ses expériences d'électrolyse par étincelle en admettant que l'électrolyse se fait par l'intermédiaire d'une couche d'eau.

L'existence de cette couche d'eau sur l'épaisseur de laquelle la loi de Gibbs ne nous donne pas de renseignements étant admise, il doit apparaître, à la limite de cette couche et de la région riche en électrolyte, une discontinuité du champ électrique, en régime stationnaire et, comme l'a calculé Kohlrausch (6), une telle discontinuité à l'intérieur d'une solution électrolytique a pour effet de créer dans la région de transition entre les deux couches de concentration différente une charge électrique dont la densité ρ est donnée par l'équation de Poisson.

Kohlrausch a fait le calcul dans les conditions optima où les deux couches de conductivités différentes sont une couche d'eau et une couche d'une solution concentrée d'un électrolyte fort, cas idéal qui semble précisément réalisé au voisinage de la surface de nos solutions. ρ_{A-} et ρ_{C+} étant respectivement les concentrations par unité de volume des anions et des cations exprimées en unités électrostatiques de charge, l'application de l'équation de Poisson par Kohlrausch donne

$$\rho_{C+} - \rho_{A-} = \frac{-1}{4\pi}\,\frac{\partial^2 V}{\partial x^2},$$

ce qui donne une densité électrique de 0,008 u. e. s. pour une variation du champ de 30 V/cm en supposant que le champ s'annule dans la couche de grande conductivité et que l'épaisseur de la région de transition soit de 1 cm avec une section de 1 cm². La charge totale ne dépend pas de l'épaisseur de la zone de transition.

Dans une récente Note, J. Lima-de-Faria (7), reprenant le calcul de Kohl-

---

(1) *Thèse*, II, Paris, 1952.
(2) *J. Chim. Phys.*, **49**, nos 7 et 8, 1952, p. C 57
(3) *Papers*, **1**, 1906, p. 219.
(4) *Thèse*, Paris, 1930.
(5) *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 868.
(6) *Ann. Phys. Chim.*, **62**, 1897, p. 209.
(7) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1592.

rausch, a montré que, $\rho_{C+} - \rho_{A-}$ représentant la densité de charge vraie et non la densité de charge libre, on doit faire intervenir la constante diélectrique du milieu et que la charge totale est indépendante non seulement de l'épaisseur de la région de transition, mais aussi de la manière dont varient la constante diélectrique et le champ à l'intérieur de cette région de transition, ce qui conduit à une charge R, 80 fois plus grande, soit 0,64 u. e. s. au lieu de 0,008.

Or, dans le cas où le courant est établi par l'intermédiaire d'une étincelle anodique, comme dans nos expériences, la valeur du champ à la surface de la solution électrolytique est considérable, la différence de potentiel étant presque entièrement concentrée aux limites de l'espace cathodique dont l'épaisseur est de l'ordre d'un libre parcours moyen électronique à la température finale du gaz, soit 6.10^{-4} cm. Nos mesures montrent que la chute cathodique est anormale, de l'ordre de 700 V, le champ atteignant ainsi une valeur de 10^6 V/cm.

Ainsi, en appliquant à la couche superficielle liquide à la base de l'étincelle le calcul de Kohlrausch, compte tenu du sens du champ dans le compartiment anodique, on obtient une charge négative dont la valeur absolue est

$$\rho_{A-} - \rho_{C+} = \frac{10^4}{3.4\pi} = 265 \text{ u. e. s.}$$

et, si l'on tient compte comme J. Lima-de-Faria de la constante diélectrique de l'eau, cette valeur est 80 fois plus forte, soit de l'ordre de 21 000 u.e.s. ou $2/3.10^{-5}$ Cb.

L'épaisseur de la région de transition étant sans doute très faible, la densité électrique de charge y atteint des valeurs considérables permettant de rendre compte de l'explosion de la couche superficielle par suite des forces électrostatiques qui y prennent naissance et qui entraînent la rupture de l'équilibre des tensions dans cette couche. Cet appel des ions peut aussi contribuer à expliquer l'augmentation considérable du degré d'association des ions à la base de l'étincelle. En effet, à partir de nos résultats expérimentaux, E. Darmois ([8]) avait obtenu pour Na Cl par exemple, un degré d'association de 0,75 à la concentration N/4 alors que le degré d'association d'après Bjerrum ne dépasserait pas 0,14 à 18° pour la concentration 1 M. Ceci conduit à admettre une forte augmentation de la concentration à la base de l'étincelle.

Notre hypothèse s'accorde avec plusieurs faits expérimentaux :

1° L'absence de pulvérisation lorsque la solution est le pôle positif de l'étincelle, la chute anodique étant beaucoup plus faible que la chute cathodique.

2° La décroissance de la pulvérisabilité avec la force et la concentration de l'électrolyte, par suite de l'affaiblissement de la divergence du champ dans la couche superficielle. La pulvérisabilité du solvant pur est d'ailleurs nulle.

([8]) *Colloque Electrolyse*, C. N. R. S., 1952, p. 63.

3° L'absence de pulvérisation des électrolytes fondus, par suite de l'inexistence d'une discontinuité dans la couche superficielle.

Ces idées et leurs conséquences expérimentales seront exposées dans une publication plus détaillée.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Rôle de la pyridine dans la réaction d'addition de l'isocyanate de phényle sur les fonctions alcool de la cellulose.* Note de M. **Pierre Schneebeli**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'étude de l'addition du phénylisocyanate sur la cellulose sèche en présence de différents mélanges de pyridine et de toluène a permis de montrer que la pyridine intervient comme agent de gonflement. Les OH de la cellulose restent inaccessibles au réactif pour des concentrations en pyridine $c_p < 0{,}3$. Quand $c_p > 0{,}3$, la pyridine pénètre dans le domaine intermicellaire, permettant la fixation de l'isocyanate.

J. W. Baker et ses collaborateurs (1) ont étudié la cinétique de l'addition de différents alcools sur les arylisocyanates (Ar—N=C=O). Ils ont montré que cette réaction est catalysée par certaines bases organiques tertiaires, dont la pyridine. Nous nous sommes proposé de préciser dans cette Note le rôle de la pyridine dans la réaction d'addition de l'isocyanate de phényle sur les fonctions alcool de la cellulose. Dans cette intention, nous avons remplacé la pyridine pure, utilisée précédemment (2) comme diluant, par des mélanges de pyridine et de toluène anhydres.

Partie expérimentale. — 1° La réaction a été effectuée à 100 ± 1°C dans des tubes scellés, suivant le procédé habituel (2). 2° Le gonflement de la cellulose sèche, dans les mélanges de toluène et de pyridine anhydres, a été déterminé par une méthode d'essorage par centrifugation standard. 3° L'absorption préférentielle de la pyridine a été calculée en mesurant la concentration du mélange toluène-pyridine avant et après immersion des fibres. Pour le calcul, nous avons supposé que le toluène ne s'absorbe pas. 4° Pour tous ces essais, la cellulose a été séchée à 105° dans un courant d'azote sec.

Résultats et interprétation. — 1. Les trois courbes de la figure 1 représentent la variation du degré d'estérification en fonction de la concentration moléculaire en pyridine du diluant. Chaque courbe correspond à un temps de réaction différent. Ces courbes montrent que pour de faibles concentrations en pyridine (jusqu'à environ $c_p = 0{,}3$) il n'y a pas de réaction. Pour des concentrations en pyridine supérieures à $c_p = 0{,}4$, le taux d'azote des échantillons augmente rapidement.

Ces résultats montrent que la pyridine n'intervient pas uniquement comme catalyseur de la réaction d'addition (pour une concentration en pyridine de $c_p = 0{,}3$, il y a pour 1 mol d'isocyanate, 3 mol de pyridine).

(1) *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 713-726; 1949, p. 9-31.
(2) P. Schneebeli, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 738.

Comme l'isocyanate de phényle réagit, même sans pyridine, sur le méthanol, il semble que ce défaut de réaction avec la cellulose est dû à la non accessibilité des OH de la cellulose au réactif.

2. Nous avons étudié le gonflement de la cellulose sèche par des mélanges de pyridine et de toluène anhydres (*fig.* 2, courbes 1). Ces mesures de gonflement ont été complétées par la détermination de l'absorption préférentielle de la pyridine (*fig.* 2, courbes 2). Les résultats à 16° (après 17 jours d'immersion) correspondent à l'équilibre du système et permettent de

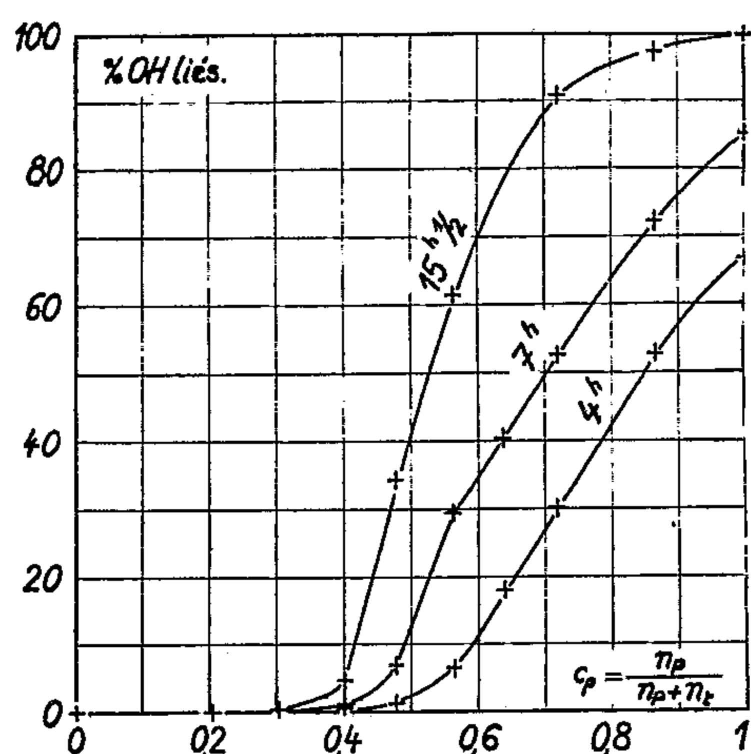


Fig. 1.

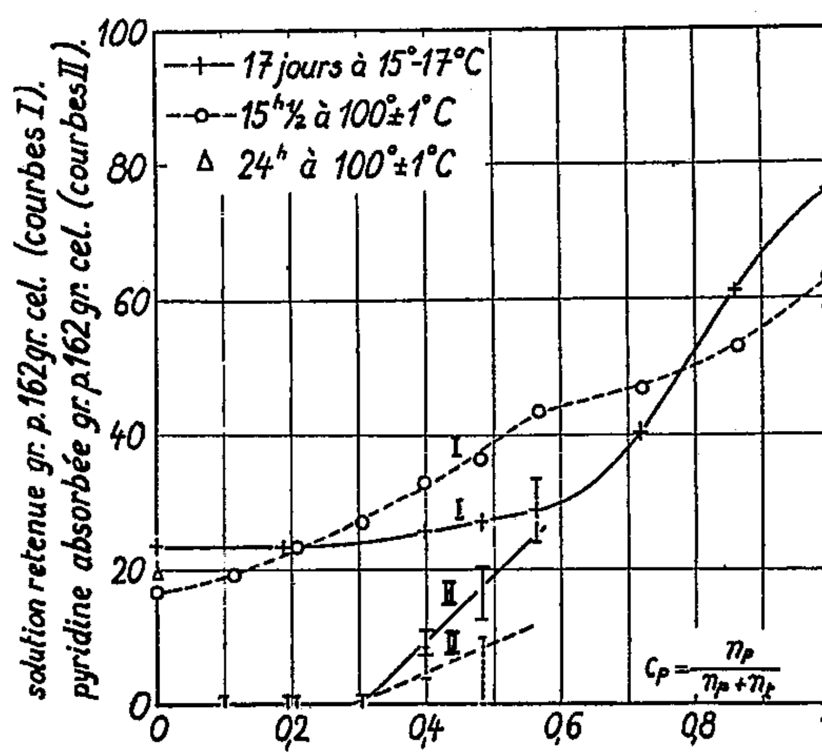


Fig. 2.

distinguer trois domaines de concentration : 1° entre $c_p = 0$ et $c_p = 0,3$, il n'y a aucune variation de gonflement mesurable et la cellulose n'absorbe pas de pyridine préférentiellement au toluène; 2° entre $c_p = 0,3$ et $c_p = 0,56$, la courbe de gonflement croît légèrement, tandis que l'absorption préférentielle de la pyridine croît rapidement. Les deux courbes se rapprochent; 3° à partir de $c_p = 0,6$, la courbe de gonflement croît rapidement. En comparant les courbes obtenues à 16° à l'équilibre à celles obtenues à 100° après 15 h 30 mn d'immersion [3], on voit que : 1° entre $c_p = 0$ et $c_p = 0,56$, le gonflement de la cellulose croît plus rapidement avec la concentration en pyridine à 100° qu'à 16°; 2° que le seuil d'absorption préférentielle de la pyridine est situé vers $c_p = 0,3$ pour les deux températures, mais que cette absorption en pyridine est plus faible à 100° qu'à 16°; 3° aux concentrations supérieures à $c_p = 0,56$, la courbe de gonflement croît moins vite à 100° qu'à 16°.

Ces résultats suggèrent l'interprétation suivante : 1° entre $c_p = 0$ et c_p voisin de 0,3, le liquide d'immersion pénètre dans la structure des linters

---

(3) Après 15 h 30 mn d'immersion à 100°, l'équilibre n'est pas tout à fait atteint, comme le montrent les deux points correspondant à 24 h d'imprégnation à 100°.

de coton (séché à 105°) au même degré que le toluène. Les réactifs ne peuvent pas accéder aux OH de la cellulose (pas d'absorption préférentielle de la pyridine, pas de réaction avec l'isocyanate); 2° entre c_p voisin de 0,3 et $c_p = 1$, le liquide d'immersion pénètre dans le domaine intermicellaire rendant ainsi une partie des fonctions alcool de la cellulose accessible aux réactifs. (Un examen aux rayons X a montré que la pyridine pure à 100° ne modifie pas les paramètres des régions orientées de la cellulose.)

3. Dans le domaine de gonflement intermicellaire, l'augmentation de température (de 16 à 100°) a pour effet de diminuer l'absorption préférentielle du liquide polaire (pyridine) et de faciliter la pénétration du liquide non polaire (toluène) qui, par lui-même, ne peut pénétrer dans les fibres (l'augmentation de température éloigne la courbe de gonflement de la courbe d'absorption préférentielle).

L'ensemble de cette étude montre que, dans le cas de la réaction de l'isocyanate de phényle sur la cellulose, la pyridine, en dehors de son action catalytique, agit comme agent de gonflement, permettant ainsi au réactif d'accéder aux fonctions alcool de la cellulose.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la nature de l'énergie d'échange : définition des orbitales les plus localisées.* Note (*) de M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il ne semble pas qu'en Mécanique ondulatoire classique l'énergie d'échange corresponde à une notion physique claire dans le cadre de la Chimie théorique. Mais on peut l'utiliser pour définir les orbitales les plus localisées.

On a quelquefois tendance à considérer que l'énergie d'échange est de nature différente de l'énergie représentée par les intégrales « coulombiennes ». Il ne semble pas qu'on puisse maintenant défendre un tel point de vue. Il n'existe aucune expérience permettant de distinguer entre ces deux énergies. D'ailleurs en Mécanique ondulatoire classique les corpuscules n'ayant ni onde personnelle, ni position on ne voit pas ce qu'ils pourraient échanger. Il y aurait cependant peut-être intérêt à discuter cette question sous l'angle réaliste de la Mécanique ondulatoire nouvelle.

Mais si nous restons dans le domaine de la Mécanique ondulatoire classique, on sait que l'énergie d'échange n'a été définie qu'à partir de fonctions d'onde approchées et non à partir de fonctions d'onde rigoureuses. L'énergie d'échange apparaît dans les méthodes où la fonction d'onde totale est approchée à l'aide de fonctions monoélectroniques.

(*) Séance du 16 février 1953.

La plus courante de ces méthodes est celle du champ self consistent où l'on approche la fonction d'onde Ψ d'un système par un déterminant de la forme

$$\Psi_{ap}(1, 2, \ldots N) = \text{dét} \prod_{j=1}^{j=N} \psi_j(j)\sigma_j(j)$$

qui contient N fonctions monoélectroniques ψ_j et les fonctions de spin σ_j qui peuvent être notées selon l'usage soit α, soit β. Dans les cas simples on montre alors que les meilleurs ψ sont solutions des équations

$$(H + V + A)\psi_n - \sum_{m \neq n} E_{mn}\psi_m = E_{nn}\psi_n,$$

où les notations sont classiques et où notamment A est l'opérateur « d'échange » de Dirac.

Comme l'ont souligné divers auteurs ces équations ne définissent pas les ψ de façon univoque parce que l'on peut remplacer les ψ par certaines combinaisons linéaires χ de ces ψ sans changer Ψ_{ap}.

Lennard Jones ([1]) a montré que deux types particuliers de solutions sont intéressantes : les orbitales de symétries ψ_s et les orbitales équivalentes χ_e. Nous avons insisté ([2]) sur le fait que l'indiscernabilité des électrons exige que ceux-ci jouent dans une molécule des rôles équivalents : l'importance des orbitales équivalentes est donc bien naturelle.

On a observé que dans beaucoup de cas les orbitales équivalentes sont très localisées chacune dans une région donnée de l'espace : c'est-à-dire que si χ_{ej} est grand dans une région les autres χ_e sont faibles dans cette même région. Il en résulte de toute évidence que dans un tel cas l'emploi des χ_e rendra le terme d'énergie d'échange très petit alors qu'il n'aurait aucune raison de l'être en utilisant les ψ_s ([3]).

Ainsi nous pouvons à volonté faire varier pour un système donné dans un état d'énergie donné l'importance du terme d'échange sans modifier la fonction d'onde totale. Ce fait souligne bien le caractère formel de l'énergie d'échange au moins sous la définition qu'on en donne usuellement.

Nous profiterons de cet arbitraire pour définir les orbitales les plus localisées φ_j du système comme étant celles qui pour un Ψ_{ap} donné minimisent l'énergie d'échange. Ces φ_j diffèrent probablement peu des χ_e dans les cas où l'on peut définir ces χ_e mais notre définition présente l'avantage d'une application possible dans des cas où l'insuffisance de symétrie rend difficile la définition des χ_e.

Puisque dans le cas des molécules conjuguées il semble qu'on ne puisse

---

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, A **198**, 1949, p. 1-14.

([2]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 886.

([3]) Lennard Jones et Pople, *Proc. Roy. Soc.*, A **202**, 1950, p. 166.

trouver des orbitales localisées il est probable que le minimum d'énergie d'échange reste plus grand que dans les autres molécules.

Finalement l'énergie d'échange semble liée au caractère de localisation des orbitales : les orbitales les plus localisées correspondant au minimum de cette grandeur. On devrait l'appeler plutôt *énergie de délocalisation des orbitales* ce qui ferait apparaître immédiatement son caractère conventionnel, puisque le choix des orbitales est largement arbitraire. Le minimum de l'énergie d'échange est sans doute la notion la plus claire : elle mesure le minimum de recouvrement des orbitales, au sens énergétique.

Notons encore un point qui ressort de l'emploi simultané des χ_e et des ψ_s et qui est sous-jacent dans un travail de Hall [4].

Supposons une molécule décomposée en orbitales χ_e tellement localisées que les interactions entre ces orbitales soient négligeables : on montre alors facilement que les orbitales de symétrie ψ_s introduiront les mêmes termes énergétiques que les χ_e qui alors représentent les liaisons chimiques. Puisque les ψ_s décrivent approximativement les propriétés énergétiques de la molécule, celles-ci refléteront donc directement les propriétés de ses liaisons. Au fur et à mesure que les orbitales les plus localisées perdent leur grande localisation, cette conclusion s'atténue et les propriétés énergétiques de la molécule se révèlent comme un tout sans rapport simple avec la nature de ses liaisons : c'est le cas des molécules conjuguées.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la cinétique des flammes à longs retards des mélange de cyanogène et d'air.* Note de MM. **Henri James** et **Paul Laffitte** présentée par M. Paul Pascal.

Les mélanges de cyanogène et d'air sont susceptibles de donner, pour certaines concentrations et à des températures supérieures à 600°C, des flammes à très longs retards. Ces retards ont été déterminés et on a pu faire une étude cinétique du phénomène, lequel se produit suivant un mécanisme s'apparentant au mécanisme des réactions en chaînes.

Dans une précédente Note [1] nous avons signalé que les mélanges de cyanogène et d'air étaient susceptibles de donner par auto-inflammation des flammes à longs retards. Ces flammes, d'un aspect blanc bleuâtre, se produisent à des températures supérieures à 600° C et pour des concentrations comprises entre 4,5 et 13 % environ de cyanogène.

Les retards, ou périodes d'induction, pouvant atteindre et même dépasser deux heures, ont été étudiés d'une manière systématique jusqu'à des durées

---

(4) *Proc. Roy. Soc.*, A 205, 1951, p. 541.

(1) H. James et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 811.

de 450 s pour les concentrations en cyanogène de 4,8, 7, 9,1 et 13 % et dans le même récipient de réaction que celui qui a été utilisé pour les flammes normales ([1]). La figure 1 représente l'influence de la pression totale (air + cyanogène) sur la durée τ de ces retards à différentes températures pour le mélange en proportions stœchiométriques (C_2N_2 : 9, 1 %).

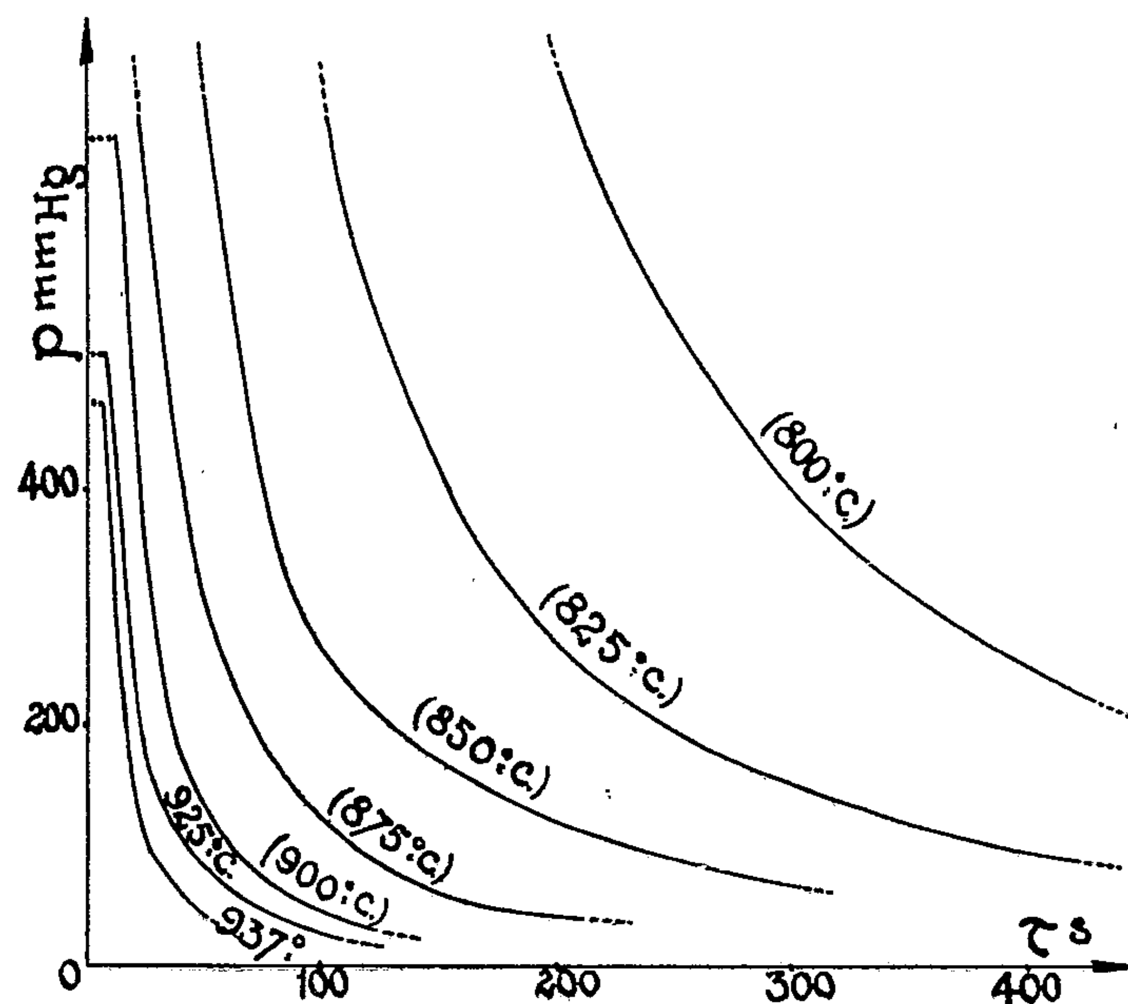


Fig. 1.

Pour les réactions en chaînes en phase gazeuse la durée τ de la période d'induction est, pour un récipient de réaction déterminé, donnée par la formule

$$\tau = K p^{-n} e^{-\frac{E}{RT}} f(C), \tag{1}$$

où p est la somme des pressions partielles de combustible et d'oxygène, T la température absolue, R la constante des gaz, K et n des constantes relatives à la réaction, E son énergie d'activation et $f(C)$ une fonction de la composition du mélange gazeux, c'est-à-dire des pressions partielles de tous les gaz en présence (gaz inertes compris). Les valeurs de n et E sont données :

1° à température et concentrations constantes par la relation

$$\log\tau = -n\log p + \text{const.} \quad \text{ou} \quad \log\tau = -n\log P + \text{const.},$$

où P est la pression totale du mélange gazeux;

2° à pression et concentration constantes par la relation

$$\log\tau = \frac{E\log e}{R}\,\frac{1}{T}.$$

La figure 2 représente les courbes obtenues pour log τ dans le cas du mélange stœchiométrique (C_2N_2 : 9,1 %) : 1° en fonction de log P pour les températures de 800, 825, 850, 875, 900, 925 et 937°C; 2° en fonction de 1/T pour les pressions totales de 100, 200, 300, 400, 500, 600 mm. Ces deux familles de courbes sont des droites. On obtient les mêmes familles de droites pour les

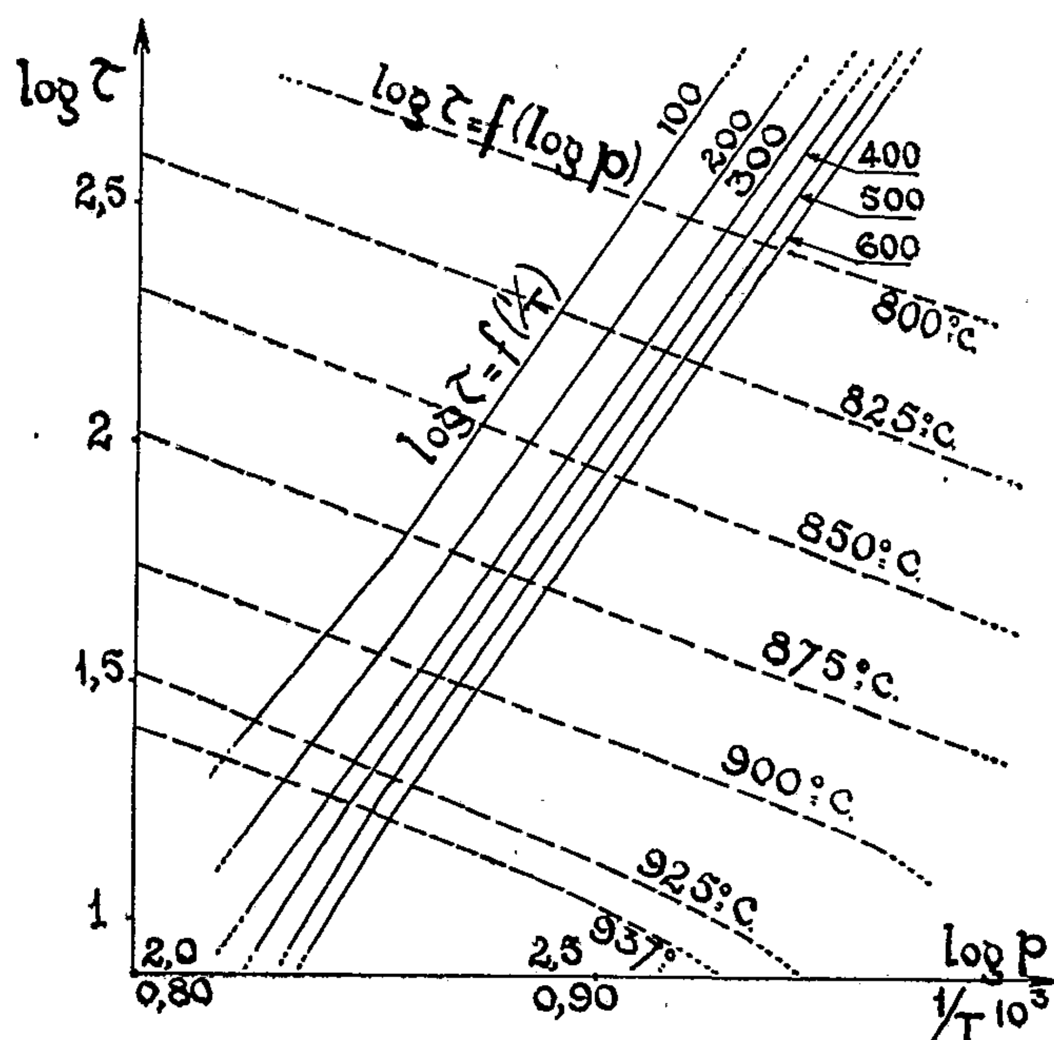
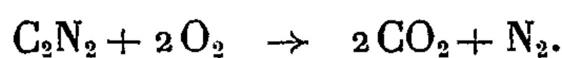


Fig. 2.

concentrations 4,8 et 7 % en cyanogène. Leurs pentes donnent pour *n* la valeur 0,705 ± 0,5 % et pour E : 66 ± 1 % kcal/mole. Mais pour des mélanges plus riches en cyanogène on obtient pour *n* et pour E des valeurs sensiblement différentes des précédentes.

A l'aide de ces résultats nous avons déterminé la fonction $f(C)$ de l'expression (1) pour la réaction étudiée représentée globalement par la relation stœchiométrique :



$$C_2N_2 + 2O_2 \rightarrow 2CO_2 + N_2.$$

L'expression

$$f(C) = \frac{p_{C_2N_2} p_{O_2}^2}{p_{N_2}}$$

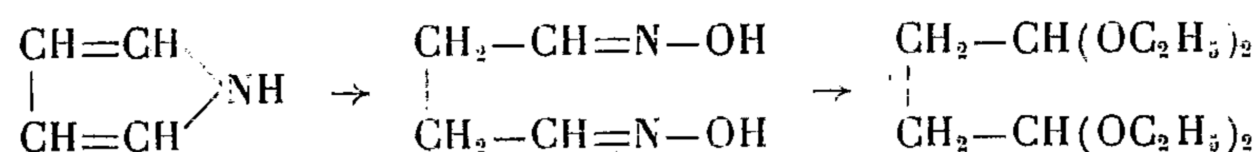
représente d'une manière très satisfaisante les résultats obtenus (sauf encore pour le mélange à 13 % de cyanogène). On arrive alors finalement pour les retards à l'expression :

$$\tau = \frac{K e^{-\frac{66000}{RT}}}{\left(\frac{p_{C_2N_2} \cdot p_{O_2}^2}{p_{N_2}}\right)^{0,350}},$$

Cette étude permet de conclure que, dans le cas du cyanogène, l'ensemble des réactions conduisant à l'apparition des flammes à longs retards est susceptible d'une représentation cinétique cohérente s'apparentant au mécanisme des réactions en chaînes.

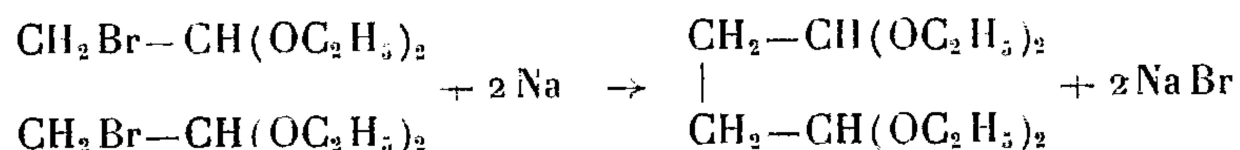
CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation du diacétal du dialdéhyde succinique.* Note de MM. **Georges Darzens** et **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dialdéhyde succinique et son diacétal ont été préparés la première fois par Ciamician et Dennstedt ([1]) en traitant le pyrrol par l'hydroxylamine; on obtient ainsi la dioxime du dialdéhyde succinique, qui est ensuite transformée en le dialdéhyde ou son diacétal (formule I).



Wohl et Schwester ont, par la suite, obtenu ce même diacétal par l'électrolyse du sel de potassium de l'acétal de l'acide formylacétique suivant la méthode de Kolhe ([2]).

Ces méthodes, malgré les efforts qui ont été faits par la suite par différents auteurs, ne donnent que des rendements médiocres. Disposant d'une méthode permettant de préparer le bromocétal ([3]), nous avons pensé qu'il serait possible de réaliser la préparation en cause par la réaction de Wurtz, c'est-à-dire par l'action du sodium sur cet acétal suivant la formule :



L'expérience vient de confirmer cette supposition, mais à condition de l'induire par l'action d'un peroxyde.

Si l'on ajoute du sodium dans une solution de bromacétal et d'éther exempt de peroxyde, on n'observe aucune réaction. Par contre, si l'éther est peroxydé, soit par l'action de l'air à la lumière, soit par l'addition d'un peroxyde, le sodium ne tarde pas à se désagréger et il apparaît des cristaux de bromure de sodium. La réaction est lente et il faut plusieurs jours pour qu'elle soit terminée. On a alors un précipité abondant, fortement coloré en jaune-brun, que recouvre une solution éthérée très peu colorée.

([1]) *Ber. dtsch. Chem. ges.*, 17, 1894, p. 534; Ciamicion et Zanetti,, *ibid.* 22, 1889, p. 1969.

([2]) Wohl et Schmester, *Ber. dtsch. Chem. ges.,* 39, 1906, p. 890.

([3]) G. Darzens et M. Megu, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 292.

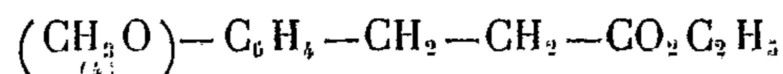
Mode opératoire. — Dans une solution de 197 g bromacétal (1 mol) et 500 g d'éther anhydre convenablement peroxydé, on ajoute 24 g de sodium en lames minces ou en fil. Le mélange est ensuite abandonné pendant 8 jours, de préférence à la lumière, et avec de fréquentes agitations. On ajoute alors un peu d'alcool pour détruire le petit excès de sodium, puis une quantité suffisante de glace avec quelques gouttes d'acide acétique pour dissoudre le précipité sans saponifier l'acétal formé. La solution éthérée est enfin décantée et traitée suivant la technique habituelle. On obtient ainsi environ 95 g d'un liquide à odeur agréable, distillant à 115-116° sous 20 mm et 214-216° à la pression normale (théoriquement 117 g), soit un rendement de 81 %.

Conclusion. — L'halogène du bromacétal, qui est normalement sans action sur le sodium, se trouve activé par la présence d'un peroxyde, et il en résulte un procédé pour préparer le diacétal succinique avec un bon rendement. Cette observation est en accord avec les travaux de Kharasch, qui a le premier mis en évidence l'action des peroxydes que présentent les dérivés éthyléniques dans certaines réactions avec des corps halogénés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'acide p-méthoxybenzylpyruvique.* Note (*) de M. **Paul Cordier** et Mlle **Raymonde Védrine**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'application de la méthode de Wislicenus permet d'obtenir l'ester *p*-méthoxybenzyloxaloacétique qui a pu être séparé à l'état de combinaison cuivrique, l'hydrolyse acide de cet ester conduit à l'acide *p*-méthoxybenzylpyruvique.

L'acide *p*-méthoxybenzylpyruvique n'a pas été signalé à notre connaissance dans la bibliographie chimique. Désirant comparer ses propriétés avec celles de l'acide benzylpyruvique nous nous sommes proposés d'effectuer la préparation de cet acide α cétonique. Nous avons songé à la préparation classique des acides α cétoniques de Wislicenus basée sur la condensation des esters avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium et décomposition des esters oxaloacétiques substitués correspondants. Dans le cas présent nous avons donc condensé l'ester γ (*p*-méthoxyphényl) propionique



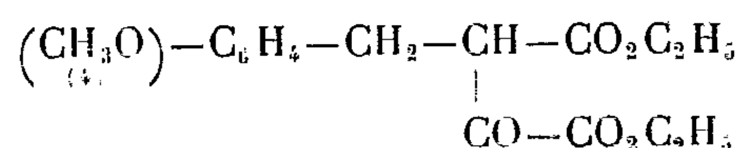
$$\underset{(4)}{(CH_3O)}-C_6H_4-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$$

avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. L'acide γ (*p*-méthoxyphényl) propionique a été obtenu par décarboxylation de l'acide anisylmalonique, nous avons préparé l'anisylmalonate d'éthyle selon le mode opératoire

(*) Séance du 2 mars 1953.

précisé par J. Jacques et A. Horeau [1], à savoir, condensation de l'aldéhyde anisique avec le malonate d'éthyle en présence de pipéridine, hydrogénation de l'anisylidène-malonate d'éthyle par le Nikel Raney à la température du laboratoire sous la pression ordinaire; l'anisylmalonate d'éthyle saponifié en milieu alcoolique par la potasse donne le sel de potassium qui est recueilli, dissous dans l'eau et décomposé par ClH, on obtient ainsi l'acide anisylmalonique F 118° qui est décarboxylé à 145° et donne l'acide γ (*p*-méthoxyphényl) propionique F 101°, cet acide est transformé en ester éthylique E_{13} 152-154° par la méthode azéotropique.

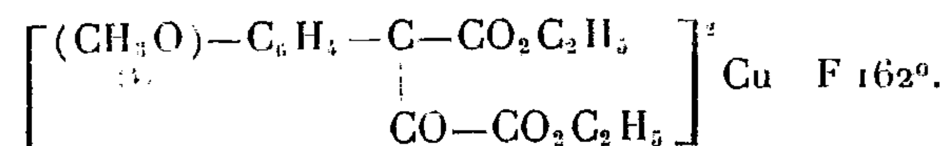
L'ester γ-(*p*-méthoxyphényl) propionique a été condensé avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium en milieu toluénique à la température du laboratoire, le mélange étant maintenu 24 heures à cette température. Après acidification par ClH dilué le toluène est distillé, le résidu est constitué par un mélange d'ester *p*-méthoxybenzyloxaloacétique



et d'ester γ-(*p*.méthoxyphényl) propionique, il donne en effet en milieu alcoolique une intense coloration avec le perchlorure de fer.

Dans le but de séparer l'ester cétonique, afin d'éviter la distillation risquant d'altérer le composé fragile, nous avons songé à tenter l'isolement sous forme de combinaison insoluble. Nous avons pensé à employer les sels de cuivre qui donnent souvent des composés cristallisés avec les corps β cétoniques.

Du reste nous avons trouvé que Wislicenus avait signalé l'obtention d'un composé cuivrique avec l'ester benzyloxaloacétique [2]. Après quelques essais nous avons constaté que le mélange des esters en question précipitait en milieu alcoolique par addition d'une solution d'acétate de cuivre, au bout de 24 heures on isole un composé cristallisé de la combinaison cuivrique.



Ce composé isolé est décomposé par ClH concentré à froid, on extrait par l'éther l'ester *p*-méthoxybenzyloxaloacétique; après dessiccation par SO_4Na_2, filtration et distillation de l'éther, le résidu est constitué par l'ester cétonique ainsi obtenu avec un bon rendement. Nous avons vérifié sa pureté par titrage acidimétrique.

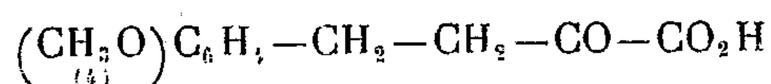
L'ester cétonique a été hydrolysé en milieu acétique par ClH, par chauffage de 3 h selon le procédé indiqué par l'un de nous pour l'ester benzyloxalo-

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 512.

(2) Wislicenus et Munzesheimer, *Ber.*, 31, 1898, p. 554.

acétique (3), l'acide acétique est distillé sous vide, le résidu repris par l'éther et la liqueur éthérée obtenue est agitée avec une solution de bicarbonate de potassium, l'acidification par ClH donne un produit qui cristallise vite; purifié il répond analytiquement à la structure de l'acide *p*-méthoxybenzylpyruvique



retenant $1/2\ OH_2$, F 77°,5-78°, il donne une semicarbazone F 188°,5; en milieu alcoolique l'addition de $FeCl_3$ montre une réaction comparable à celle de l'acide benzylpyruvique : coloration violet foncé devenant d'une belle teinte lilas par addition d'eau.

Nous avons vérifié que l'ester benzyloxaloacétique donnait avec l'acétate de cuivre en milieu alcoolique une combinaison cuivrique F 143-144° [(2) F 136-138°]; par action de ClH à froid on obtient l'ester cétonique dont la séparation d'avec l'ester γ phénylpropionique est ainsi également aisé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la distillation de précision à l'étude de la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2 diol-1.4.* Note (*) de M. **René Romanet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Je me suis proposé l'étude de la sélectivité de la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2 diol-1.4 en solution dans l'alcool absolu en présence d'un catalyseur Ni de Raney peu actif.

Produits utilisés. — Butynediol : le butynediol utilisé, pratiquement pur, a été obtenu à partir d'un butynediol commercial titrant 90 % par distillations très soignées sous vide. Il présente les caractéristiques suivantes : $E_{1,4}$ 106°,5; $E_{0,7}$ 95°,1; $E_{0,44}$ 88°,3; F 56°2 (1).

Alcool : l'alcool absolu du commerce a été utilisé comme solvant après avoir été redistillé (titre 99,5).

Ni de Raney : le catalyseur utilisé avait été préparé suivant la technique de R. Paul (2) quatre ans et demi auparavant et conservé dans un flacon plein d'alcool absolu, bien bouché, à l'obscurité et à la température du labotoire (10-25°).

Quantités relatives. — Pour une mole de butynediol (86 g), 700 cm³ de solvant et 1,7 g de catalyseur (2 % par rapport au diol) pesés approximativement suivant la technique de Levering, Morritz et Lieber (3).

(3) P. Cordier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 848.

(*) Séance du 2 mars 1953.

(1) Toutes lés températures d'équilibre solide-liquide, sauf celle du dibromo-3.4-tétrahydrofuran ont été prises sous vide, P = 1,4 mm.

(2) *Bul. Soc. Chim. France*, V, 7, 1940, p. 296.

(3) *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1190.

Conditions opératoires. — Pression atmosphérique; température du laboratoire (15-20°). L'opération est arrêtée lorsque la quantité d'hydrogène fixée par mole de butynediol est équivalente à 2H plus 2 %, et le catalyseur éliminé par filtration.

Les produits obtenus dans plusieurs opérations identiques (le catalyseur est changé à chaque opération) sont réunis et distilllés. On recueille d'abord une fraction $É_{760}$ 68-76° de laquelle, par distillation analytique, on retire du *dihydro*-2.5 *furan*, $É_{760}$ 67,5-68°; n_D^{20} 1,4340 (dibromo-3.4 tétrahydrofuran, $É_{10}$ 82-82°,5; n_D^{20} 1,5496; d_4^{20} 2,0720; F 13,5-14°).

Après distillation de l'alcool éthylique on recueille du *butène*-2-*ol*-1, $É_{13}$ 35-36°; $É_{760}$ 118-119°; n_D^{20} 1,4236.

On n'a pas mis en évidence d'aldéhyde crotonique.

Le produit restant est étudié par distillation analytique au moyen de l'installation précédemment décrite ([4]) dans les conditions expérimentales suivantes :

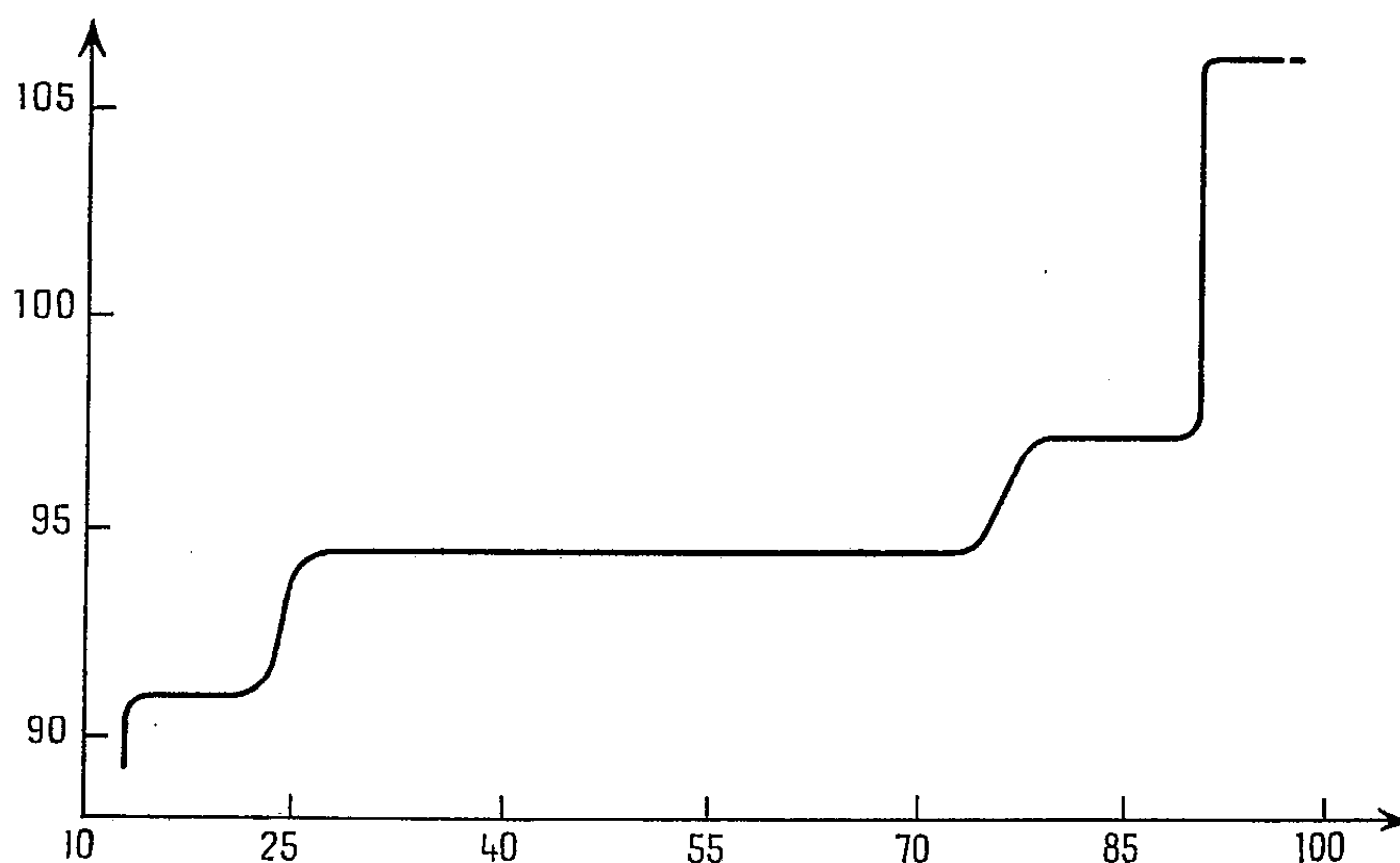
pression en tête de colonne : P = 1,4 mm;

vitesse d'alimentation de la colonne : V = 0,17 mole/cm².h;

fonctionnement adiabatique;

rapport de rétrogradation : R = 150; prélèvement intermittent : *a*/D = 0,3.

La courbe de distillation est représentée par la figure 1.



Abscisse : pourcentage distillé en masse. — *Ordonnée :* température de distillation sous P = 1,4 mm.

On a isolé successivement les corps suivants :

butanediol-1.4 : $É_{1,4}$ 91°; n_D^{20} 1,4464; F 19°;

cis-*butène*-2 *diol*-1.4 : $É_{1,4}$ 94°,5; n_D^{20} 1,4780; F — 5°;

([4]) R. ROMANET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1064; 235, 1952, p. 412, 1390 et 1645.

trans-*butène-2 diol-1.4* : $É_{1,4}$ 97°,3; n_D^{20} 1,4776; F 25°8;

butyne-2 diol-1.4 : constantes identiques à celles données ci-dessus.

Tous les corps obtenus, le *trans*-butènediol tout particulièrement, sont hygroscopiques. La cristallisation du butanediol n'est pas amorcée par un cristal de *trans*-butènediol. Les proportions de ces différents produits, évaluées sur les courbes de distillation, sont les suivantes :

dihydro-2.5 furan	8,5 %	pourcentage évalués en butènediol
butène-2 *ol*-1	1,5	
butanediol-1.4	11	
cis-butène-2 diol-1.4	52	
trans-butène-2 diol-1.4	14	
butyne-2 diol-1.4	10	

Le butynediol étant particulièrement sensible à un chauffage prolongé et sa séparation du mélange butane-butènes-butyne-diols étant relativement facile, il y a intérêt à le séparer d'abord du mélange butane-butènes-diols et à faire ensuite la séparation butane-, *cis*-butène-, *trans*-butène-diols.

En conclusion, et indépendamment des réactions secondaires de cyclisation et d'hydrogénolyse, on peut dire que, dans les conditions expérimentales réalisées, ni le passage du butyne- aux butène-diols ni l'addition de 2H en position *cis* ne sont complètement sélectifs. La formation du dérivé *trans* peut être, soit directe par un mécanisme différent de la *cis*-addition, soit due à l'action isomérisante du catalyseur ou d'une impureté du milieu réactionnel.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés du benzo [3.4] fluorène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **André Le Berre**, présentée par M. Charles Dufraisse.

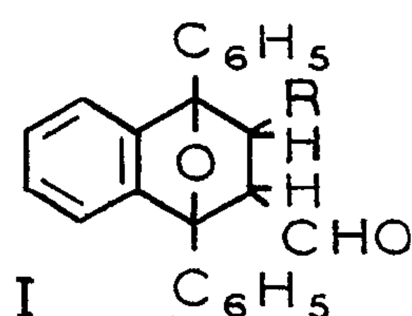
Préparation de dérivés halogénés du benzo [3.4] fluorène, par action des hydracides HCl et HBr sur les dérivés d'addition diénique du diphénylisobenzofuranne avec l'acroléine et l'aldéhyde crotonique.

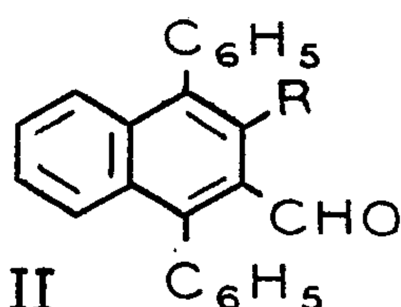
Dans une publication précédente [1], l'un de nous avait indiqué que le dérivé d'addition diénique, I*a*, de l'acroléine au diphénylisobenzofuranne, pouvait donner, par traitement avec l'acide chlorhydrique, trois produits différents : *a*. l'aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2, II*a*, en opérant à froid dans l'alcool; *b*. le diphényl-1.4 naphtalène, quand on opère dans l'acide acétique; *c*. un composé chloré, F_{inst} 164°, de formule brute $C_{23}H_{15}Cl$, mais de structure inconnue, si la réaction est faite dans l'alcool à chaud (vers 70°).

(*) Séance du 2 mars 1953.

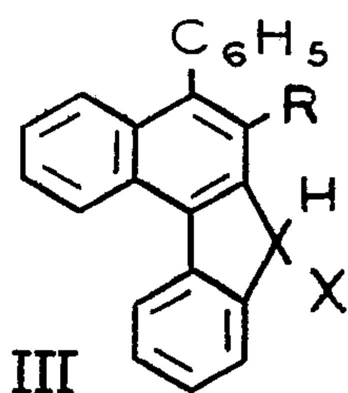
(1) A. Étienne, A. Spire et E. Toromanoff, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 750.

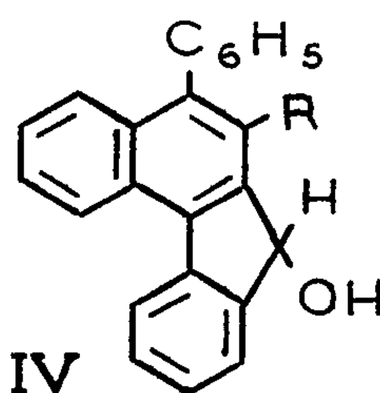
D'après l'allure du spectre d'absorption ultraviolet déjà publié ([1]) et les réactions indiquées ci-dessous, nous sommes en mesure d'affirmer maintenant que ce dernier produit est le phényl-2 chloro-9 benzo-[3.4] fluorène, III*a* : X = Cl.

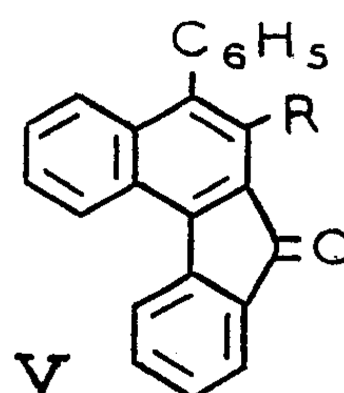




Dans toutes les formules :
a) R=H b) R=CH3
X=Cl ou Br







En effet, ce corps a pu être obtenu facilement par barbotage d'acide chlorhydrique gazeux, dans une solution méthanolique ou acétique de phényl-2 hydroxy-9 benzo-[3.4] fluorène, IV*a*, $C_{23}H_{16}O$, cristaux incolores, F_{inst} 160°, lui-même préparé par hydrogénation, au moyen de l'hydroborure de potassium dans l'alcool méthylique, de la phényl-2 benzo-[3.4] fluorénone-9, V*a*, déjà connue ([2]); inversement, on a constaté que cette même fluorénone pouvait être formée par oxydation chromique du dérivé chloré, III*a* : X = Cl.

Pour expliquer la formation directe de ce dernier à partir du dérivé d'addition diénique, I*a*, nous avons repris l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique sur celui-ci. On a ainsi remarqué que, en solution méthanolique à froid, une très faible quantité d'HCl était suffisante pour transformer l'adduct, I*a*, en aldéhyde diphényl-1.4 naphtoïque-2, II*a*, par déshydratation, alors qu'une action plus rude (barbotage d'HCl gazeux à l'ébullition du solvant) provoquait la cyclisation de cet aldéhyde en chlorofluorène, III*a* : X = Cl. Cette dernière réaction s'explique facilement par fixation des éléments de HCl sur le groupe formyle de l'aldéhyde, II*a*, suivie d'une condensation immédiate sur le phényle voisin suivant un mécanisme rappelant celui de la chlorométhylation des noyaux aromatiques.

Nous avons voulu voir si cette réaction de cyclisation présentait un caractère de généralité ou si ce n'était qu'un cas exceptionnel.

On a d'abord constaté que, dans les mêmes conditions que ci-dessus, si l'on

([2]) R. Weiss, A. Abèles et E. Knapp, *Monatsh.*, 61, 1932, p. 162.

emploie l'acide bromhydrique au lieu de l'acide chlorhydrique, le composé d'addition, I*a*, et l'aldéhyde naphtoique, II*a*, donnent aussi, et beaucoup plus rapidement qu'avec HCl, un dérivé bromé cyclisé, III*a* : X = Br, le phényl-2 bromo-9 benzo-[3.4] fluorène, $C_{23}H_{15}Br$, cristaux jaune pâle, F_{inst} 180-181°, que nous avons pu préparer également à partir du fluorénol, IV*a*, par action de HBr gazeux, à froid, en solution acétique.

On a examiné enfin le cas du dérivé d'addition diénique, préparé antérieurement ([1]), de l'aldéhyde crotonique avec le diphénylisobenzofuranne, I*b*. Avec ce corps, les phénomènes ne sont pas tout à fait analogues à ceux qui ont été indiqués précédemment en ce sens que le dérivé chloré, III*b* : X = Cl, que l'on aurait pu attendre en opérant comme ci-dessus, ne se forme pas. Ainsi dans l'alcool méthylique avec une très faible quantité d'HCl, on obtient d'abord l'acétal méthylique stable du dérivé d'addition, cristaux incolores, F_{inst} 126-127°, mais si l'on augmente la quantité d'acide il y a transformation quantitative, en quelques minutes à froid, de cet acétal en méthyl-2 diphényl-1.4 naphtalène par déshydratation et décarbonylation. Toutefois, signalons que le dérivé chloré cherché, III*b* : X = Cl, ou méthyl-1 phényl-2 chloro-9 benzo-[3.4] fluorène, $C_{24}H_{17}Cl$, cristaux jaune très pâle, F_{inst} 173°, a pu être préparé par action d'HCl gazeux, en solution méthanolique ou acétique à froid, sur le méthyl-1 phényl-2 hydroxy-9 benzo-[3.4] fluorène, IV*b*, $C_{24}H_{18}O$, cristaux incolores, F_{inst} 184-185°, lui-même obtenu par hydrogénation ($H_4BK + CH_3OH$) de la méthyl-1 phényl-2 benzo-[3.4] fluorénone-9, V*b*, ([1]).

L'acide bromhydrique, dans une solution méthanolique bouillante de l'adduct, I*b*, a une action identique à celle de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'il provoque la formation directe de méthyl-2 diphényl-1.4 naphtalène. Au contraire, si l'on opère à l'ébullition d'une solution acétique, HBr se comporte comme dans le cas du premier dérivé d'addition, I*a* : la cyclisation prend le pas sur la déformylation, et l'on obtient le méthyl-1 phényl-2 bromo-9 benzo-[3.4] fluorène, III*b*, $C_{24}H_{17}Br$, cristaux jaunes, F_{inst} 165-166°, préparé encore en traitant à froid le méthylfluorénol, IV*b*, par HBr acétique.

Ces réactions constituent une méthode de synthèse de dérivés fluoréniques qui peut entrer en concurrence avec la méthode de préparation de fluorénones à partir de dérivés du diphényle portant un carboxyle en ortho.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherche sur l'extraction de l'acide l-malique.* Note de MM. **Yves Graff** et **Jacques Raffard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Pour tenter certaines synthèses organiques nouvelles, nous avons cherché à nous procurer des quantités importantes d'acide malique. Les sources habituelles (synthèse ou extraction à partir des produits naturels) étant

peu pratiques ou trop onéreuses, nous avons cherché dans une voie différente et il nous a semblé indiqué de nous adresser aux échangeurs d'ions.

Quelques auteurs (1), (2), (3), (4), (5), (6) les ont déjà utilisés pour atténuer l'acidité de certains jus de fruits, autrement trop élevée. Il nous suffisait de suivre la même voie, mais en allant jusqu'au bout. Aussi avons-nous choisi comme produit de départ le jus de pommes, riche en acide *l*-malique. Mais, avant toute ébauche de réalisation pratique, il fallait d'abord chercher quel était le comportement exact des échangeurs d'ions à son égard et si, à part son acidité, sa composition était modifiée lors de son passage sur les résines, étude qui, à notre connaissance, n'avait encore jamais été entreprise d'une manière systématique.

Les sucres ne sont retenus ni par l'échangeur de cations (Dusarit VKG), ni par l'échangeur d'anions (Imac A 17). Par contre, ce dernier retient une petite quantité de tanins et de pectines. D'autre part, celles-ci fatiguent très vite les résines, aussi faut-il prendre soin de déféquer soigneusement le moût avant de l'envoyer sur les échangeurs.

Le passage du jus de pommes sur les résines ne modifie, d'une façon appréciable, les teneurs d'aucun autre constituant important.

Un autre point que l'on a mis en évidence est que l'acide malique combiné est beaucoup moins bien absorbé que l'acide libre, comme l'on pouvait s'y attendre. Il faut donc faire d'abord passer le jus sur un échangeur de cations.

La totalité de l'acide ne pourra être extraite qu'à la condition d'utiliser des résines anioniques loin de leur saturation. Mais, d'autre part, il faut utiliser aussi le maximum de capacité de celles-ci. Par conséquent, il y aura intérêt à opérer avec une batterie de trois tubes d'échangeurs : le jus frais traverse d'abord le premier qui a préalablement servi à une opération précédente et contient donc déjà une certaine quantité d'acide malique; il se sature ainsi et sera retiré du circuit, puis le jus sera totalement épuisé en passant sur le deuxième tube qui vient d'être régénéré. Le troisième est en cours de régénération.

L'acide malique retenu, qui représente la totalité de ce que contenait le jus de pommes, peut être récupéré de la manière suivante : il est déplacé par de la soude en excès, la solution de malate de sodium obtenue est envoyée à travers l'échangeur de cations; il en sort une solution d'acide

---

(1) G. V. AUSTERWEIL, *VIIIe Congr. Int. Ind. Agr.*, Paris, 1, 1948, rés. 142 et 143.
(2) R. E. BUCK et H. H. MOTTERN, *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1945, p. 635-639.
(3) R. E. BUCK et H. H. MOTTERN, *ibid.*, 39, 1947, p. 1087-1090.
(4) J. R. DUDLEY, U. S. P. 2 467,523 Apr. 19, 1949.
(5) D. ONGARO, *IXe Cong. Int. Ind. Agr. Rome*, 1952, Communic. T. P. 4.
(6) SCANDURA et GRASSO, *Riv. Vit. Enol.*, 3, 1950, p. 177-180.

malique libre, qui cristallise après concentration et ensemencement avec un germe d'acide *l*-malique.

Dans cette phase seulement, on observe une diminution du rendement, due à la difficulté de cette cristallisation; mais quel que soit le procédé choisi pour préparer l'acide malique, on se heurte toujours, à ce stade, à cette même difficulté. Le procédé que nous indiquons évite, au moins, les pertes en acide malique jusqu'à cette phase finale.

A part cette désacidification, la composition chimique des jus traités ne se trouve pas modifiée. Ils peuvent encore servir à tous leurs usages habituels, en particulier ils peuvent être soumis à la fermentation alcoolique en vue de la fabrication du cidre ou de la distillation pour la préparation d'alcool, après avoir ramené leur pH à une valeur convenable par addition d'un acide quelconque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des amines secondaires sur l'épichlorhydrine*. Note de MM. **Robert Rothstein** et **Kurt Binovic**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation des amines secondaires avec l'épichlorhydrine à froid conduit aux dialcoylaminochloropropanols.

Il est admis que l'action à froid des amines secondaires sur l'épichlorhydrine conduit à des dialcoylamino-3 chloro-1 propanol-2. Ces chlorhydrines ne sont pas décrites dans la bibliographie chimique. Nous avons essayé d'apporter la preuve de leur formation autrement qu'en les transformant en dialcoylamino-époxypropane ([1]) et de déterminer leurs propriétés physiques et chimiques.

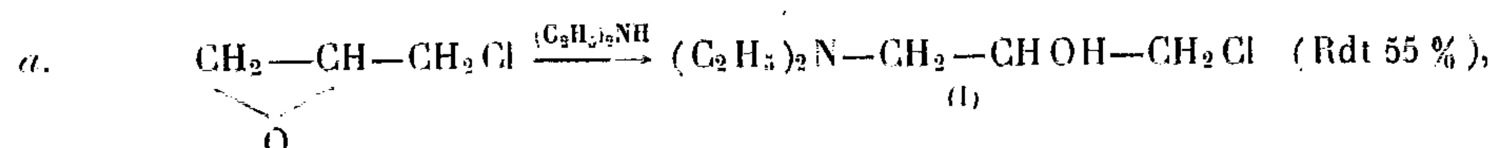
Après 4 à 5 heures d'agitation énergique entre 23 et 25° d'un mélange équimoléculaire d'épichlorhydrine et de diéthylamine en solution aqueuse à 33 %, nous avons séparé la couche huileuse. En la distillant sous vide, après une faible quantité d'épichlorhydrine qui n'a pas réagi, nous avons isolé l'époxyde (II), puis la chlorhydrine (I). Le résidu est une masse vitreuse indistillable, produit d'isomérisation de la chlorhydrine au cours de sa distillation. De la couche aqueuse nous avons séparé, après addition de soude caustique, un mélange de diéthylamine et de diamine (III). Les schémas *a*, *b* et *c* rendent compte des résultats obtenus.

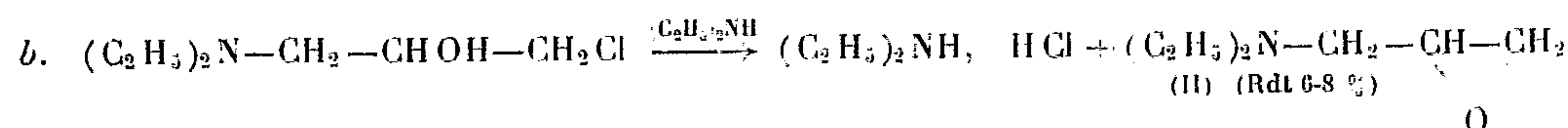
La chlorhydrine I, fraîchement distillée, est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau et très soluble dans les solvants organiques. Elle se trans-

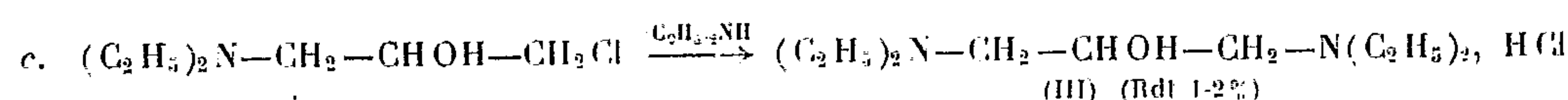
---

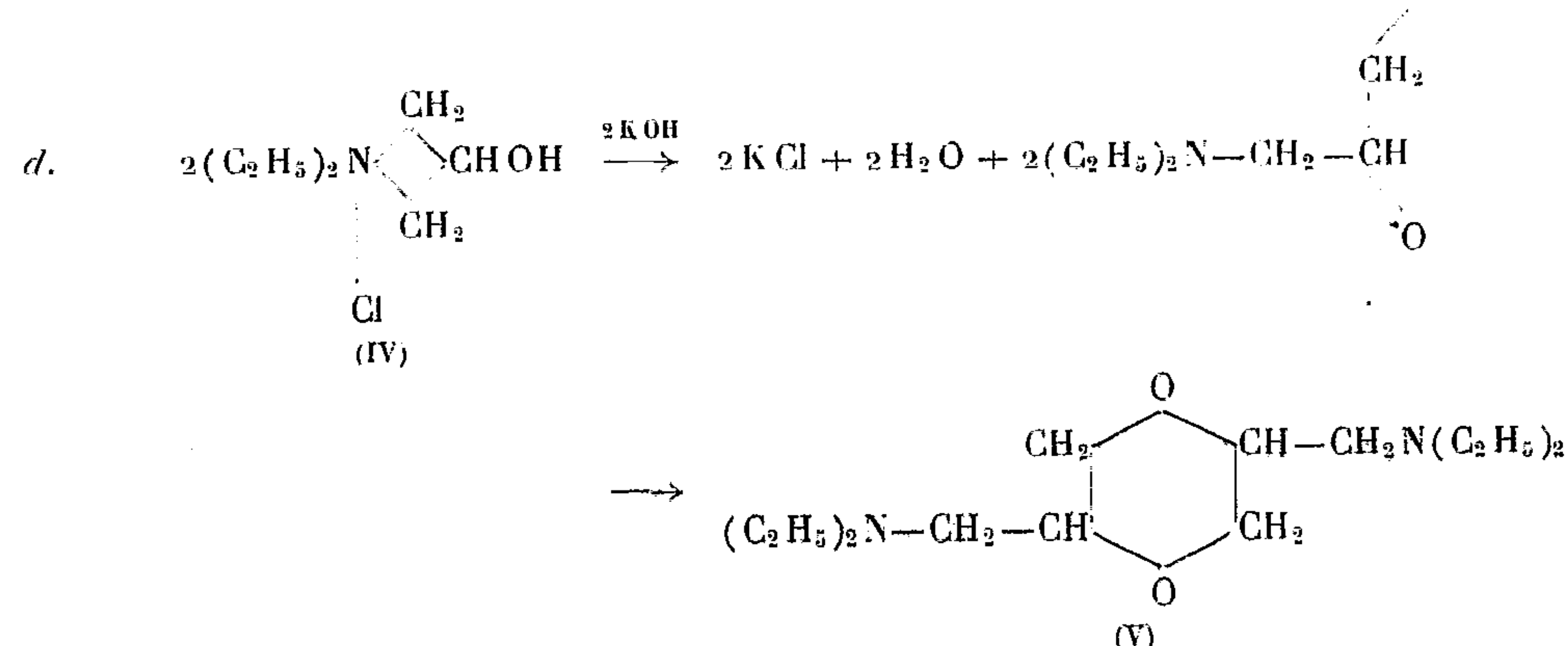
([1]) Reboul, *Comptes rendus*, 97, 1883, p. 1488; Wedekind et Bruch, A. 471, 1929, p. 78-79; Ingold et E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 1666-1683; Drozdoff et Tchernizoff, *J. Obtch. Kim. U. R. S. S.*, 4. 1934, p. 969; *I. G. Farben Industrie*, D. R. P., 473.219, 1926.

forme rapidement, même à l'abri de l'air et de la lumière, en une masse vitreuse.









Après 24 h à la température ordinaire, en reprenant la chlorhydrine par l'éther anhydre, nous avons séparé par filtration une masse importante de cristaux insolubles dans ce solvant, dont la formule brute est $(C_7H_{16}NOCl)_n$ (Cl % trouvé 21,7). Ce produit très soluble dans l'eau n'est pas le chlorhydrate de l'époxyde II, car le CO_3Na_2 ou la soude ne libèrent pas l'époxyde que l'on serait en droit d'attendre, son poids moléculaire trouvé est de 172 (méthode de Rast), calculé pour $n = 1$, $M = 165,5$. Par analogie avec les dialcoylamino-chloropropanes, nous lui attribuons la formule d'un cyclaminium (IV).

L'isomérisation de la chlorhydrine est plus rapide en solution. En dosant les ions chlore dans une solution aqueuse de chlorhydrine N/10 par la méthode Charpentier-Volhard après 3, 24, 148, 600 et 1000 h, nous avons trouvé 32,8, 83,5, 85, 87,1 et 87,2 % de chlorhydrine isomérisée. La vitesse d'isomérisation est asymptotique et augmente avec la température.

La chlorhydrine I, traitée par la soude aqueuse à 40 % ou distillée sous vide en présence de KOH finement pulvérisée, conduit à l'époxyde II avec des rendements presque quantitatifs.

Le cyclaminium (IV), traité par la soude aqueuse à 40 %, malgré un abondant précipité de chlorure de sodium, ne donne pas l'époxyde (II). Chauffé entre 80 et 100°, en présence de KOH pulvérisé et de quelques gouttes

d'eau, donne une huile qui, rectifiée sous vide, nous a permis d'isoler un liquide mobile à forte odeur d'amine. $É_5$ 135-137°; n_D^{20} 1,5850; d_4^{20} 0,9350. L'analyse élémentaire conduit à la formule brute $(C_7H_{15}NO)^n$; M = 250 (méthode de Rast). Pour $n = 2$, M = 258. R. M. trouvé 75,45. Calculé pour le bis diéthylaminométhyl-2.5 dioxane-1.4 (V) R.M. 75,80. Nous pensons que, par un traitement aussi énergique, le cycle du cyclaminium se rompt et conduit à un cycle dioxanique suivant le schéma *d*.

Dans l'éther, la diéthylamine agit sur l'épichlorhydrine pour donner les mêmes produits qu'en solution aqueuse, seul leur rapport varie. Par la même méthode, mais dans des conditions expérimentales diverses, que nous publierons ultérieurement, nous avons préparé les chlorhydrines de formule générale $R_2N—CH_2—CHOH—CH_2Cl$ ou R = CH_3, C_2H_5, nC_3H_7, nC_4H_9, pipéridyl. Lorsque R = CH_3 ou pipéridyl, les chlorhydrines sont des liquides indistillables, leur vitesse d'isomérisation étant très grande même à la température ordinaire. Cette vitesse diminue lorsque le poids moléculaire de R augmente. Les constantes de ces chlorhydrines sont pour :

R = C_2H_5; $É_5$ 59°; n_D^{21} 1,4580; d_4^{21} 1,0080; R. M. 44.80;
R = nC_3H_7; $É_4$ 90°; $n_D^{15,5}$ 1,4590; $d_4^{15,5}$ 0,9842; R. M. 53.75;
R = nC_4H_9; $É_4$ 105-106°; n_D^{18} 1,4593; d_4^{18} 0,9565; R. M. 63.36.

Les époxydes préparés avec nos chlorhydrines présentent les constantes suivantes :

R = CH_3; $É_{35}$ 40°; n_D^{18} 1,4220; d_4^{18} 0,8880; R. M. 28.90;
R = nC_2H_5; $É_7$ 42-43°; n_D^{18} 1,4380; d_4^{18} 0,8868; R. M. 37.99;
R = nC_3H_7; $É_{20}$ 83°; $n_D^{15,5}$ 1,4375; $d_4^{15,5}$ 0,8710; R. M. 47.28;
R = nC_4H_9; $É_4$ 90°; n_D^{18} 0,8666; d_4^{18} 1,4425; R. M. 56.38;
R = *pipéridyl*; $É_{19}$ 85-86°; n_D^{18} 1,4690; d_4^{18} 0,9680; R. M. 4032.

MINÉRALOGIE. — *Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes.* Note de M. **Jean Orcel**, présentée par M. Charles Mauguin.

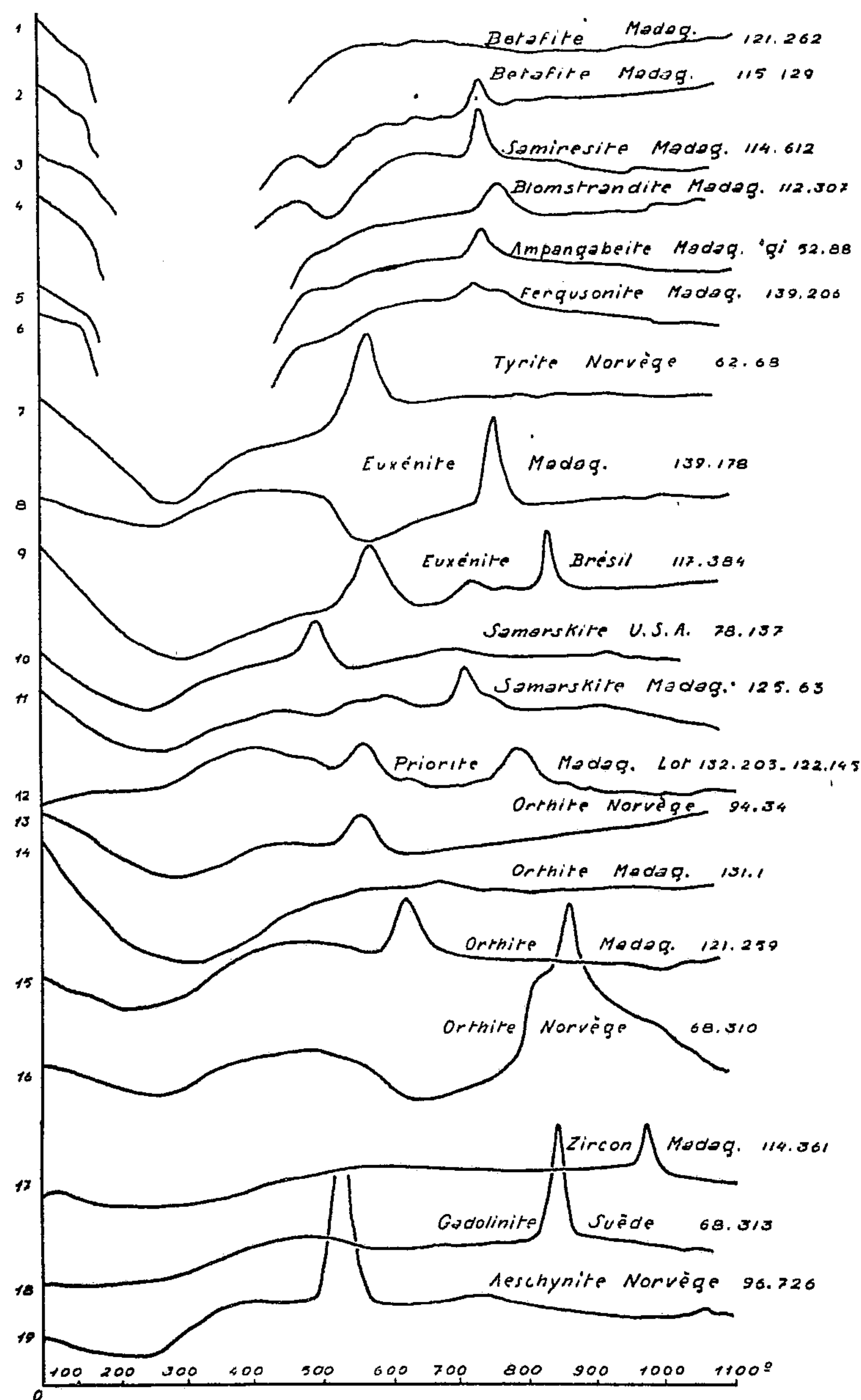
J'ai montré autrefois [1] l'intérêt que présentait l'analyse thermique différentielle pour l'étude des transformations des minéraux (particulièrement des silicates hydratés et des hydrates métalliques) sous l'action de la chaleur, en utilisant le galvanomètre double de Le Chatelier-Saladin. De nombreux travaux, poursuivis en France et dans d'autres pays, ont confirmé ensuite l'efficacité de la méthode [2].

Celle-ci peut fournir des données essentielles pour la connaissance de

(1) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 565; *VIIe Congrès intern. Mines Métall. et Géol. Appl.*, 1, 1935, p. 359.

(2) Mlle S. Caillère, *Bull. Soc. franç. Min.*, 59, 1936, p. 163-326; P. F. Kerr, J. Kulp et P. K. Hamilton, *Amer. Petrol. Inst.*, project. 49, Clay Mineral Standards, Prelim. Rep. n° 3, 1949, p. 48.

l'état métamicte, état de désordre produit dans le réseau cristallin d'un minéral renfermant des éléments radioactifs, au cours de la désintégration de ces éléments.



En effet, cet état, forme particulière de l'état amorphe n'est pas stable. De nombreux auteurs [3], avaient constaté que les minéraux le présentant

---

([3]) DES CLOIZEAUX et DAMOUR, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, 59, 1860, p. 357-379;

devenaient cristallins lorsqu'on les soumettait à une température suffisamment élevée, ce changement d'état se produisant avec incandescence. T. Liebisch ([4]) avait même donné quelques courbes d'analyse thermique directe de ces minéraux; cependant, une étude systématique restait à entreprendre. Dans ce but, j'avais effectué en 1945, 26 analyses thermiques différentielles de spécimens variés (principalement de niobotantalates et titanates radioactifs), mais je n'avais pas publié ces résultats, car je voulais leur adjoindre ceux d'une étude aux rayons X et d'une étude chimique, afin de tenter d'expliquer la nature et le processus des transformations subies par ces minéraux dans ces conditions.

Récemment, Paul F. Kerr et H. D. Holland ([5]) à propos d'une série d'observations très intéressantes sur la davidite, ont donné quelques courbes d'autres minéraux métamictes et, comme le problème de l'état métamicte attire actuellement l'attention des minéralogistes, il m'a paru opportun de publier ci-dessus ([6]), les plus caractéristiques des courbes thermiques que j'avais obtenues de mon côté.

Si l'on compare l'ensemble des courbes obtenues, on peut faire les remarques suivantes :

1° Pour une même espèce minérale caractérisée par sa forme cristalline apparente et sa composition chimique moyenne (bétafite, fergusonite, euxénite, samarskite, orthite), on note des différences souvent notables concernant la présence, la place dans l'échelle des températures, ou l'ampleur des crochets endo et exothermiques (*voir* les courbes 8 et 9, par exemple).

2° D'autre part, des courbes analogues s'observent pour des espèces présentant des différences de composition chimique, ou même des différences de formes cristallines apparentes (*voir*, par exemple, les courbes 2, 3, 4, 5, 6).

Ces analogies et ces différences peuvent s'expliquer par des transformations chimiques, accompagnant la métamictisation ou lui succédant, et liées à des changements dans les conditions physicochimiques du milieu originel. Ces minéraux seraient donc des pseudomorphoses d'un caractère particulier, dû à la métamictisation et le retour à l'état cristallin ne s'effectuerait pas toujours selon le même processus.

O. Mugge, *Centr. f. Miner.*, 1922; p. 721-739, 753-765; A. Pabst, *Amer. Miner.*, 37, p. 137.

([4]) *Sitzber. der Kön. preuss. Akad. d. Wissenchaft*, Berlin, 1910, p. 350-364.

([5]) P. F. Kerr et H. D. Holland, *Amer. Miner.*, 36, 1951, p. 563-572.

([6]) Les numéros figurant à côté des noms des minéraux et des pays sont ceux des échantillons de la collection du Muséum d'Histoire naturelle utilisés.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude des borures de chrome.* Note de MM. **Félix Bertaut** et **Pierre Blum**, présentée par M. Charles Mauguin.

Nous décrivons dans cette Note la structure de trois nouveaux borures de chrome, Cr_4B, Cr_2B et Cr_5B_3, les borures suivants, CrB, Cr_3B_4 et CrB_2 étant connus par les travaux de Kiessling (1).

Dans des préparations de borures de Cr, réalisées par J. L. Andrieux et S. Marion (2) au moyen des procédés de l'électrolyse ignée, nous avons pu isoler des monocristaux. La formule chimique a été précisée par la structure.

Cr_4B. — Les cristaux assez mal formés sont trouvés être isomorphes de Mn_4B (groupe $D_{2h}^{24}-Fddd$), décrit par Kiessling (3). On leur attribue alors la formule Cr_4B. La structure est pseudohexagonale (4) avec $a = 4{,}26_2$ Å; $b = a\sqrt{3} = 7{,}38_2$ Å et $c = 14{,}71$ Å; $Z = 8$; $D = 6{,}24$. Les plus courtes distances Cr-Cr et Cr-B sont respectivement 2,45 et $2{,}18_5$ Å.

Cr_2B. — La structure est isomorphe de Fe_2B (type Al_2Cu, $D_{4h}^{18}-I4/mcm$). Les paramètres sont $a = 5{,}18_5$ Å et $c = 4{,}31_6$ Å; $Z = 4$; $D = 6{,}53$. Les plus courtes distances Cr-Cr et Cr-B sont respectivement 2,44 et $2{,}21_3$ Å.

Cr_5B_3. — La structure de Cr_5B_3 est nouvelle. La maille est quadratique avec $a = 5{,}46$ Å et $c = 10{,}64$ Å; $Z = 4$; $D = 6{,}12$; $V = 317$ Å^3. Les règles d'extinction, (hkl) n'existe que pour $h+k+l = 2n$ et $(0kl)$ n'existe que pour k pair, sont caractéristiques du groupe $D_{4h}^{18}-I4/mcm$.

Dans ce groupe les multiplicités de position sont 4, 8, 16 et 32. En plus de la position générale, seules les positions $(16\,l)$ dépendant de deux paramètres x et z donnent lieu à des réflexions où l peut être impair. Comme le facteur de structure est de la forme $\cos 2\pi lz . f(x)$, l'absence des réflexions $(hk5)$ d'une part, l'extrême faiblesse des réflexions $(23\,l)$ à l impair d'autre part, permettent d'assigner aux paramètres les valeurs suivantes $x \approx 1/6 = 0{,}166$ et $z = 0{,}15$; celles-ci sont également en bon accord avec les réflexions fortes à l impair.

Pour placer d'autres atomes de Cr, il n'y a pas lieu de chercher parmi les positions de multiplicité 8, car d'après son volume la maille ne peut contenir 24 atomes de Cr. La discussion des intensités montre que seules les positions $(4\,c)$ sans paramètres peuvent être retenues.

Le pouvoir diffusant des atomes de B étant faible, on doit chercher dans

---

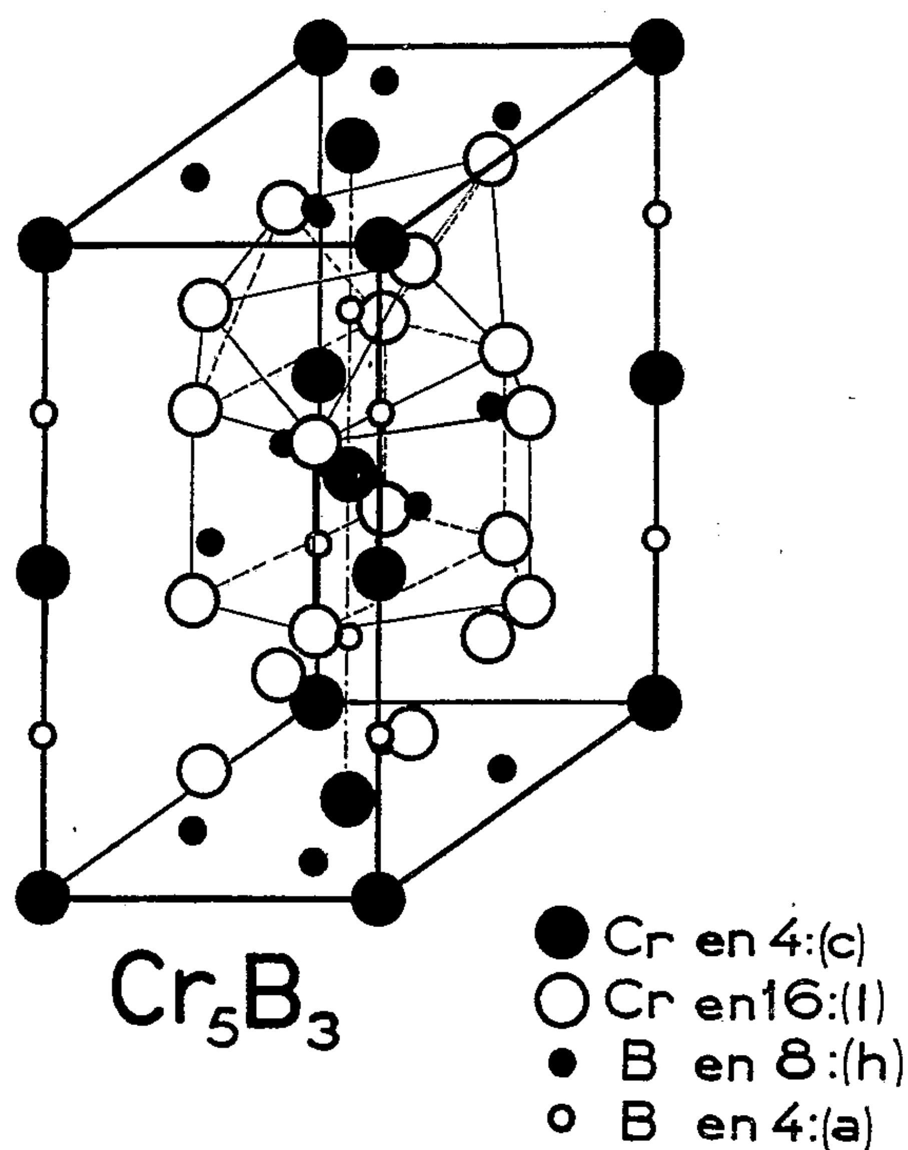
(1) *Acta Chem. Scand.*, **3**, 1949, p. 595.

(2) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 805.

(3) *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1950, p. 146.

(4) La représentation pseudohexagonale convient mieux à la description de la structure que celle donnée par Kiessling (3). La correspondance entre les axes A, B et C des tables internationales et les axes a, b et c utilisés ici est : $c = A$; $b = B$; $a = C$. Une description plus détaillée paraîtra ailleurs.

l'édifice des atomes de Cr des lacunes suffisamment grandes pour loger les atomes de B. Les lacunes sont de deux espèces. Les unes sont « prismatiques » comme dans les composés XB (X = Cr, Mn, Fe, Co) où un B est entouré de six atomes métalliques placés aux sommets d'un prisme droit triangulaire. Les



autres se trouvent à l'intérieur d'un antiprisme d'Archimède déformé que l'on rencontre dans les borures X_2B (X = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W, Ta). La structure de Cr_5B_3 peut donc être considérée comme la combinaison des structures $XB + 2X_2B$. Les positions des atomes de B sont alors en $(4a)$ sans paramètres et en $(8h)$ avec $x = 0{,}125$.

Il y a entre les structures de Cr_2B et Cr_5B_3 une similitude frappante. Alors que dans Cr_2B la succession des plans de Cr suivant l'axe c est décrite par la séquence ABAB..., la succession dans Cr_5B_3 est AABBAA....

La structure est plus lâche que celle des borures précédents; les distances Cr-Cr et Cr-B sont effectivement plus grandes [la plus courte distance Cr-Cr est de 2,57 Å; Cr-B (prisme) = 2,26 Å; Cr-B (antiprisme) = 2,29 Å].

GÉOLOGIE. — *Le problème de la transgression des marbres en plaquettes dans la zone briançonnaise.* Note de M. **Marcel Lemoine**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans la zone briançonnaise, la série que l'on a coutume de désigner sous le nom de « marbres en plaquettes » comprend des calcaires fissiles

et des calcschistes, à grain fin, contenant une microfaune planctonique du Crétacé supérieur ou de l'Éocène inférieur. Il semble préférable de lui appliquer le terme plus général de *calcschistes planctoniques* (J. Tercier). L. Moret et F. Blanchet ont mis en évidence son *caractère transgressif* sur le Trias ou le Jurassique. Cette transgression d'une série typiquement pélagique, *sans interposition de faciès néritiques*, après une lacune sédimentaire considérable, pose un problème. Mes recherches dans la région de Briançon me conduisent à verser au débat quelques faits et arguments nouveaux et à proposer une hypothèse explicative.

Existence fréquente du Crétacé inférieur dans la zone briançonnaise. — J'ai pu constater que le Crétacé inférieur, découvert par M. Gignoux (1936) sur le bord occidental de la zone briançonnaise (Tête du Grand Pré), se retrouve sur de larges étendues dans les parties médiane et orientale de la zone. Il y est représenté par des *calcaires à zones siliceuses*, faciès analogue à celui du Crétacé inférieur sub-briançonnais, épais de 10 à 30 m (exceptionnellement jusqu'à 100 m), à rares Bélemnites et *Aptychus* (*A.* cf. *didayi*). Cette série pélagique fait suite en continuité au Tithonique pélagique, et passe progressivement vers le haut, en concordance et continuité, aux calcschistes planctoniques du Crétacé supérieur, par disparition des zones siliceuses et augmentation de la proportion de matière argileuse; au Nord de Névache, les calcaires à zones siliceuses sont séparés des calcschistes planctoniques cénomaniens par un niveau très mince (4 m) de calcschistes noirs (Albien ?). Il y a donc eu, dans la zone briançonnaise, des aires où, du Tithonique au Crétacé supérieur ou même à l'Éocène inférieur, la sédimentation a été continûment pélagique, ininterrompue ou tout au moins sans émersion. Elles alternent avec des aires où le Crétacé inférieur manque, parce que, comme nous allons le voir, il ne s'est pas déposé.

Rapports des calcschistes planctoniques transgressifs avec leur substratum triasique ou jurassique. — Dans quelques régions bien délimitées (Nappe inférieure du Guil, L. Moret et F. Blanchet; massif des Cerces, D. Schneegans), de puissantes brèches à éléments triasiques et jurassiques anguleux, parfois énormes, sont situées, sur le Trias, à la base des calcschistes à Rosalines du Crétacé supérieur, qui les cimentent. Ces brèches témoignent de démantèlements importants mais localisés, probablement écroulements de falaises émergées ou non. Ailleurs, quelques galets empruntés au substratum immédiat sont emballés dans la partie inférieure des calcschistes reposant sur le Trias ou le Jurassique. Mais très souvent aussi, les calcschistes reposent, en concordance, sur le Tithonique à Calpionelles. Dans ce cas, la surface supérieure du Tithonique est irrégulière, corrodée, parfois criblée de perforations d'algues, et recouverte d'une mince *croûte ferrugineuse phosphatée et glauconieuse* (quelques centimètres). Cette croûte contient la même microfaune planctonique (Turonien à Éocène inférieur

suivant les cas) que les calcschistes sus-jacents, qui renferment parfois des nodules concrétionnés de composition analogue à celle de la croûte. Un tel contact sur le Tithonique peut se présenter, sans changement, sur de très grandes étendues. Par ailleurs, nulle part à ma connaissance dans la zone briançonnaise, malgré des recherches attentives, on ne trouve de galets de Crétacé inférieur dans les conglomérats à la base des calcschistes planctoniques. On est donc conduit à penser que, dans ce cas, les calcschistes planctoniques sont venus se déposer sur le Tithonique *après un très long intervalle* (au moins du début du Crétacé au Cénomanien inclus, parfois plus long) *durant lequel n'ont eu lieu ni dépôt ni érosion*; il serait d'ailleurs fort étonnant que, sur ces étendues assez vastes (plusieurs dizaines ou centaines de kilomètres carrés d'un seul tenant), l'érosion qui aurait précédé le dépôt des calcschistes se soit précisément partout arrêtée au sommet du Tithonique à Calpionelles, sans l'entamer malgré sa faible épaisseur (5 à 20 m). Dans ces conditions, *il est peu probable qu'une émersion ait eu lieu*, sauf peut-être sur de petites surfaces sans relief accusé; cette hypothèse est confirmée par l'absence totale de faciès néritiques dans le Crétacé briançonnais.

Conclusion. — Le géanticlinal briançonnais n'a pas émergé en totalité au Crétacé inférieur. Il devait alors être accidenté de *crêtes* (*cordillères*) et de *sillons*, alternant plusieurs fois entre eux sur une même transversale. Dans les sillons, relativement profonds, se déposaient des boues fines pélagiques. Certaines des crêtes ont pu émerger partiellement, donnant naissance à des chapelets d'îles ou de brisants, soumis à érosion et localement à de vastes écroulements, dont les matériaux ont pu soit rester presque sur place, soit être entraînés (courants de turbidité?) dans les sillons voisins (Pic du Melezein près Briançon). Mais, très souvent, ces crêtes n'étaient que des *hauts-fonds sans relief accusé, balayés par des courants* empêchant le dépôt des boues fines pélagiques. De telles conditions semblent favorables à la formation de croûtes et nodules phosphatés et de glauconie; elles paraissent très semblables à celles régnant actuellement au large de la Californie méridionale, où les travaux de F. P. Shepard et de ses collaborateurs [1] ont mis en évidence l'existence de hauts-fonds souvent rocheux, où la sédimentation est nulle ou très faible, et où ont été dragués des nodules phosphatés et de la glauconie, alternant avec des bassins à sédimentation active.

Ce n'est que peu à peu, par un enfoncement lent et progressif, du Turonien à l'Éocène inférieur, que la sédimentation, encore parfois entrecoupée de lacunes sous-marines soulignées par des croûtes phosphatées [2], s'uniformisera sur tout le géanticlinal.

---

(1) *Bull. Geol. Soc. Am.*, 52, 1941, p. 1869; 53, 1942, p. 815.

(2) R. Byramjee, M. Lemoine et F. Poimboeuf, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 724.

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie et tectonique du « flysch » numidien en Tunisie septentrionale*. Note de M. **Charles Gottis**, présentée par M. Paul Fallot.

Le « flysch » numidien occupe de larges surfaces au Nord de la Tunisie et de l'Algérie orientale dont il borde le littoral sur une profondeur atteignant 100 km.

Des levers en Kroumirie, Mogods et Nefza ainsi que la surveillance des fouilles du barrage de Ben Métir près d'Aïn Draham, m'ont permis de faire des observations sur le mode de dépôt, l'âge et la tectonique de ces formations.

1° Les sédiments numidiens, comme l'ont déjà constaté divers auteurs, paraissent ne pas provenir du continent actuel et sont essentiellement détritiques. Ce dernier caractère les oppose, exception faite des grès aptiens du centre de la Tunisie, à l'ensemble des terrains antérieurs.

2° Le fond marin sur lequel se sont effectués ces dépôts devait être en voie de subsidence comme le prouve l'épaisseur considérable du « flysch » qui dépasse parfois 1400 m.

3° Certains de ces sédiments ont dû posséder, dès leur formation, un léger pendage. J'ai pu, en effet, constater à Ben Métir, entre des bancs de grès ou d'argile à stratification régulière, l'existence de *slumping* ayant donné des contournements de couches et des brèches, épaisses de 10 m, à éléments argileux et ciment gréseux. Peut-être peut-on imputer à ces glissements les filons clastiques intraformationnels qui abondent à certains niveaux. Ces appareils se poursuivent sur plusieurs mètres de hauteur, conservent, en général, une épaisseur constante et traversent des lits de natures différentes, qui ne semblent pas affectés à leur passage.

4° La mer numidienne devait être le siège de courants violents comme l'indiquent le transport en masse et à grande distance de gros galets de quartz, les ravinements d'argiles déjà déposées, que l'on retrouve sous forme de conglomérats dans les grès sus-jacents, et de nombreux « *water-current ripplemarks* ».

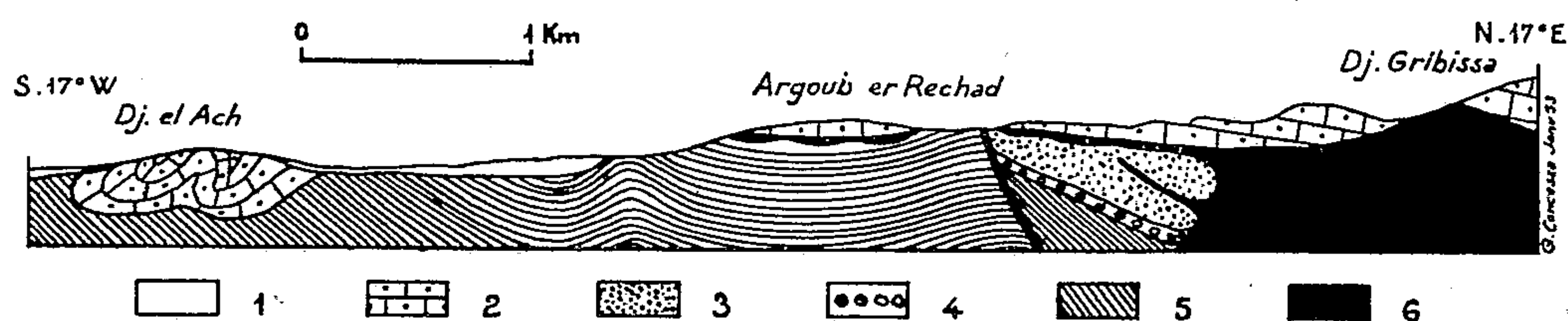
5° Le massif alimentant la sédimentation devait être couvert de forêts ainsi qu'en attestent les multiples débris de bois flottés et les galets de résine trouvés à Ben Métir.

6° Les niveaux marneux de Ben Métir, situés à 300 m du sommet de la formation, ont livré une faune dont je dois la détermination à Mme S. Arnould-Saget et qui a un cachet aquitanien. Gastéropodes : *Euthriofusus burdigalensis* Defrance : *Xenophora* cf. *burdigalensis* Brocchi; *Drillia raulini* Peyrot. Lamellibranches : *Globolucina* sp. *Thracia* cf. *dollfusi* Cossman et Peyrot; *Amussium* cf. *felsineum* Dollfus; *Flabellipecten* cf. *carryensis* Gourret; *Nucula* cf. *burdigalina* Cossman et Peyrot; *Nucula* cf.

aturensis Cossman et Peyrot; *Nucula* sp. Échinodermes : débris. Vers : *Tigillites* sp.

7° Le Trias diapirique, aux affleurements très nombreux, ne pénètre presque jamais dans le sommet de la formation, alors qu'il traverse tous les terrains antérieurs — et même, en dehors de cette zone, des sédiments plus récents. Enfin, le « flysch » est fréquemment séparé des couches antérieures ou de sa base par une ligne de contact anormal, très peu inclinée, où du Trias bréchique s'est introduit.

Il apparaît, qu'en certains points, des paquets de Numidien ont glissé, par l'intermédiaire d'une masse souvent très peu épaisse de Trias, sur des roches plissées antérieurement.



Bordure sud de la zone du « flysch ». — Carte de Fernana au 1/50 000e.
Chevauchement du Numidien sur les terrains antérieurs.

1. Éboulis de pente et Mio-pliocène. — 2. Numidien. — 3. Argiles priaboniennes. — 4. Éocène transgressif. — 5. Crétacé moyen et supérieur. — 6. Trias. — L'épaisseur de ce terrain est exagérée à certains endroits (Argoub er Rechad).

Conclusions. — Les orogénèses éo et méso-nummulitiques, bien évidentes en Algérie et dans la Régence, ont fait apparaître, au large du littoral nord actuel, un massif cristallin ou métamorphique important. Cette terre, dont les îles oligocènes kabyles nous indiquent la proximité, devait, d'après J. Flandrin, s'étendre beaucoup plus loin au Nord. La Galite, bien qu'immergée à cette époque, en est également un indice. En Tunisie septentrionale, ces mouvements ont abouti à la formation de hauts-fonds par la création de plis, auxquels le Trias a sûrement participé. Il est probable que d'importants affleurements diapiriques ont existé dès cette époque.

Sur ce substratum plissé, s'est avancée, au Priabonien, une mer peu profonde à sédiments marneux. Par la suite, le continent nord s'étant boisé et d'épaisses arènes s'y étant formées, les apports détritiques et grossiers ont commencé à se déposer. Durant ce temps, sur l'emplacement des diapirs, le Trias continuait à monter, mais ne parvenant pas à rompre l'énorme masse encore plastique du « flysch », s'insinuait par place entre lui et les terrains plus anciens ou entre certaines couches de sa base. Sur le pourtour de ces bombements, les nouveaux sédiments épousaient la forme du fond et ce pendage originel provoquait *slumping*, brèches et filons.

Dans cette mer peu profonde, balayée par de forts courants et siège d'une subsidence et d'une sédimentation importantes, les conditions de

vie devaient être assez médiocres, sauf pour les Tigillites dont on trouve partout de nombreuses traces. Cette fosse a existé au moins jusqu'au sommet de l'Oligocène. Sa disparition est peut-être contemporaine de l'effondrement du continent nord.

Les phases orogéniques postérieures au dépôt du Numidien ont affecté jusqu'au Pliocène. Au cours de ces mouvements, la résistance à la déformation des grandes assises gréseuses du Néonummulitique et la présence à la base de ce dernier de véritables filons-couches de Trias ont accentué le caractère discordant de ce terrain sur son substratum et donné lieu à des chevauchements locaux que ne saurait expliquer la seule stratigraphie.

GÉOLOGIE. — *La série cambrienne du Jebel Tibalicine (Confins algéro-marocains du Sud)*. Note de MM. **Renaud du Dresnay** et **Pierre Hupé**, présentée par M. Paul Fallot.

A environ 10 km au Nord-Ouest du douar de Talzaza (Confins algéro-marocains du Sud), aux environs de Colomb-Béchar, s'étend, au-dessus des épanchements éruptifs de la boutonnière de Bou-Kaïs (andésites et rhyolites) rapportés par G. Choubert au Précambrien III ([1]), une série gréso-schisteuse attribuée par Menchikoff ([2]) au Cambro-Ordovicien.

Une coupe détaillée dans cette série a donné la succession suivante :

a. Couches conglomératiques, de 50 à 100 m d'épaisseur, et dont la puissance diminue vers le Sud-Ouest.

b. Série de grès et quartzites bruns, séparés, surtout vers le haut, par de minces niveaux schisteux. Elle est coupée de niveaux conglomératiques à petits éléments et il s'intercale à sa base des bancs calcareux peu épais (10 à 30 cm). Cette série, qui est hachée de failles grossièrement dirigées Est-Ouest ou Nord Ouest-Sud Est, affleure sur une largeur de 0,5 km à 2 km; sa puissance est 200 à 800 m. Une dalle, située vers le milieu, a fourni, sur 10 m d'épaisseur, une faunule assez riche comportant les Trilobites suivants : *Termierella longa* Hupé; *Termierella* cf. *latifrons* Hupé; *Termierella (Jalonella) celtiberica* Hupé; *Kingaspis campbelli* King.

c. Schistes et psammites verdâtres avec noyaux gréseux, puissante de 300 à 500 m et contenant des *Lingules*. Dans les derniers mètres de sa partie supérieure, de petites barres calcareuses, de 10 à 40 cm de puissance, contiennent de nombreux Trilobites, parmi lesquels ont été identifiés : *Kingaspis armatus* Hupé; *Kingaspis brevifrons* Hupé; *Kingaspis* cf. *alatus* Hupé; *Micmacca* sp.; *Strenuella* sp.; ?*Strenueva* sp.; ?*Elrathina* sp.

([1]) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 249.

([2]) *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 510.

d. Série de quartzites blancs à stratification entrecroisée, sans fossiles, puissante de 300 m.

e. Schistes verts, avec niveaux psammitiques et nodules à *Lingules.*

f. Viennent enfin, sous le poste de Talzaza, mais séparés de la série *e* par une zone faillée très importante (accident sud-atlasien), des schistes blancs à *Monograptus* indéterminables du Gothlandien.

En ce qui concerne la connaissance du Cambrien inférieur nord-africain, l'intérêt de cette coupe est multiple.

1. Elle montre l'existence, dans la région de Colomb-Béchar, de faunes trilobitiques ayant de nombreux éléments communs (*Termierella longa*, *T. latifrons*, *Kingaspis campbelli*, *K. armatus*, *K. brevifrons*, *K. alatus*) avec celles qui se rencontrent bien plus à l'Ouest, dans l'Anti-Atlas occidental et central.

2. Ces faunes permettent d'établir un bon parallélisme entre le Cambrien inférieur des confins algéro-marocains et la coupe-type de l'Anti-Atlas occidental, telle qu'elle est actuellement connue ([3]). La présence de *Termierella longa* et de *T. latifrons* dans la série *b* de Talzaza situe en effet la partie moyenne de cette série au niveau de la zone VII du Sous et de l'Issafène. L'existence de *Kingaspis armatus*, *K. brevifrons*, *K.* cf. *alatus*, vers le sommet de la série *c*, fait de celui-ci l'équivalent de la « *Dalle à Micmacca* » de l'Anti-Atlas, située elle-même, dans l'ensemble, très probablement à l'extrême sommet du Cambrien inférieur ([3]). Il est à noter cependant que *Myopsolenus*, forme typique de la zone VIII, n'a pas été rencontré à Talzaza où, par suite de sa grande taille, il ne pouvait guère passer inaperçu. Cette absence du fossile caractéristique de la zone VIII de l'Anti-Atlas pose un problème pour l'instant insoluble. On peut penser, ou bien que *Myopsolenus* n'existe pas au Jebel Tibalicine par suite de conditions de milieu défavorables, quoique la série lithologique correspondante y soit représentée (série *c*); ou bien qu'il existe, dans la région de Colomb-Béchar, une lacune stratigraphique correspondant à la plus grande partie de la zone VIII; ou bien encore que la faunule caractéristique de la « Dalle à *Micmacca* » occupe une position variable, liée à la présence de faciès calcaires vers le sommet du Cambrien inférieur (un cas analogue existe en Amérique du Nord, avec le genre *Bonnia* qui accompagne les calcaires dans les « Olenellid series »).

3. Les puissants faciès schisteux, calcaires et dolomitiques, si caractéristiques des zones VI et au-dessous de la série type de l'Anti-Atlas occidental, sont inconnus dans la région de Colomb-Béchar, sauf les quelques bancs calcaires rencontrés vers la base des couches *b*. A cet égard, la coupe de Talzaza est à mettre en série avec celle du Sarhro oriental (Boulgir,

---

([3]) P. Hupé, *Notes et Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 103, 1952.

près d'Alnif) où les calcaires associés aux grès peuvent être encore assez abondants. Cependant, en l'absence de fossiles, il est actuellement impossible d'établir une correspondance précise entre la base du Cambrien inférieur dans le Sarhro oriental et les couches sous-jacentes à la faune à *Termierella* du Jebel Tibalicine.

Dans les deux cas, il existe très vraisemblablement une lacune plus ou moins importante des zones inférieures du Géorgien.

L'intérêt de cette coupe n'est pas moindre en ce qui concerne le Cambrien inférieur dans le domaine méditerranéen en général.

La présence, au Jebel Tibalicine, de *Termierella* (*Jalonella*) *celtiberica*, uniquement connue jusqu'ici dans la Chaîne celtibérique d'Espagne ([3]), et sa coexistence avec *Termierella longa*, permettent de situer, au moins en partie, la « dolomie de Ribota » espagnole ([4]) dans la zone VII de l'Anti-Atlas.

De même, l'association à *Termierella longa* de *Kingaspis campbelli* précise la position stratigraphique de cette dernière espèce (zone VII) et, du même coup, celle des couches à Trilobites de la Mer Morte, étudiées par King ([5]) et par R. et E. Richter ([6]) et dont elle est l'une des formes caractéristiques.

GÉOLOGIE. — *Hypothèse nouvelle sur les moteurs du métamorphisme, de la granitisation et du volcanisme.* Note (*) de M. **René Perrin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente ([1]) j'ai émis l'idée que métamorphisme, granitisation et volcanisme représentent des effets différents d'une même cause : les échanges chimiques en profondeur.

Quel sont le mécanisme et le moteur de ces échanges ? En l'absence d'observations et d'expérimentations valables possibles, on ne peut parler que d'hypothèses les plus probables. Sont telles celles qui ne se heurtent pas à des objections scientifiques certaines ou à des faits d'observation indiscutables, mais en expliquent au contraire le plus grand nombre.

Deux de ces faits me semblent fondamentaux :

1. Le métamorphisme (incluant la granitisation) s'accompagne d'échanges de substances faibles, peut-être parfois nuls, dans les zones épi, mais importants dans la migmatisation et la granitisation. Celles-ci,

---

([4]) R. et E. Richter, *Senckenbergiana*, Bd. 29, 1948, n°s 1-6.

([5]) *Géol. Mag.*, 60, 1923, p. 507-514.

([6]) *Abhandl. Senckenb. Ges.*, 460, 1941.

(*) Séance du 2 mars 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 948.

dans l'ensemble, à part des cas particuliers dus à des causes locales, impliquent un apport de métaux alcalins et de silicium, et un départ de ferromagnésiens; Ca, Al, etc., participent aussi aux échanges, mais le fait dominant est celui que je viens de signaler.

Partant d'observations de Wegmann et des siennes propres, D. L. Reynolds a écrit que Fe et Mg sont chassés vers l'extérieur en un front basique. Ceci peut être vrai, dans des cas particuliers, mais l'observation des grands batholites, en particulier des plus récents, montre qu'il n'en est pas ainsi en général ([2]).

Force est donc de penser (ce que corrobore l'évolution des enclaves basiques des granites) que Fe et Mg ont migré vers la profondeur. Ce mouvement compensé d'ions en sens inverse est incompatible avec un transport par convexion : circulation de solutions ou gaz; il suppose des diffusions au sein d'un milieu stationnaire. Peu importe, au fond, que celles-ci se produisent uniquement à travers les réseaux cristallins ou également par l'intermédiaire d'un liquide hypothétique imprégnant les joints de cristaux.

2. Les zones externes de métamorphisme sont surtout caractérisées par la chlorite et la séricite; plus profondément existent la biotite et l'amphibole; enfin migmatisation et granitisation comportent une feldspathisation intense et la résorption de la plupart des micas et amphiboles. Quel moteur fait ainsi monter les alcalins, descendre Fe-Mg ? J'ai émis jadis l'hypothèse d'un effet Ludwig-Soret ([3]), H. Ramberg a invoqué la gravitation. Wegmann a supposé que les roches profondes étaient alcalines et libéraient leurs alcalins. P. Misch ([4]) dit que l'on pourrait ainsi admettre que la partie supérieure du Sima est alcalino-basaltique, mais objecte : les laves qui s'épanchent dans les géosynclinaux avant l'orogénèse, donc avant granitisation, ne peuvent avoir perdu leurs alcalins au profit de celle-ci et cependant la majorité d'entre elles ne sont pas alcalines.

Cette objection tombe si le volcanisme est issu d'échanges chimiques effectués à profondeur telle que toute déformation plastique est impossible, échanges suivis d'une fissuration et décompression brusque; car la perte d'alcalins peut ainsi précéder l'orogenèse et la granitisation visibles.

Des considérations sur la formation de la terre conduisent à penser que la première écorce devait être essentiellement constituée par un composé défini comme un pyroxène alumino-alcalin, ainsi donc, un

---

([2]) Peter Misch, *Amer. J. Sc.*, 247, p. 209-245, 372-406, 673-705.

([3]) *Annales des Mines*, septembre 1934.

([4]) *Loc. cit.*

Sima alcalin. L'érosion ultérieure a lessivé partiellement les alcalins et la sédimentation a conduit à un classement en couches détritiques distinctes devenues hors d'équilibre avec leur socle. Dès qu'une élévation de température intervient, des échanges chimiques tendent à la recherche des niveaux énergétiques les plus bas. Que doit-il se produire ?

J'utiliserai les fort intéressantes données récentes de H. Ramberg ([5]). Le niveau énergétique le plus bas exige que les alcalins se déplacent dans le sens : orthosilicates → métasilicates → phyllosilicates → tectosilicates (feldspaths) et Fe-Mg en sens inverse. Ainsi à la chlorite, formée peut-être par simple recuit, à l'amphibole, etc., tendront à se substituer dans les couches externes les micas alcalins, biotite en particulier, puis les feldspaths, d'où ascension d'alcalins, et, en réciprocité, départ de Fe-Mg pour former en profondeur méta et orthosilicates.

Les échanges d'ions entre écorce primitive et terrains détritiques susjacents doivent donc enrichir ceux-ci en alcalins et appauvrir parallèlement la partie supérieure du substratum ancien. Si une fissuration à ce niveau provoque une décompression, il y a épanchement de laves peu alcalines. Il ne peut s'agir que d'une cinétique à la recherche d'un nouvel équilibre jamais atteint et différent de l'équilibre initial, du fait des classements, transports et accumulations locales dus à l'érosion, à la vie : grès, argiles, calcaires, etc., équilibre troublé à nouveau par les éruptions volcaniques et entravé par la résistance des bâtis aux réactions qui entraîneraient des changements de volume trop importants.

Cette recherche du niveau énergétique le plus bas conduit donc à des faits différents selon les régions. On ne peut dégager que les dominantes de cette sorte de vie des couches externes de la terre. L'une d'elles est la granitisation, qui représente la tendance vers une forme d'équilibre feldspathique des terrains relativement superficiels : cette forme correspondrait au niveau énergétique le plus bas pour l'ensemble : granites et terrains plus profonds, riches en méta et orthosilicates ferromagnésiens, en un mot à un équilibre Sial-Sima solide. Une autre dominante est l'épanchement des laves, en prépondérance basiques de par leur origine relativement profonde. Une telle théorie veut que l'écorce ait été plus riche en Fe-Mg que ce que nous montrent les continents, aussi riche que le fond des océans, et explique du même coup leur différence de composition globale. Peut-on trouver là la cause de la particulière abondance des grands gisements de fer dans l'antécambrien ?

Cette théorie n'a la prétention que d'être, au maximum, une première approximation.

([5]) *J. Geol.*, 60, 1952, p. 331-356.

GÉOPHYSIQUE. — *Température de l'atmosphère et discontinuités crépusculaires.* Note de M. **Raymond Grandmontagne**, présentée par M. Jean Cabannes.

Il y a onze ans, le maximum de température de l'atmosphère était invoqué comme cause possible d'une discontinuité constatée dans la décroissance de la lumière crépusculaire. Les mesures plus récentes effectuées au moyen de fusées rendent cette hypothèse plus plausible.

Il n'est pas inutile de reprendre sur des bases récentes des calculs qui ont été proposés il y a onze ans (¹) pour relier une discontinuité observée dans la décroissance de la lumière crépusculaire au maximum de température de l'atmosphère.

Un travail récent (²) a mis en évidence les difficultés qui restent dans l'appréciation des variations de la température de l'air en fonction de l'altitude, malgré les travaux effectués par fusées (³). Il y a été cependant remarqué que le maximum de température situé vers 50 km pourrait fort bien être du type « aigu » avec variation brutale du gradient de température en moins d'un kilomètre, condition qui est à la base du calcul primitif envisagé.

Mais en 1942 les données numériques admises (⁴) étaient les suivantes : température du maximum, 440° K; altitude, 60 km. Les résultats crépusculaires s'accordaient médiocrement avec ces données; on calculait (à partir du crépuscule) une altitude de 50 ± 7 km si le dernier rayon rasait le sol et 57 ± 7 km en supposant une couche opaque en dessous de 3 000 m. La variation de gradient calculée atteignait 16,5°/km alors que les travaux (⁴) conduisaient à 23,3°/km.

On ne peut manquer d'être frappé par le fait que l'altitude admise actuellement pour ce maximum est aux environs de 50 km et que dans le travail (²) on a trouvé 47,5 km pour le 28 janvier 1949, le tout en très bon accord avec les déductions crépusculaires. La conclusion correspondante serait que, pour la région spectrale employée (rouge), l'atmosphère serait transparente jusqu'au sol.

Si on reprend les calculs qui déterminent la variation du gradient de température autour du maximum, avec 290° K et 50 km pour ce maximum, on trouve une variation de gradient, déduite du crépuscule, de 10,9°/km. Cette variation peut se lire sur le graphique n° 2 du travail (²) elle vaut

---

(¹) Gauzit et Grandmontagne, *Cahiers de Physique*, n° 9, 1942, p. 9.

(²) Grandmontagne, *Annales de Géophysique* (sous presse).

(³) R. J. Havens, R. T. Koll et H. E. La Gow, *J. Geoph. Res.*, 57, 1952, p. 59.

(⁴) F. J. W. Whipple, *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 58, 1932, p. 471; D. F. Martyn et O. O. Pulley, *Proc. Roy. Soc.*, A 154, 1936, p. 455.

alors 8,7 + 7,6 = 16,3°/km. L'accord peut sembler encore assez précaire. On doit d'abord remarquer que l'écart a changé de sens, de telle sorte que si l'on imagine qu'à l'instant précis du maximum les gradients observés dans les kilomètres précédents et suivants sont un peu émoussés (autrement dit si les droites observables sur le graphique n° 2 (*loc. cit.*) ne se prolongent pas exactement jusqu'au maximum) on aura à faire intervenir d'une façon parfaitement logique mais difficilement calculable une variation de gradient inférieure à 16,3 et qui se rapprochera donc des évaluations crépusculaires.

Faut-il ajouter que le graphique invoqué ne peut pas être pris comme prototype immuable ? Enfin, il faut bien convenir que les vols de fusée ont été accomplis à des heures de plein ensoleillement aux États-Unis en 1949 alors que les études crépusculaires concernent une heure différente et ont été faites en France en 1939. Il semble bien probable que la répartition des températures sur la verticale dépende tant soit peu des lieux et des moments, de sorte que les écarts cités ne sont pas anormaux.

L'explication « thermique » de cette première discontinuité crépusculaire s'en trouve renforcée.

MÉTÉOROLOGIE. — *A propos d'une Note récente sur l'analyse des brouillards.* Note de MM. **Marcel Pauthenier, Edmond Brun** et **Lucien Demon**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note récente (¹) consacrée à la mesure des caractéristiques des brouillards, M. J. Sivadjian a signalé que nous avions amélioré la méthode de Wiesner. D'après l'auteur, l'amélioration aurait pour objet le remplacement du papier filtre employé par Wiesner par un papier pigmenté au bleu de méthylène ou par une plaquette recouverte d'huile.

En fait, depuis 1941 (²), nous avons attiré l'attention sur les erreurs importantes résultant de la captation mécanique des gouttelettes. C'est pour cette raison que nous avons proposé la précipitation *électrique* de ces gouttelettes, soit pour en déterminer le nombre par unité de volume, soit pour établir leur répartition statistique en fonction du diamètre. Le rôle joué par le champ électrique ionisé a probablement échappé à M. Sivadjian.

Nous rappellerons donc que deux types d'appareils ont été réalisés :

1° Le premier appareil a pour objet le dénombrement des gouttelettes par unité de volume. A cet effet, toutes les gouttelettes de brouillard

---

(¹) J. Sivadjian, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 109.

(²) M. Pauthenier et Ed. Brun, *G. G. E.*, 1942, p. 58-67.

contenues dans un cylindre sont précipitées instantanément sur les parois par effet couronne ([3]). La paroi intérieure du cylindre étant tapissée intérieurement d'un papier sensibilisé au bleu de méthylène, il suffit de compter le nombre d'impacts pour avoir le nombre de gouttelettes contenues dans un volume connu.

Ce procédé pourrait d'ailleurs être repris en remplaçant le papier au bleu de méthylène par un papier non mouillable recouvert de noir de fumée. Ce papier récepteur, mis au point par des techniciens américains (M. I. T.) pour la mesure des diamètres des gouttelettes, permettrait en l'adaptant à notre dispositif, d'obtenir non seulement la répartition statistique en fonction du diamètre, mais également le nombre de gouttelettes par unité de volume.

2° Le deuxième appareil a pour objet la mesure des diamètres des gouttelettes. Les gouttelettes sont précipitées par effet couronne dans une cuve d'huile. Le liquide est ensuite observé au microscope. Le dépouillement est assez long car les gouttelettes étant en suspension dans l'huile, il faut mettre au point, par tranches successives, sur chacune de celles-ci.

C'est pour cette raison que nous avons utilisé par la suite le réseau de fils de plexiglass ([4]), dérivant d'ailleurs de la méthode du fil d'araignée déjà décrite par plusieurs auteurs.

Cette méthode n'est valable, ainsi du reste que toutes les autres, que si la durée d'exposition est limitée, pour éviter la coalescence sur les fils.

C'est ainsi que la captation obtenue par M. Sivadjian n'est pas à l'abri de toute critique : la photographie met en évidence des chapelets de gouttelettes de même dimension. Une telle apparence résulte souvent du phénomène bien connu du mouillage des fils et ces gouttelettes n'ont rien à voir avec les dimensions des gouttelettes du brouillard.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la possibilité d'utiliser l'hypocotyle de Radis comme test de substances de division.* Note de Mlle **Juliette Besset**, présentée par M. Roger Heim.

L'acide β-indole-acétique et l'acide α-naphtylacétique, appliqués à faible dose sur des hypocotyles de Radis, accélèrent les processus normaux d'histogénèse.

L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique provoque des remaniements anormaux. Son seuil d'action est 100 fois plus faible que celui de l'acide α-naphtylacétique, et 1 000 fois plus faible que celui de l'acide β-indole-acétique.

De nombreux auteurs ont mis en évidence l'action de l'acide β-indole-acétique, de l'acide α-naphtylacétique et de l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique sur la prolifération cellulaire.

([3]) M. Pauthenier et Mme Moreau-Hanot, *J. Phys. Rad.*, 3, n° 12, 1932, p. 520.

([4]) Ed. Brun, L. Demon et M. Vasseur, *La Recherche Aéronautique*, 1948.

Il nous a paru intéressant de comparer l'activité de ces substances sur des plantules de Radis (*Raphanus sativus* L.), très sensibles aux substances de division, et d'observer les modifications anatomiques qu'elles déterminent.

Coupes pratiquées au sommet d'hypocotyles de Radis traités pendant 5 jours par diverses substances de croissance.

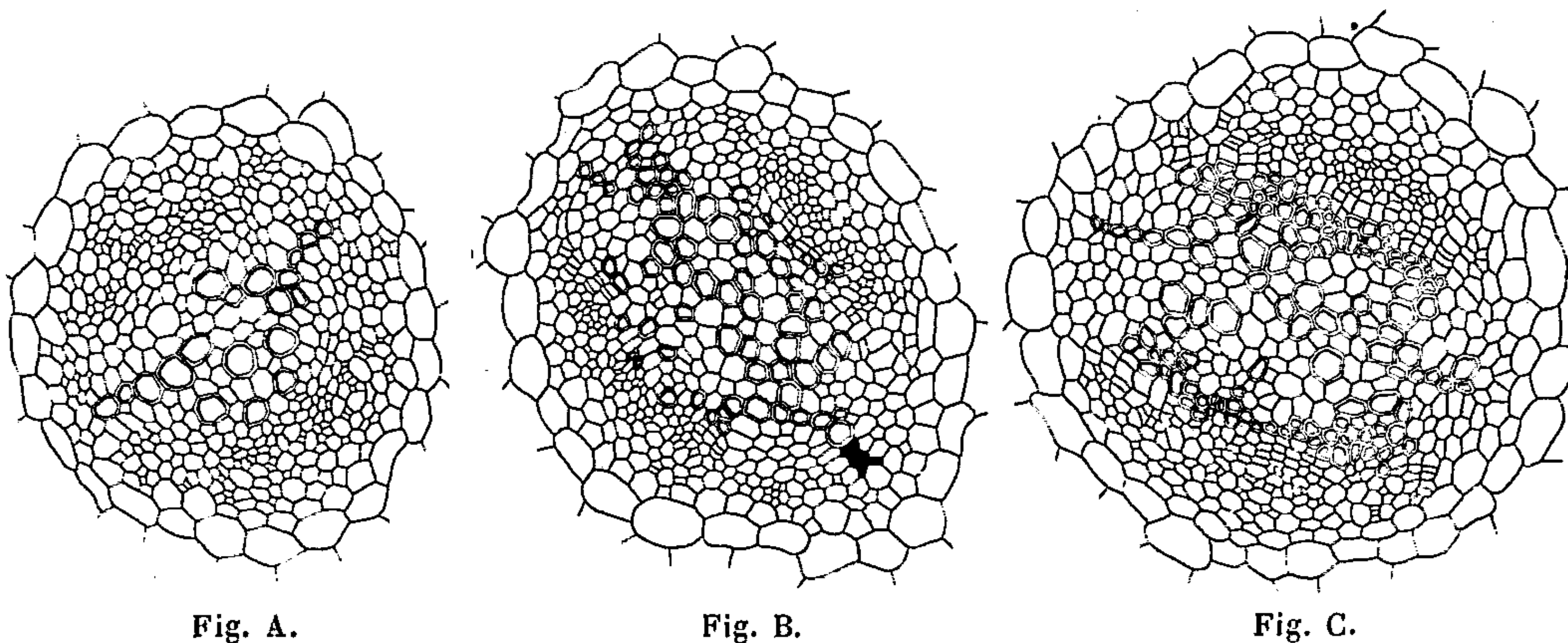


Fig. A. Fig. B. Fig. C.

A. Hypocotyle témoin : le cambium est sur le point de se former. — B. Hypocotyle traité par l'acide β-indole-acétique à 10^{-7} : apparition d'une zone génératrice et de quelques vaisseaux d'origine secondaire. — C. Hypocotyle traité par l'acide β-indole-acétique à 10^{-6} : la zone génératrice est très active. Nombreux vaisseaux secondaires.

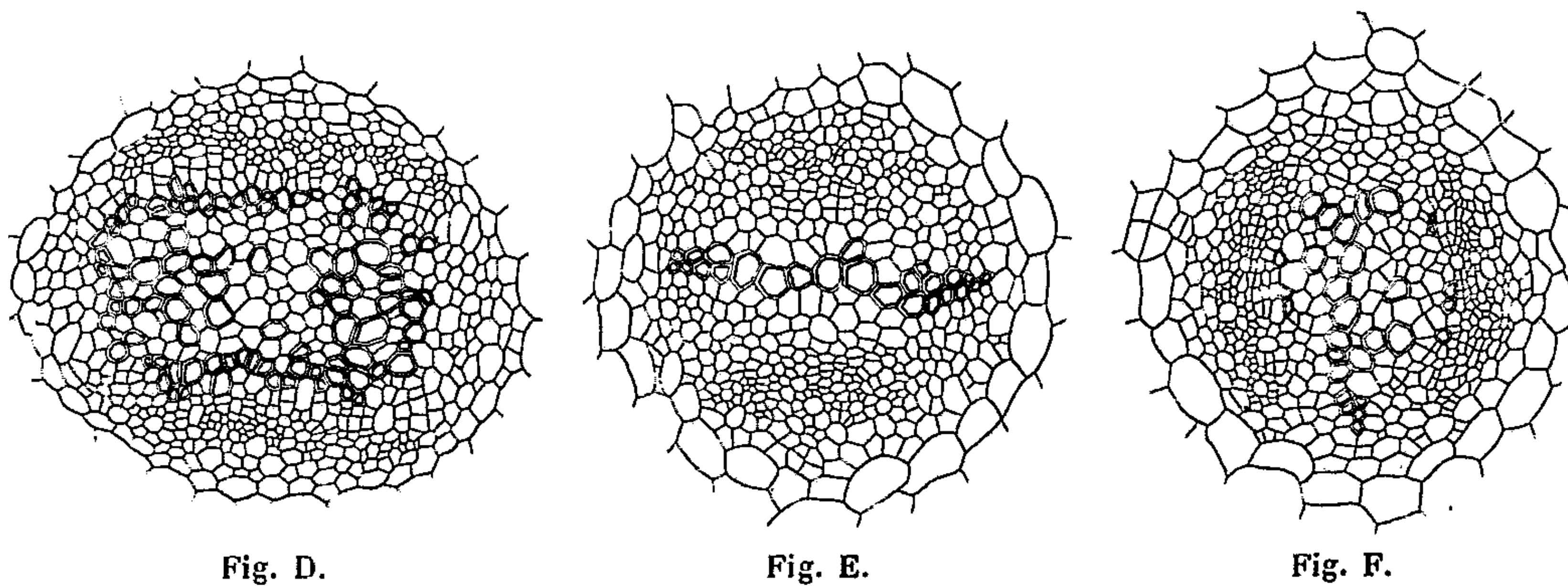


Fig. D. Fig. E. Fig. F.

D. Hypocotyle traité par l'acide α-naphtylacétique à 10^{-7} : nombreux recloisonnements au niveau du cambium. Quelques recloisonnements des cellules parenchymateuses. Nombreux vaisseaux secondaires. — E. Hypocotyle traité par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique à 10^{-10}. Tous les tissus prolifèrent. Pas de vaisseaux secondaires. — F. Hypocotyle traité par l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique à 10^{-8} : prolifération très intense dans tous les tissus. Quelques vaisseaux secondaires.

Techniques. — Des graines de Radis sont ensemencées dans une pièce bien éclairée à température et humidité constantes (température : 25° humidité : 90 %). Lorsque les cotylédons commencent à s'écarter, les plantules sont décapitées 2 à 3 mm au-dessous du nœud cotylédonaire,

et coiffées d'un tube de verre contenant environ 0,15 cm^3 de gélose à 2 %, additionnée d'une substance stimulante et d'un antiseptique, le thymol à la concentration de 10^{-5}.

Les substances de croissance utilisées sont : l'acide β-indole-acétique aux concentrations de 10^{-7} et 10^{-6}, l'acide α-naphtylacétique aux contrations de 10^{-8} et 10^{-7} et l'acide 2-4-dichlorophénoxyacétique aux concentrations de 10^{-10}, 10^{-9} et 10^{-8}.

Les plantules témoins sont recouvertes d'un tube de gélose sans substance stimulante. Cinq jours après la pose des tubes, des coupes transversales pratiquées au sommet de l'hypocotyle nous ont permis d'observer les résultats.

Résultats. — Les plantules-témoins n'ont pas encore de cambium organisé (*fig.* A). Par contre, sous l'action de l'acide β-indole-acétique à 10^{-7} et de l'acide α-naphtylacétique à 10^{-8}, la zone génératrice s'est développée, et certaines cellules néoformées se sont différenciées en éléments conducteurs (*fig.* B). Pour une concentration 10 fois plus forte, les recloisonnements, très nombreux au niveau de la zone génératrice, s'étendent aux cellules du parenchyme médullaire, incapables de proliférer spontanément (*fig.* D). On a observé parfois l'apparition d'ébauches radiculaires.

L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique à partir d'une concentration de l'ordre de 10^{-10} a provoqué des recloisonnements non seulement au niveau du cambium, mais à l'intérieur des tissus différenciés du cylindre central (parenchyme et liber). Cet acide a une action moins rapide que les deux autres substances sur la différenciation cellulaire, car les vaisseaux d'origine secondaire sont peu nombreux (*fig.* E et F).

Ces expériences suggèrent que l'hypocotyle de Radis pourrait servir de test de substance de division.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'apparition temporaire d'abondantes inclusions paraplasmiques dans les méristèmes radiculaires d'* Allium cepa *formés à 0° C, puis réchauffés.* Note de M. **Louis Genevès**, présentée par M. Raoul Combes.

Quand on expose à la température ambiante des racines de bulbes d'*Allium cepa* formées à 0° C, les précipités intravacuolaires et les inclusions cytoplasmiques à base d'essences deviennent très abondants dans le méristème, puis régressent. L'activité des cellules momentanément exaltée, redevient ensuite normale.

Quelques inclusions vacuolaires existent dans les méristèmes radiculaires de bulbes d'oignon développés à 18°. Certaines recèlent des phospholipides (technique de Smith-Dietrich). Si la racine s'édifie complètement à 0°, les vacuoles sont particulièrement réduites, isolées les unes des autres dans les régions apicales du périblème et du plérome. Elles s'anastomosent plus haut dans l'axe que chez un méristème normal. Cependant, leurs

substances figurées ne sont guère plus abondantes. Quelques heures après le réchauffement à la température ambiante, de volumineuses inclusions, chromophiles ou non, se développent dans la plupart des vacuoles, qui grandissent (Regaud). *In vivo*, des disques réfringents, des masses granuleuses sont animés de mouvements browniens dans le suc vacuolaire. Leur nature chimique est complexe. Si quelques-unes de ces formations renferment des lipides phosphorés (Smith-Dietrich), les autres apparaissent seulement protéiques. Cette accumulation de substances intravacuolaires est connue dans divers méristèmes au début de leur fonctionnement lorsqu'ils sont en croissance active (Buvat) ([1]). Or, la croissance des racines présente un maximum d'intensité au moment du réchauffement, puis se poursuit à la même vitesse que chez les témoins à 18°. Plus tard, le système vacuolaire s'accroît dans diverses régions du méristème; la fréquence des inclusions figurées diminue. L'aspect des vacuoles se rapproche alors de celui des témoins.

Dans les racines cultivées au laboratoire, le cytoplasme renferme de nombreuses et fines gouttelettes huileuses. Quelques-unes, plus grosses, sont conservées par les méthodes osmiques dans les cellules corticales profondes et subapicales (Mangenot) ([2]). Volatiles et non saponifiables, ce sont probablement en grande partie des essences. Quand le méristème s'est formé à 0°, le cytoplasme est plus abondant dans les zones subapicales, où les vacuoles sont réduites. Il est aussi plus dense, plus colorable par l'hématoxyline; ses gouttelettes huileuses les plus grosses sont légèrement plus abondantes qu'à 18°. Au début du réchauffement, de nombreuses inclusions sidérophiles intracytoplasmiques se constituent. Insolubilisées par le mélange de Regaud, elles se colorent avec le Soudan. Elles s'altèrent au cours des bains de solvants organiques (alcools, toluènes). Vitalement, le bleu d'indophénol naissant montre de grosses gouttes huileuses dans beaucoup de cellules. Après l'action des fixateurs osmiés, on les retrouve volumineuses et abondantes, surtout dans les cellules corticales prof ondes Comme chez les témoins, celles-ci recèlent toujours des globules osmiophiles plus développés que ceux de leurs voisines. Malgré cette sécrétion accrue, leurs caractères ne diffèrent guère de ceux de la plupart des cellules corticales. Dans la suite du séjour à la température ambiante, ces formations cytoplasmiques régressent. Au bout d'un temps plus ou moins long selon les racines, on ne retrouve plus que les rares inclusions que présente un apex normal. L'exposition à 18° active donc la synthèse de ces corps à partir de substances qui ont pu s'accumuler dans la cellule au cours du long séjour à 0°.

([1]) *Rev. de Cyt. et de Cytoph. vég.*, **2**, 1936, p. 299, 336.

([2]) *Action de la colchicine sur les racines d'*Allium cepa, Hermann, 1942, p. 32-34.

Ainsi, l'apparition des inclusions vacuolaires et cytoplasmiques est *simultanée* et se voit toujours aux premières heures d'exposition à la température ambiante. Les deux séries de phénomènes sont *transitoires*. Excitée d'abord exagérément par le transfert de 0 à 18°, la cellule acquiert ensuite une activité normale et réemploie les substances provisoirement accumulées.

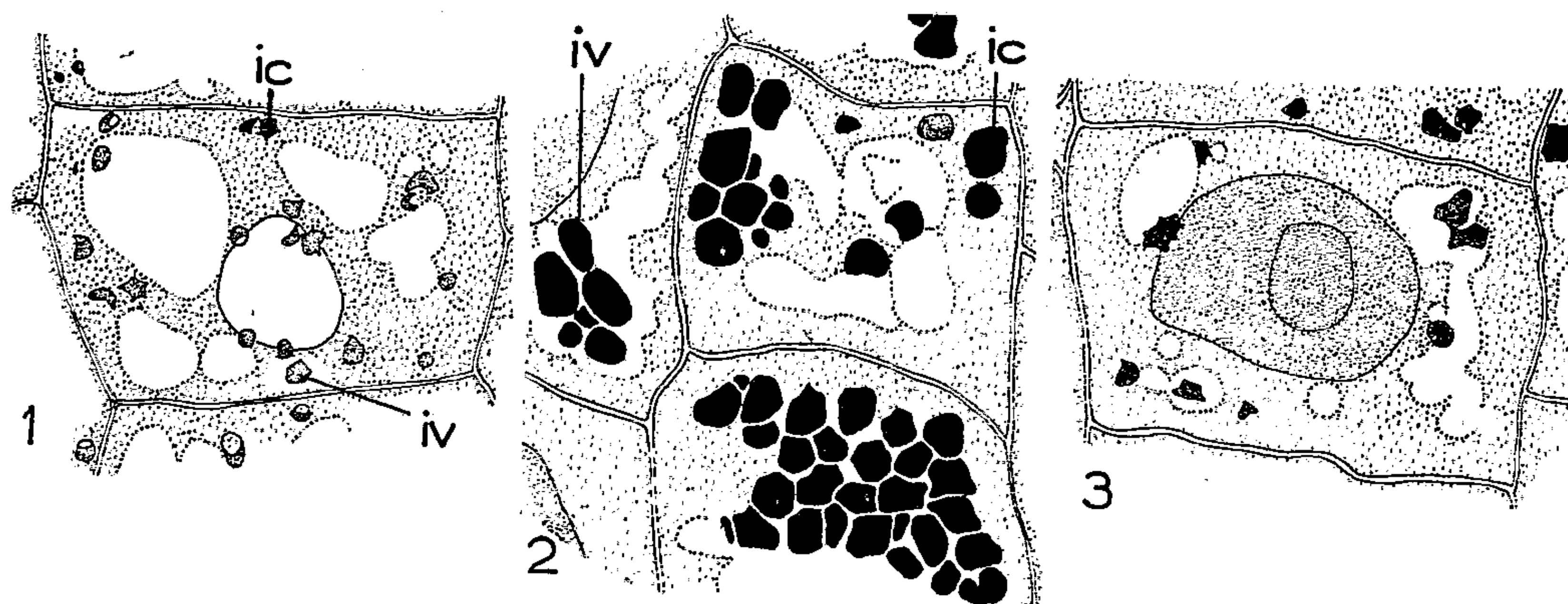


Fig. 1. — Cellules corticales profondes d'un méristème édifié à 0°.
Fig. 2. — Après 4 h 30 mn à 18°. Fig. 3. — Après 18 h à 18° (Benda, violet de gentiane). *ic*, inclusions cytoplasmiques; *iv*, inclusions vacuolaires.

L'accroissement transitoire des inclusions inertes ne s'observe que dans les cellules méristématiques. Le phénomène est peu sensible dans la zone de différenciation. Il n'existe pratiquement pas dans les cellules adultes. Déjà différenciées à 0°, elles s'allongent seulement plus vite à 18°. L'exagération de l'activité y est moins intense que dans le méristème.

En même temps qu'évoluent les inclusions figurées de l'apex, le chondriome subit des altérations réversibles antérieurement décrites ([3]).

La variation de température retentit donc sur les cellules méristématiques en créant des déséquilibres passagers dans la synthèse, l'accumulation et l'utilisation des substances du métabolisme, d'où l'excès transitoire de certains produits de l'activité normale.

PALÉOBOTANIQUE. — *Caractères généraux des* Mariopteris *et leur classification.* Note de Mme **Paule Danzé-Corsin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Lors de la révision des Marioptéridées du Bassin Houiller du Nord de la France déposées au Musée Houiller de Lille, j'ai été amenée à étudier tout spécialement les *Mariopteris* dont je résumerai ici les caractères principaux :

Ptéridospermées. Tiges et rachis striés longitudinalement avec ou sans

([3]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 358.

barres transversales. Frondes quadripartites, devenant bipartites et même simples dans la partie terminale de la tige. Pinnules à limbe large, sphénoptéroïdes, aléthoptéroïdes ou pécoptéroïdes. Pinnules basilaires développées, souvent bifides. Nervation généralement bien visible. Nervure principale nette, allant presque jusqu'à l'extrémité de la pinnule. Nervures secondaires toujours dichotomes, quelquefois noyées dans l'épaisseur du limbe et par suite peu visibles. Aphlébies parfois bien développées à l'aisselle de la tige et du rachis primaire.

La grande variété de forme des pinnules des espèces entrant dans ce genre rend indispensable une classification qui permette de préciser la position systématique des différents *Mariopteris*. Une classification rationnelle devrait évidemment être faite d'après la connaissance des fructifications, mais comme on ne connaît que très peu d'échantillons fructifiés appartenant à ce genre, on doit donc baser les différents groupes sur la forme des éléments de dernier ordre, c'est-à-dire des pinnules. C'est de cette manière que furent établies les premières classifications de Huth (1), de P. Corsin (2), de Gothen (3) et de Lütz (4).

Un examen des *Mariopteris* m'a montré que, non seulement les pinnules, mais aussi les axes, pouvaient prendre des aspects différents. Chez certaines espèces (comme *M. latifolia*), les tiges et les rachis sont finement striés longitudinalement. Chez d'autres (*M. muricata*, par exemple), ces mêmes axes portent en outre des barres transversales courtes, fortes et plus ou moins espacées et parfois aussi des cannelures longitudinales (*M. acuta*). D'autre part, les tiges sans barres transversales sont très étroites et n'atteignent souvent que le quart de la largeur des autres tiges. Les barres transversales proviennent de la structure interne de la tige et des rachis et elles ne constituent, ni une ornementation particulière, ni des cicatrices d'écailles : elles sont dues à des amas de sclérenchyme (à l'intérieur du parenchyme) qui, plus résistants à l'aplatissement lors de la fossilisation, ont donné des reliefs. Il y a donc une différence fondamentale entre les deux groupes précités : l'absence de barres transversales et la fragilité des axes des *Mariopteris* comme *M. latifolia* font penser que ces plantes étaient plus rampantes que les autres. Cette remarque m'amène donc à une division majeure des *Mariopteris* en deux groupes principaux auxquels j'en adjoindrai un troisième destiné à grouper les plantes dont les pinnules ont un limbe intermédiaire entre celui des *Tetratmema* et celui des *Mariopteris*. Je diviserai donc les *Mariopteris* en :

---

(1) *Die fossile Gattung Mariopteris in geol. u. bot. Beziehung.*, 1912, p. 19.

(2) *Bass. Houill. de la Sarre et de la Lorraine* (*Marioptéridées*), 1932, p. 119-120.

(3) *Abh. d. preuss. geol. Landesanst.*, N. F., 167, 1935, p. 17.

(4) *Paläont. Beitr. z. Naturgesch. d. Vorzeit*, Supp. Bd. 9, 1938, p. 25.

1. *Lineæ.* — C'est le groupe le plus important qui est caractérisé par ses tiges (pouvant être de gros diamètre) et ses rachis striés longitudinalement et possédant des barres transversales. J'y distinguerai plusieurs divisions basées sur la forme des pinnules.

a. Les *Euacutæ.* — Ce sont les *Mariopteris* dont les pinnules sont sphénoptéroïdes, à bords profondément lobés, obliques sur le rachis support et s'y attachant par une base souvent rétrécie. La forme type de ce groupe est *M. acuta,* auquel viennent s'ajouter les formes dérivées de *M. acuta,* comme *M. Beneckei, M. Dernoncourti* et *M. Daviesi.*

b. Les *Eumuricatæ.* — Ce groupe rassemble les formes à pinnules presque entières dont les bords sont seulement finement dentés et qui s'attachent au rachis par une base large. *Mariopteris muricata* est l'espèce caractéristique des *Eumuricatæ. M. hirsuta* et *M. hirta* entrent aussi dans ce groupe.

c. Les *Nervosæ.* — Entre dans les *Nervosæ* toute une série de *Mariopteris* qui possèdent comme caractères principaux : pinnules entières ou simplement ondulées, à base large, plus ou moins soudées entre elles. On y trouve d'abord le *Mariopteris nervosa* et des formes apparentées (*M. carnosa, M. opulenta*), dont les pinnules sont peu adhérentes entre elles, puis *M. Sauveuri* et des espèces voisines dont les pinnules sont très rapidement soudées.

d. Les *Sphenopteroideæ.* — Ce sont des formes tout à fait sphénoptéridiennes, telles *M. Soubeirani, M. Jacquoti, M. nobilis.*

2. *Alineæ.* — Ce groupe renferme les *Mariopteris* dont les tiges et les rachis portent uniquement des stries longitudinales fines et qui, beaucoup moins nombreux que les *Lineæ*, entrent tous dans :

e. Les *Latifoliæ.* — Ils ont pour type *Mariopteris latifolia.* Leurs pinnules sont sphénoptéroïdes, arrondies et denticulées de sorte que certains ont été considérés comme *Sphenopteris* jusqu'à la découverte d'une fronde quadripartite (*M. Andræana*).

3. *Premariopteridæ.* — Dans ce groupe rentrent des espèces dont le limbe est peu développé et très peu marioptéridien (*M. Roussini*).

Pratiquement, les *Mariopteris* vrais caractérisent toujours le Westphalien. On en trouve très rarement dans le Namurien (*M. acuta, M. mosana*). D'autre part, on n'a recueilli qu'une seule fois une fronde quadripartite de *Mariopteris* dans le Stéphanien. Il s'agit de *M. Zeilleri* décrit et figuré par Huth ([5]) qui provient des Mines de Carmaux, des couches les plus inférieures du Stéphanien.

Certaines espèces constituent, dans le Nord de la France, des plantes guides intéressantes : *M. acuta* pour le Westphalien A; *M. Daviesi* pour les environs du niveau marin de Poissonière; *M. Sauveuri* pour le Westphalien C; *M. latifolia* pour la partie supérieure du Westphalien C.

([5]) *Abbild. u. Beschreib. d. foss. Pflanzenreste*, 58, 1912, p. 154.

BIOGÉOGRAPHIE. — *Période de sécheresse et végétation.* Note de MM. **François Bagnouls** et **Henri Gaussen**, présentée par M. Henri Humbert.

La période de sécheresse, dès qu'elle est longue, est un facteur de distribution des végétaux. Si sa durée est importante, ce facteur devient limitant (loi du minimum).

Son importance biologique provient de ce qu'elle provoque la transpiration, phénomène dans lequel interviennent la température, l'état hygrométrique et la lumière. L'action de la lumière étant peu connue, il n'en sera pas question ici.

Diverses tentatives ont été faites pour évaluer cette sécheresse. Ici, deux méthodes sont proposées, l'une simple, pour une première estimation, qui ne fait intervenir que précipitations et température, l'autre plus complexe mais plus exacte, où l'hygrométrie entre en jeu.

1. *Précipitations et température.* — La sécheresse se manifeste quand de faibles précipitations se conjuguent avec une forte chaleur. Nous appelons « mois sec » celui où le total des précipitations en millimètres est égal ou inférieur au double de la température en degrés centigrades : $P \leqq 2T$.

Si, sur un même graphique, on porte la courbe des précipitations et la courbe des températures avec une échelle double, les deux courbes se croisent dans les mois secs et la surface de croisement délimitée est une mesure de l'importance de la sécheresse : en durée (différence des abscisses) et en intensité (surface de croisement).

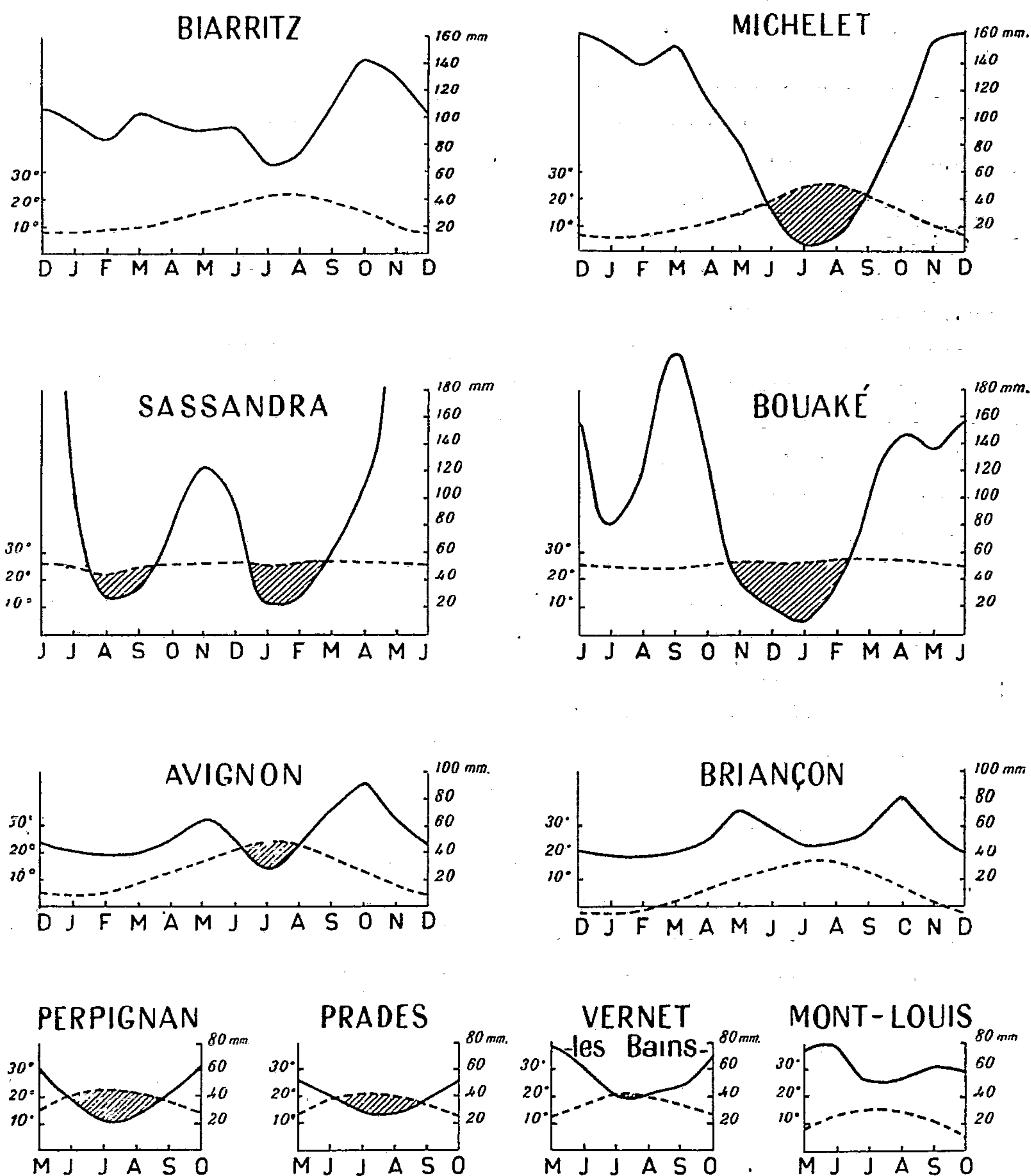
Cette méthode est très commode pour constater l'existence d'une période de sécheresse et pour évaluer son importance.

Les courbes ci-contre sont parlantes : ainsi Biarritz et Michelet (Kabylie), ont sensiblement le même régime de température et les mêmes précipitations moyennes annuelles. Les courbes montrent l'importante saison sèche de Michelet alors que Biarritz n'en a pas. La série Perpignan, Prades, Vernet-les-Bains, Mont-Louis, indique l'atténuation de la saison sèche et, finalement, sa disparition en montagne, quand on monte le long du Conflent. Dans le bassin de la Durance, Avignon a une saison sèche, Briançon n'en a pas.

Aux pays tropicaux, la même quantité de précipitations est parfois qualifiée de saison sèche, parfois de saison humide; les courbes tranchent immédiatement la question : ainsi, en Côte-d'Ivoire, les graphiques indiquent, à Sassandra, deux saisons sèches moyennes et à Bouaké, une seule, longue.

2. *Précipitations, température, hygrométrie.* — La méthode ci-dessus, très simple, est une première approximation, mais le problème n'est pas parfaitement résolu.

Les orages d'été en montagne sont moins profitables pour les plantes qu'une petite pluie prolongée.



D'autre part, en l'absence de pluie, l'humidité atmosphérique a une importance considérable sur le végétal. Aussi, avons-nous défini (¹) un « indice xérothermique » qui tient compte de ces facteurs.

(¹) H. Gaussen et F. Bagnouls, *Bulletin de l'Association de Géographes français*, 222-223, 1952, Paris; H. Gaussen, *Revue internationale de Botanique appliquée*, nos 361-362, 1952, Paris.

Les résultats obtenus sont plus satisfaisants que ceux des coefficients plus ou moins classiques. Voici quelques indices qui montrent bien les conditions de sécheresse estivale :

Dans le midi de la France : Biarritz, 0; Bordeaux, 12; Toulouse, 33; Carcassonne, 42; Perpignan, 65; Lyon, 0; Valence, 7; Montélimar, 13; Avignon, 43; Marseille, 60.

En Afrique du Nord : Bougie, 59; Alger, 77; Oujda, 111; Marrakech, 178; Gabès, 266; Ghardaia, 342.

Ces méthodes à l'usage des botanistes ont un grand intérêt pour la géographie humaine, car des conditions de vie pour l'homme sont surtout déterminées par les possibilités de culture, donc par l'écologie végétale.

PHYSIOLOGIE. — *Classification des voix et excitabilité récurrentielle.* Note de MM. **Raoul Husson** et **Christian Chenay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La période de la note la plus aiguë émise en voix de poitrine par un sujet, homme ou femme, est directement proportionnelle à la chronaxie de son récurrent. Cette dernière a été trouvée égale à celle du sterno-cléido-mastoïdien, facilement mesurable *in situ*. Le classement vocal d'un sujet dépend exclusivement de son excitabilité récurrentielle, et se détermine ainsi avec précision.

1. Les données nouvelles de *commande centrale* de la vibration des cordes vocales et de *conduction récurrentielle polyphasée* introduites par l'un de nous ([1]) en physiologie vocale, récemment confirmées par les expériences de Paul Laget ([2]) sur la reproduction de la vibration des cordes vocales, sans courant d'air, par stimulation électronique d'un nerf récurrent du Chien, conduisaient à penser que le classement vocal d'un sujet devait dépendre étroitement de sa caractéristique d'excitabilité récurrentielle. On sait en effet que la fréquence maximum des salves d'influx que peut transmettre un axone est atteinte lorsque deux influx consécutifs sont séparés par la durée pendant laquelle l'excitabilité est trop fortement réduite, durée égale à la période réfractaire dite *absolue* augmentée de la moitié environ de la période réfractaire dite *relative*, et par conséquent égale à 16 chronaxies environ.

En voix de poitrine, les influx récurrentiels se propageant *en phase* et à la fréquence émise, cette hauteur maximum N(P) susceptible d'être atteinte est

([1]) R. Husson, *Étude des phénom. physiol. et acoust. fondam. de la voix chantée*, [*Revue Scient.*, Paris, vol. in-4°, xx, p. 92, 35 figures, biblio (couronné par l'Acad. des Sc., 1951)]; R. Husson, *J. Physiol.*, 43, 1951, p. 757; R. Husson, *Ann. d'Oto-Laryngologie*, 2-3, 1952, p. 124.

([2]) *Reprod. expér. de la vibrat. des cordes vocales par stimul. électr. du nerf récurrent du chien*, (*Revue de Laryngol.*, Portmann, Bordeaux, Supplémentum de février 1953).

donc liée à la chronaxie récurrentielle $\theta(R)$ par la relation

$$(1)\qquad 16\theta(R) = \frac{1000}{N(P)}.$$

En voix de tête (femme) ou de fausset (homme), les influx récurrentiels se propageant *en opposition de phase* dans deux groupes d'axones distincts et à la fréquence moitié de celle émise par le sujet, la hauteur maximum N(T) susceptible d'être atteinte est liée à la chronaxie récurrentielle par la relation analogue

$$(2)\qquad 16\theta(R) = \frac{2 \times 1000}{N(T)}.$$

2. Sur deux sujets à voix très cultivée, un Basse Noble et un Ténor Suraigu, atteignant respectivement en voix de poitrine 388 p. s. (Sol 3) et 780 p. s. (La 4), des mesures directes et systématiques de chronaxies portant sur les points moteurs de divers muscles périphériques (c'est-à-dire sur les nerfs moteurs correspondants), ont montré que les chronaxies récurrentielles calculables par la formule (1), respectivement de 0,161 et de 0,072, étaient *égales*, aux erreurs de mesure près, à la chronaxie du *sterno-cléido-mastoïdien* mesurée sur chaque sujet.

3. Sur 11 sujets à caractéristiques vocales stables et bien connues, on a : *a*. mesuré la chronaxie du stérno-cléido-mastoïdien; *b*. noté la fréquence la plus aiguë émise en voix de poitrine ou de tête; *c*. calculé la chronaxie récurrentielle à l'aide de la formule (1) ou (2). Le tableau ci-dessous en rapproche les résultats.

Types de voix.	Chronaxie mesurée du stérno-cléido-mastoïdien (arrondie).	Fréquence maximum atteinte en voix de poitrine (V.P.) ou de tête (V.T.).	Chronaxie récurrentielle calculée.
Soprano suraigu	0,065	1552 (V.T.)	0,080
Ténor suraigu	0,070	870 (V.P.)	0,072
Soprano lyrique d'opéra	0,080	1304 (V.T.)	0,095
Fort ténor	0,080	581 (V.P.)	0,107
Voix intermédiaire entre ténor et baryton.	0,085	517 (V.P.)	0,121
Mezzo-soprano d'opérette	0,090	1035 (V.T.)	0,121
Baryton d'opéra	0,090	517 (V.P.)	0,121
Baryton de grand opéra	0,095	548 (V.P.)	0,114
Basse chantante d'opéra-comique	0,115	461 (V.P.)	0,135
Mezzo-contralto de grand opéra	0,120	1035 (V.T.)	0,121
Basse noble d'opéra	0,160	388 (V.P.)	0,161

4. L'étude des résultats numériques ci-dessus autorise les conclusions suivantes :

a. Aux erreurs de mesure près (7,5 %) et à l'incertitude près (5 %) qui pèse sur le coefficient 16 des formules (1) et (2), on peut admettre que les

chronaxies du récurrent et du sterno-cléido-mastoïdien sont *égales*. Ceci provient de ce que le récurrent et le spinal ont un noyau moteur commun.

b. L'échelonnement des chronaxies mesurées, de la basse noble (ou de la contralto) au ténor suraigu (ou au soprano suraigu), s'étend de 0,160 à 0,065. Il n'y a pas trois types de voix pour chaque sexe, mais une infinité définie par tous les échelons intermédiaires entre ces deux valeurs. Chaque échelon vocal est défini par une valeur de la *caractéristique d'excitabilité du récurrent*.

c. Les formules (1) et (2) permettent de calculer, à partir de la chronaxie mesurée du sterno-cléido-mastoïdien, la note la plus aiguë que le sujet pourra atteindre en voix de poitrine ou de tête lorsque celle-ci aura atteint son développement maximum. Il s'agit bien entendu d'une *étendue vocale maximum* et non pas d'une *tessiture d'emploi*. (La possibilité d'une variation de cette chronaxie, au cours de la vie et du travail vocal du sujet, fera l'objet de recherches ultérieures.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Agénésie unilatérale du mésonéphros et développement de la gonade chez* Pleurodeles Waltlii *Michah*. Note de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'agénésie unilatérale du mésonéphros obtenue expérimentalement, entraîne une inhibition du développement de la gonade située du même côté. Plus marquée chez le mâle que chez la femelle, cette inhibition peut être levée par ablation de la gonade normale située du côté présentant le mésonéphros fonctionnel.

Il a été démontré [1] que l'absence d'uretère primaire entraînait, chez les Anoures (*Rana dalmatina*, *Rana fusca*), une agénésie unilatérale du mésonéphros correspondant au côté opéré, cependant que, chez les Ambystomes parmi les Urodèles, on observait une autodifférenciation partielle du blastème mésonéphrétique.

Nous nous sommes proposé de rechercher l'influence d'une agénésie totale ou partielle sur l'organisation de la gonade. Il est admis, en effet, que la médulla, l'un des deux territoires constituant la gonade, avait pour origine le blastème mésonéphrétique.

Nous avons opéré sur un Triton, *Pleurodeles Waltlii* Michah, en bloquant unilatéralement la poussée de l'uretère primaire. Le blocage est fait au stade neurula, juste en arrière du pronéphros, à l'aide d'un lambeau ectodermique prélevé sur un autre embryon. L'expérience a porté sur 150 animaux; 98 ont atteint et dépassé la métamorphose (trois à quatre mois). Ils sont sacrifiés à l'âge de 8 mois; le sexe est alors bien différencié et visible macroscopiquement.

---

(1) R. Cambar, *Bull. Biol. Fr. et Bel.*, 82, 1948, p. 214-285; P. D. Nieuwkoop, *Experientia*, 4, 1948, p. 391-394; J. Van Geertruyden, *Arch. Biol.*, 57, 1946, p. 145-181.

Du côté opéré, partout où le blocage a été réussi, c'est-à-dire là où la poussée de l'uretère primaire vers le cloaque a été arrêtée, le mésonéphros ne s'est pas développé, à l'exception parfois d'un petit nodule vestigial, vésiculeux, de position variable. Cependant il y a toujours une gonade; celle-ci est *très réduite* par rapport à la gonade normale située du côté non opéré. Suivant qu'il s'agit d'un mâle ou d'une femelle, l'inhibition de la gonade est plus ou moins marquée.

Dans le cas d'un mâle, le testicule du côté normal est bien formé, mais de l'autre, il est réduit à un très petit élément appendu au mésentère dorsal. La mesure planimétrique du contour apparent donne un index moyen de 1060 pour la gonade normale et seulement 30 pour la gonade inhibée. Le corps jaune subit également la même régression. Cependant, l'inhibition peut être levée par castration de la gonade normale. Nous avons castré, à la fin de la métamorphose, 40 animaux préalablement opérés et ne possédant plus qu'un seul mésonéphros. La gonade vestigiale se développe alors en un testicule, comparable, à l'âge de 8 mois, à un testicule d'animal témoin. L'ébauche de la gonade a reçu des éléments médullaires suffisants pour entraîner l'évolution testiculaire chez les mâles génétiques, lorsque la gonade normale (côté opéré) est enlevée.

Dans le cas où l'animal est une femelle, la gonade, du côté où le mésonéphros manque, est aussi déficiente, mais cependant nettement plus développée que dans le cas du mâle. L'ovaire normal se présente sous la forme d'une bandelette lobée de 30 mm de long sur 4 mm de large et seulement une bandelette mesurant en moyenne 7 mm de long sur 2 mm de large pour la gonade déficiente. A la taille près, elle a l'aspect d'un ovaire normal. Cet ovaire atrophié se développe, à son tour, en un ovaire normal comparable à celui d'une femelle témoin, lorsque l'ablation de la gonade du côté non bloqué a été pratiquée. Dans le cas des femelles, la déficience médullaire a donc une conséquence moindre pour l'organisation de la gonade que chez les mâles.

Vingt-huit des animaux opérés sont en cours d'élevage pour être menés jusqu'à l'âge de 18 à 20 mois, caractérisant pleinement les adultes, afin de suivre l'évolution de la gonade vestigiale en présence d'une gonadenormale.

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hypophysectomie et action de l'hormone somatotrope sur la teneur en acide désoxyribonucléique des noyaux hépatiques chez le Rat.* Note de MM. **Joseph Bergerard** et **Herbert Tuchmann-Duplessis**, présentée par M. Robert Courrier.

Des mesures histophotométriques sur préparations colorées au Feulgen montrent que l'hypophysectomie provoque une chute de la teneur en acide désoxyribonucléique (DNA) des cellules hépatiques de la catégorie B. Le traitement à l'hormone somatotrope ramène cette teneur à sa valeur normale.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la teneur en acide désoxyribonucléique des noyaux des différents organes du Rat au moyen de mesures histophotométriques effectuées sur des préparations traitées par la réaction de Feulgen. Alors que la plupart des auteurs ne trouvent pour la teneur des noyaux au repos que des valeurs correspondant au nombre diploïde ou à l'un de ses multiples ([1]), Pasteels et Lison avaient signalé des valeurs plus faibles pour les cellules du foie, du pancréas et du tissu adipeux ([2]). Dans une Note postérieure ([3]), les mêmes auteurs constatent que chez d'autres animaux les mesures donnent, pour les cellules hépatiques de la classe B, des teneurs non significativement différentes de celle du spermatocyte de premier ordre (*4n chromosomes*).

Cependant, les résultats anormaux enregistrés lors des premières mesures parlent en faveur de la non constance, dans des conditions à déterminer de la teneur en acide thymonucléique des noyaux au repos de certains tissus. A l'appui de cette thèse, il faut citer le travail de Lecomte et de Smul ([4]) montrant que les cellules hépatiques de Rats soumis à des régimes hypoprotéiques ont des teneurs significativement plus fortes que les témoins.

Nos mesures ont porté sur les noyaux hépatiques de la classe B, plus nombreux et plus faciles à mesurer, de Rats normaux et hypophysectomisés traités ou non par l'hormone somatotrope. Nous avons pris un lot d'animaux de trois mois et demi environ, pesant entre 100 et 120 g. Le jour de l'opération, on a sacrifié deux témoins T_1, T_2 (témoins de départ). Dix-huit jours plus tard, on a sacrifié trois hypophysectomisés H_1, H_2, H_3 et un témoin T_3. Le poids moyen des premiers était alors de 105 g, le poids du témoin de 150 g. A partir de cette date, certains hypophysectomisés ont été traités à l'hormone somatotrope qui nous a été aimablement procurée par le Professeur C. H. Li, de l'Université de Californie. Ces animaux ont reçu une injection quotidienne d'hormone, à raison de 0,5 mg par jour pendant les huit premiers jours et de 1 mg par jour pendant les huit derniers, soit au total 12 mg par animal. Au 34e jour de l'expérience, on a sacrifié un témoin T_4 (poids 185 g), deux hypophysectomisés H_4 et H_5 (poids moyen 105 g) et deux hypophysectomisés traités, à partir du 18e jour après l'opération, à l'hormone somatotrope $H + S_1$ et $H + S_2$. Ces derniers animaux dont le poids était resté stationnaire pendant la première phase de l'expérience ont donné une croissance notable sous l'action de l'hormone.

Le tableau fait apparaître que chez les témoins, les teneurs en acide

([1]) Bibliographie dans C. VENDRELY, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 1.
([2]) J. PASTEELS et L. LISON, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 780.
([3]) J. PASTEELS et L. LISON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 236.
([4]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1400.

thymonucléique déterminées par histophotométrie ne sont pas significativement différentes de celles des spermatocytes de premier ordre servant de référence. Par contre, chez les animaux privés d'hypophyse, cette teneur, pour la même catégorie cellulaire, est inférieure de 15 à 20 % à celle des spermatocytes témoins. Les testicules servant de référence sont ceux d'animaux normaux, non opérés. Le traitement à l'hormone somatotrope rétablit la quantité d'acide thymonucléique à son taux normal.

Teneurs en DNA [la teneur du spermatocyte de premier ordre étant ramenée à 400 (4n)].

		Spermatocytes de premier ordre.	N.	Cellules du foie (catégorie B).	N.
Témoins de départ.	T_1	$400 \pm 6,8$	32	$399,0 \pm 6,9$	39
	T_2	$400 \pm 6,8$	30	$390,9 \pm 4,3$	70
Animaux sacrifiés 18 jours après le début de l'expérience :	H_1	$400 \pm 5,8$	19	$346,0 \pm 6,0$	49
	H_2	$400 \pm 5,5$	32	$346,0 \pm 8,3$	42
	H_3	$400 \pm 5,4$	33	$326,6 \pm 3,1$	109
	T_3	$400 \pm 6,1$	30	$410,0 \pm 6,9$	73
Animaux sacrifiés 34 jours après le début de l'experience :	H_4	$400 \pm 3,6$	53	$335,1 \pm 4,7$	75
	H_5	$400 \pm 4,2$	44	$339,2 \pm 3,6$	87
	$H + S_1$	$400 \pm 4,0$	52	$385,9 \pm 4,7$	89
	$H + S_2$	$400 \pm 4,7$	45	$390,1 \pm 3,7$	79
	T_4	$400 \pm 3,4$	16	$389,4 \pm 4,0$	75

N, nombre de noyaux mesurés dans chaque cas; T, animaux témoins; H, animaux hypophysectomisés; H + S, animaux hypophysectomisés traités à l'hormone somatotrope à partir du 18e jour.

Ces résultats concordent avec ceux de Li et Fraenkel-Conrat ([5]) qui ont constaté par emploi du phosphore radioactif qu'après hypophysectomie la synthèse des acides nucléiques dans le thymus diminue et qu'elle augmente sous l'action de l'hormone somatotrope. Ils montrent aussi que la teneur en acide thymonucléique des noyaux au repos peut subir des variations relativement importantes dans des conditions physiologiques bien déterminées.

ZOOLOGIE. — *Effets de l'ablation des pédoncules oculaires sur la féminisation de l'abdomen du Crabe* Pachygrapsus marmoratus *Fabricius mâle parasité par* Sacculina carcini *Thompson.* Note de Mlle **Geneviève Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé l'effet de l'ablation des pédoncules oculaires sur la féminisation des femelles impubères du

([5]) C. H. Li et J. Fraenkel-Conrat, cité par C. H. Li et H. M. Evans, *Recent Progress in Homone Research*, 3, 1948, Academic Press, New-York.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1218.

Crabe *Pachygrapsus marmoratus*. Les femelles non pubères atteignent la taille adulte en conservant les caractères sexuels externes juvéniles. Nous avons également relaté ([2]) que les mâles du même Crabe parasités par *Sacculina carcini* présentent une féminisation accentuée des caractères sexuels externes.

Nous nous sommes alors demandé si la féminisation des mâles parasités et celle des femelles impubères indemnes au cours de leur croissance relèvent d'un même facteur et si, en particulier, l'ablation des pédoncules oculaires a, sur les mâles féminisés, une influence semblable à celle exercée sur les femelles impubères.

Ceci nous a amené à pratiquer des ablations de pédoncules oculaires sur les mâles du Crabe *Pachygrapsus marmoratus* parasités par *Sacculina carcini*. Nous avons été obligé d'opérer sur des Crabes à Sacculine interne, car le Crabe parasité ne mue plus lorsque le sac viscéral de la Sacculine est sorti. Les difficultés d'élevage ne nous ont pas permis de résoudre totalement le problème; néanmoins, voici quelques résultats.

L'effet constaté dépend de deux facteurs :

1. *L'espace de temps compris entre l'ablation et la première mue.* — La première mue suit, en général, trop rapidement l'ablation des pédoncules oculaires; la féminisation de l'abdomen reste alors sensiblement normale durant la première intermue. Il faut donc, pour observer un effet, conserver les animaux pendant plusieurs intermues.

2. *La saison à laquelle s'effectue l'expérience.* — Au printemps : le rythme des mues est légèrement accéléré par rapport à celui des mues des animaux non opérés; le coefficient de croissance est supérieur à celui des animaux normaux; la féminisation de l'abdomen est ralentie. En été : les mues se succèdent à un rythme très rapide; le coefficient de croissance est toujours supérieur à celui des animaux normaux, quoique plus faible qu'au printemps; la féminisation de l'abdomen est arrêtée.

Nous observons, chez les animaux sans pédoncules oculaires, une différence sensible dans la longueur de l'intermue suivant la saison : le raccourcissement de l'intermue, très important en été, est accompagné d'une diminution de la croissance. Cependant, si nous considérons la figure 1, nous constatons que l'augmentation du rythme des mues compense largement la diminution du coefficient de croissance; dans une même unité de temps, l'animal normal atteint la taille N, l'animal opéré au printemps N′ et l'animal opéré en été N″ : la croissance est donc plus forte en été qu'au printemps.

D'autre part (*fig.* 2), dans le même laps de temps, un animal opéré a une féminisation moins accentuée après deux mues que l'animal normal

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1405.

qui n'a mué qu'une fois et cependant sa croissance a été beaucoup plus forte. Ceci est encore plus frappant chez les animaux opérés en été.

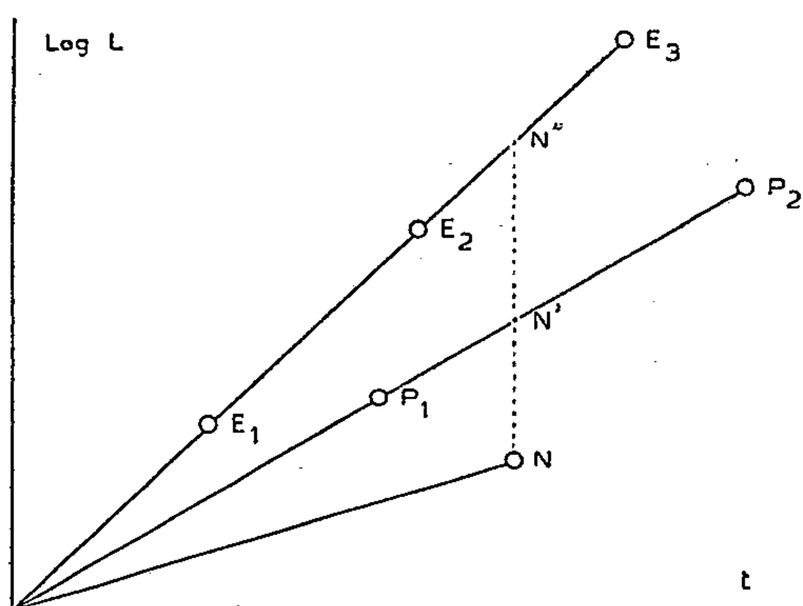
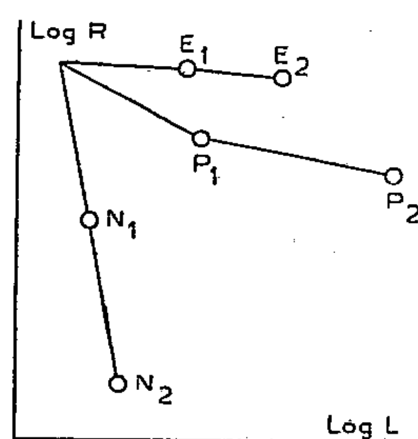


Fig. 1. — Croissances respectives des animaux opérés et non opérés pris à la même taille. E, animal opéré en été; P, animal opéré au printemps; N, animal normal; N', position de l'animal opéré au printemps quand l'animal normal est en N; N'', position de l'animal opéré en été quand l'animal normal est en N.

Pour répondre à l'objection que la féminisation n'aurait pas le temps nécessaire de s'effectuer entre deux mues lorsque celles-ci sont trop rapprochées, nous avons tracé la figure 3 qui donne la courbe de féminisation en fonction du temps. On y voit que dans la même unité de temps la féminisation des animaux normaux est toujours plus forte que celle des animaux opérés.



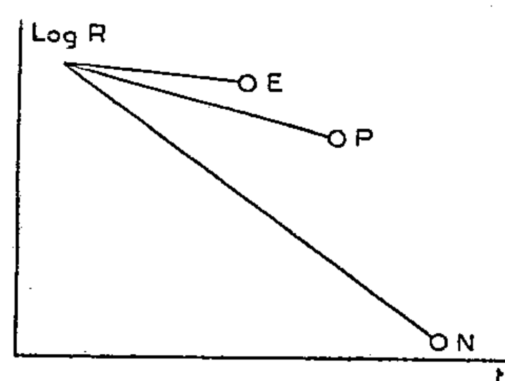


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Féminisation de l'abdomen par rapport à la croissance chez les animaux opérés et non opérés pris à la même taille et avec le même rapport de féminisation. (Même légende qu'en 1.)

Fig. 3. — Féminisations respectives des animaux opérés et non opérés en fonction du temps (pris à la même taille et avec le même rapport de féminisation). (Même légende qu'en 1).

La féminisation des mâles parasités est donc entravée lorsque l'on pratique l'ablation de leurs pédoncules oculaires et nous pouvons affirmer que la féminisation des mâles parasités et des femelles impubères dépend d'un facteur commun et qu'elle est dans les deux cas liée à la présence des pédoncules oculaires.

GÉNÉTIQUE. — *Découverte et localisation d'un gène empêchant la multiplication du virus de la sensibilité héréditaire au* CO_2 *chez* Drosophila melanogaster. Note de M[lle] **Annie Guillemain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un gène qui empêche la multiplication de ce virus a été découvert dans une souche sauvage et localisé sur le deuxième chromosome entre les loci de « black » et de « vestigial ».

On sait que l'agent cytoplasmique responsable de la sensibilité héréditaire au CO_2 chez la Drosophile peut être extrait des mouches sensibles et inoculé à des mouches résistantes. Le virus se multiplie dans celles-ci et, un temps déterminé après l'injection, elles développent les symptômes de la sensibilité au CO_2. Ce temps, appelé période d'incubation, dépend du nombre d'unités infectantes introduites par l'injection et peut servir à mesurer le titre des extraits (¹).

J'ai étudié une souche de Drosophiles dans laquelle le virus paraît incapable de se développer. En effet, lorsqu'elles sont inoculées dans les conditions normales, les mouches de cette souche ne deviennent pas sensibles, même après un délai très long. D'autre part, elles ne contiennent jamais qu'une quantité très faible de virus extractible (N. Plus, communication verbale).

J'ai recherché le mécanisme de la transmission héréditaire de ce caractère en constituant les F_1 réciproques entre cette souche appelée « réfractaire » et une souche de référence (Oregon R. C.). Ces deux F_1 se sont comportées de la même manière : après inoculation, elles sont devenues sensibles avec une période d'incubation qui n'est que légèrement supérieure à celle de la souche Oregon. A partir des F_1, j'ai constitué les F_2 réciproques qui sont également identiques, et constituées l'une et l'autre par un mélange de sensibles et de réfractaires. L'identité des F_1, puis des F_2 réciproques écarte l'hypothèse d'un déterminant cytoplasmique. Les proportions de réfractaires obtenues en F_2 sont inférieures à 25 %. Cependant, cela ne paraît pas exclure nécessairement l'hypothèse qu'un seul gène récessif est impliqué dans la détermination du caractère réfractaire. En effet, le tri des sensibles et des résistantes se fait en maintenant, pendant 15 mn, es mouches dans une atmosphère de CO_2 pur à 12°. Les mouches résistantes ne sont généralement pas incommodées par ce test; cependant, il peut arriver accidentellement que quelques-unes d'entre elles, dans un mauvais état physiologique, succombent pendant l'opération. Une erreur par défaut est donc inévitable sur la fréquence des réfractaires déterminée de cette façon.

(¹) N. Plus, *Exper. Cell. Res.*, 1, 1950, p. 217-233; Ph. L'Héritier, *Cold. Sping. Harbor Symp. Quant. biol.*, 16, 1951, p. 99-112.

Partant de cette hypothèse d'un gène unique, j'ai constitué deux souches, par des croisements appropriés avec une souche portant des gènes marqueurs dominants. L'une, souche A, est homozygote pour le 2e chromosome de la souche réfractaire, et le 3e chromosome de la souche Oregon. L'autre, souche B, réalise la combinaison inverse du 2e chromosome Oregon et du 3e chromosome réfractaire. En inoculant ces deux types de mouches, j'ai constaté que la souche A avait un comportement parfaitement réfractaire, tandis que dans la souche B, la multiplication du virus semblait se faire comme dans la souche de référence.

Le gène responsable du caractère réfractaire est donc situé sur le 2e chromosome. J'ai cherché à le localiser par rapport aux gènes classiques : « black » (b); « vestigial » (vg); « brown » (bw). A cet effet, j'ai constitué des femelles b, vg, bw/re, hétérozygotes, d'une part, pour le chromosome porteur des trois jalons et d'autre part pour le chromosome réfractaire. Pour déterminer les proportions des différents gamètes formés par ces femelles, je les ai croisées à des mâles Oregon. J'ai ensuite isolé 92 descendants mâles de ce croisement et j'ai croisé simultanément chacun d'eux avec deux femelles : l'une, homozygote b, vg, bw; l'autre, de la souche réfractaire. L'examen de la descendance de la première femelle m'a permis de connaître quels étaient les gènes jalons qui avaient été transmis au mâle. La descendance issue de la deuxième femelle a été dans chaque cas inoculée pour la détection du gène « re ». L'examen des résultats m'a montré que le locus du gène re est situé entre ceux de b et de vg. Le pourcentage de recombinaison avec black est : $4,3 \pm 2,2$. L'expérience a été conduite à la température de 25°.

Depuis longtemps, on a noté ([2]) les remarquables analogies entre le phénomène de la sensibilité héréditaire au CO_2 et le phénomène « killer » chez *Paramecium aurelia*. Il persistait cependant jusqu'ici une notable différence due à ce que le virus de la sensibilité paraissait indépendant du génotype alors que les particules κ ne pouvaient se multiplier qu'en présence d'un gène dominant K. La découverte du gène réfractaire vient compléter le parallélisme, puisque son allèle normal est nécessaire à la multiplication du virus.

BIOLOGIE. — *Remarques sur le cycle ovarien, le cycle des mues et les caractères sexuels secondaires chez le Crustacé isopode* Asellus aquaticus *Linné*. Note de Mme **Marie-Louise Balesdent-Marquet**, présentée par M. Louis Fage.

Les manifestations corrélatives du cycle des mues et du cycle ovarien de l'*Asellus aquaticus* L., ont été étudiées principalement par

([2]) Ph. L'Héritier, *loc. cit*; T. M. Sonneborn, *Heredity*, 4, 1950, p. 11-36.

Van Emden (1922) [1] et Haemmerli-Boveri (1926) [2]. Pendant la période de reproduction (en Lorraine, hiver, printemps et début de l'été), la femelle acquiert des oostégites très développés formant une poche incubatrice lors d'une « mue parturiale », puis pond; les ovaires montrent alors des ovules peu développés. Après le départ des jeunes, elle perd cette poche et les oostégites reprennent leur forme réduite initiale lors d'une « mue intermédiaire »; pendant cette période, les ovules se développent rapidement sur le bord interne de l'ovaire, tandis qu'une nouvelle génération apparaît sur le bord externe. Une nouvelle « mue parturiale » se produit et le cycle recommence. En dehors de la période de reproduction, l'animal mue sans former de poche incubatrice : il effectue des « mues normales ». Comment ne pas supposer que le développement de l'ovaire est nécessaire à la réalisation de la « mue parturiale » ?

C'est ce que veut prouver V. Haemmerli-Boveri en détruisant les ovaires par irradiation au bromure de radium. Quand les femelles sont irradiées pendant la période d'incubation, la « mue intermédiaire » attendue se produit, mais, seules, des « mues normales » lui font suite. Quand les femelles sont irradiées après la « mue intermédiaire », la poche incubatrice se forme une seule fois : des « mues normales » lui succèdent. Par conséquent, la présence des ovocytes *avant la « mue intermédiaire »* est obligatoire pour la « mue parturiale » et l'on peut supposer qu'avant la « mue intermédiaire » les ovaires sécrètent un facteur hormonal responsable du développement ultérieur des oostégites.

Cependant, l'observation, pendant une année, des Aselles récoltées dans la nature ou conservées en élevage, ainsi que l'analyse des tableaux de résultats publiés par V. Haemmerli-Boveri nous conduisent à envisager les faits d'une façon différente. Nous avons d'abord constaté que le cycle de ponte des Aselles est loin d'être aussi régulier qu'on le prétend : accidentellement, pendant la période de reproduction et plus régulièrement vers la fin de cette période, on observe des séries de « mues normales ». Aussi, en irradiant les femelles vers la fin de la période de reproduction sans établir de comparaison statistique avec des témoins, il est impossible de dire si une « mue normale » est la conséquence de l'irradiation ou un phénomène normal. Or, justement, V. Haemmerli-Boveri a, ou bien effectué ses expériences trop tardivement, ou bien n'a pas indiqué l'époque de l'irradiation. Enfin, sur les 13 femelles irradiées après la mue intermédiaire, 8 sont mortes, 4 ont été fixées après la « mue parturiale » et une a été conservée en élevage et a fait deux « mues intermédiaires » après la « mue parturiale ». Ces expériences doivent donc être reprises.

---

(1) *Arch. f. Naturgesch.*, 88 Jahrg, Abt. A. H. I.

(2) *Zeitsch. f. wiss. Biol.*, Abt. C, Physiol. 4.

Admettons toutefois que la destruction des ovaires avant la « mue intermédiaire » inhibe le développement des oostégites de la « mue parturiale » suivante. Les femelles, qui ont un cycle régulier et celles qui font des « mues normales » supplémentaires devraient se distinguer par la nature des ovaires au moment de la « mue intermédiaire ». Ces ovaires ont, apparemment, le même aspect : ovules de même taille (0,1 mm), cytoplasme assez abondant avec de nombreux granules éosinophiles et mêmes cellules folliculeuses et nous ne sommes pas arrivé à distinguer ces deux sortes de femelles. Il semble donc que la présence des ovaires et des ovules juste avant la « mue intermédiaire » ne suffit pas à déterminer le développement des oostégites à la « mue parturiale » suivante. Il faut supposer, par exemple, que le rôle hormonal hypothétique des ovaires est conditionné par des facteurs extérieurs à l'ovaire, peut-être par les organes sécréteurs pseudo-frontaux. On voit donc que les corrélations entre l'ovaire et les caractères sexuels externes sont beaucoup plus complexes que ne le laissent penser les travaux de V. Haemmerli-Boveri.

BIOLOGIE. — *Sur l'existence de deux populations de* Carcinus maenas *Pennant et sur les caractères morphologiques qui les distinguent.* Note de Mlle **Noëlle Demeusy** et **M. André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Il est bien connu que de nombreux Brachyoures Cyclométopes [1] comme *Portunus corrugatus* et *Pilumnus hirtellus* présentent des variations importantes suivant la région qu'ils habitent. Généralement, les formes méditerranéennes se distinguent des formes atlantiques par une taille plus faible, et par une ornementation plus poussée. L'un de nous, étudiant *Carcinus maenas* à Sète avait constaté en 1942 et en 1944 une grande différence d'aspect entre les spécimens de Sète et ceux de la Manche. Un examen plus poussé des deux populations de *Carcinus maenas* nous montre qu'elles se distinguent par toute une série de caractères morphologiques.

1. Céphalothorax. — *a. Forme.* — A taille égale le Crabe de Méditerranée paraît moins large et plus bombé. Nous avons mesuré l'épaisseur du céphalothorax et reporté sur un graphique les valeurs obtenues en fonction de la longueur du céphalothorax des animaux et constaté que les courbes ne se superposent pas, les animaux de Sète étant plus épais. Les régions cardiaques, hépatiques et respiratoires sont séparées par des sillons plus profonds et la carapace dorsale est plus rugueuse, hérissée d'aspérités. La carapace des Crabes de la Manche est lisse et unie.

Chez le Crabe de la Méditerranée les dents céphalothoraciques sont pointues

(1) E. L. Bouvier, *Faune de France*, 37, (*Décapodes marcheurs*), 1940.

et accusées, la dent latéro-postérieure, principalement, est ouverte obliquement, alors qu'à Roscoff ou à Luc les dents sont régulièrement infléchies vers l'avant.

b. Ornementation. — Adulte, le Crabe de Sète est vert foncé et les stades jeunes présentent des taches blanches qui disparaissent rapidement au cours de la croissance. Les jeunes Crabes de la Manche sont extrêmement riches en tons variés qu'ils conservent jusqu'à la puberté pour prendre une teinte bleu violacé ou verte.

La pilosité est très accentuée chez le Crabe de Sète. En particulier, la région frontale porte un grand nombre de soies que l'on peut classer en trois catégories d'après leur taille. Généralement glabres, les trois dents frontales du Crabe de la Manche sont simplement finement festonnées.

2. Appendices. — *a. Antennules.* — Les articles des antennules sont, comme ceux de tous les appendices, plus longs et un peu plus étroits chez le Crabe de Sète. Le fouet interne présente généralement trois articles, plus l'article terminal, alors qu'il en compte quatre ou cinq chez le Crabe de la Manche.

b. Antennes. — Les antennes des Crabes de la Méditerranée sont plus longues et comptent un plus grand nombre d'articles; la face dorsale de l'article basilaire porte des dents sur le bord latéral externe alors qu'à Luc le bord est glabre. Inversement, la face ventrale du bord latéral externe, glabre à Sète, est épineuse à Roscoff.

c. Pinces. — Le dactylopodite présente à Sète des crêtes en relief accentuées; le propodite des crêtes, des granules et des soies. Le carpopodite surtout présente des différences frappantes : sa pilosité est importante alors que celui du Crabe de la Manche est uni et lisse. Il n'existe pas de différence sensible pour les autres appendices thoraciques ou abdominaux.

3. Abdomen. — A taille égale, une jeune femelle de Méditerranée possède un abdomen plus élargi que celui d'une femelle de la Manche. Dans une Note ultérieure, nous montrerons que les deux populations se distinguent par leur mue de puberté. Bien des espèces ont été séparées pour des différences bien plus faibles que celles que nous venons de décrire. Cependant, nous considérons que nous n'avons affaire qu'à deux variétés ou sous-espèces de *Carcinus mænas*. Nous avons vérifié que ces deux variétés sont interfécondes : les femelles de la Manche croisées avec les mâles de la Méditerranée ont pondu, et les œufs sont éclos. Vu les difficultés d'élevage, nous n'avons pas suivi le développement des larves.

Nous nous sommes demandé si les différences morphologiques qui distinguent ces deux populations ne tiennent pas à des conditions de vie distinctes : température et salinité. On sait en particulier que les époques de reproduction ne sont pas du tout les mêmes pour cette espèce dans la Manche et dans la Méditerranée. Nous avons constaté que les Crabes de Luc élevés à

Sète dès leurs premiers stades avaient conservé tous les caractères de la population de la Manche.

Comment ces deux variétés sont-elles apparues ? On sait que *Carcinus mænas* est une espèce cosmopolite ([2]) : on le trouve du Cap Nord à la Méditerranée, dans la Mer Rouge, la Mer Noire, en Afrique, aux États-Unis et dans le Pacifique. C'est donc un représentant de la faune circumtropicale et l'on peut le considérer comme un survivant de la faune de la Thétys. Cette mer, qui existait depuis le Cambrien, s'est disloquée au Miocène et sa faune s'est partagée en quatre faunes séparées qui, chacune dans leur domaine, ont évolué dans une direction particulière. En ce qui concerne les deux variétés atlantique et méditerranéenne du Crabe *Carcinus mænas*, nous pouvons supposer qu'elles dérivent d'une forme unique et que, depuis la séparation de la Manche et de la Méditerranée, elles ont vécu dans des domaines caractérisés par des conditions de vie de plus en plus distinctes et ont évolué vers deux formes nettemen- séparées. Ces deux formes peuvent être comparées aux « espèces jumelles » que l'on rencontre chaque fois qu'un domaine s'est séparé en deux, par exemple à celles qui peuplent les deux rivages atlantique et pacifique de l'isthme de Panama. Il faut ajouter que *Carcinus mænas* est particulièrement abondant en Méditerranée dans les eaux légèrement saumâtres, c'est-à-dire dans les canaux et les étangs et qu'on ne le rencontre que rarement dans la mer. Les populations de *Carcinus mænas* en Méditerranée sont donc nettement séparées les unes des autres et il serait intéressant de rechercher si elles ne présentent pas de différences morphologiques comparables à celles qui distinguent les populations méditerranéenne et atlantique.

BIOLOGIE. — *Nature des pigments caroténoïdes de* Carcinus maenas *Pennant.* Note de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Louis Fage.

L'étude que nous avons entreprise sur le métabolisme des caroténoïdes du *Carcinus maenas* Pennant, nécessitait d'abord la connaissance de la nature de ces pigments. Lönnberg ([1]) signale uniquement chez le Crabe l'existence de « carotène », sans plus de précision. Karrer et Jucker ([2]), dans la liste des pigments des Crustacés, ne donnent pas d'autres indications. Nous nous sommes donc fixé comme but une caractérisation plus précise de ceux-ci.

L'extraction des pigments a été effectuée sur les animaux ou les organes séparés, selon la méthode courante ([3]) par l'acétone, puis l'éther de pétrole. La séparation des divers caro-

---

([2]) E. L. Bouvier, *Faune de France*, 37 (*Décapodes marcheurs*), 1940; Sven Ekman, *Tiergeographie des Meeres*, 1935.

([1]) *Arkiv. Zool.*, 22 A, n° 14, 1931, p. 1.

([2]) *Carotenoïds* (Traduit et révisé par E. Brande), *Els. Publ. Comp.*, 1950.

([3]) R. Grangaud, *Act. Biochim.*, n° 15, 1951, p. 18.

ténoïdes peut être réalisée par partage entre différents solvants : éther de pétrole, qui forme l'épiphase, et le méthanol à 90°, qui forme l'hypophase, et par chromatographie suivant la méthode de Servigne (4), sur colonne d'alumine hydratée à 50 °/00. Les solutions sont examinées au spectrophotomètre de Beckman.

La chromatographie d'un extrait des pigments d'un animal entier, en éther de pétrole, donne le chromatogramme suivant : *a*, zone jaune qui traverse rapidement la colonne sans être adsorbée; puis, restant fixées sur l'alumine : *b*, zone jaune légèrement orange; *c*, zone orange; *d*, zone rouge violacée; *e*, zone violette.

En plus de son comportement chromatographique, le pigment *a* présente les caractéristiques suivantes : il est complètement épiphasique; le spectre d'absorption dans l'hexane montre une courbe à trois maxima : 477, 450, 425 mμ. Ces propriétés sont celles du β-carotène.

Les pigments restant sur la colonne sont élués par une solution d'éther de pétrole + 1 % de méthanol. Les zones *b*, *c*, *d*, descendent alors lentement, mais restent soudées l'une à l'autre. Il est malaisé de les extraire séparément et seul le milieu de chaque zone sera recueilli pour la caractérisation.

L'étude du pigment *b* ne nous a pas permis de préciser la nature de ce corps, qui, selon les organes, est susceptible de présenter certaines variations dans ses réactions. Dans le cas le plus général, il se présente comme un pigment épiphasique, devenant hypophasique après saponification; il est donc estérifié à l'état naturel. Sa courbe d'absorption dans l'hexane comporte trois maxima au voisinage de ceux de l'α-carotène : 475, 445, 420 mμ.

Cette courbe et les caractères chromatographiques ne subissent pas de variations estimables après la saponification. Ces propriétés sont celles de la xanthophylle ($C_{40}H_{56}O_2$), dans le sens restreint du terme employé par Karrer (2).

Le pigment *c*, orange sur la colonne, à solution épiphasique, possède un spectre d'absorption à large bande et maximum unique vers 455 mμ dans l'hexane. Dans les mêmes conditions, le pigment *d*, qui est rouge violacé sur l'alumine, est hypophasique avec une courbe ayant même forme et maximum unique mais vers 473 mμ dans l'hexane, et 490 mμ dans la pyridine.

Le plus souvent d'ailleurs, pour la carapace par exemple, on ne peut isoler directement qu'une seule solution d'un chromatogramme complexe à bandes hétérogènes roses et violettes, impossibles à séparer. Cette solution qui est hypophasique, montre une courbe à deux maxima situés vers 455 et 473 mμ dans l'hexane. On voit, d'après les caractères chromatographiques et la position des maxima sur les courbes, qu'il faut considérer ce dernier cas

---

(4) M. SERVIGNE, P. GUÉRIN DE MONTGAREUIL et M. PINTA, *Fractionnement chromatographique et dosage de la vitamine* A, (*Publ. C.N.R.S.*, 1951.)

comme un mélange des deux pigments *c* et *d*, qui doivent être de constitution voisine.

En outre, la saponification pendant 4 h par une solution de méthanol potassique à 15 %, de ces trois sortes de solutions, nous conduit à un résultat identique : l'astacine, identifiable facilement par ses propriétés.

Or, on sait ([5]) que c'est l'astaxanthine qui, par autoxydation en milieu alcalin et en présence d'air, se transforme en astacine. On est donc en présence soit d'esters d'astaxanthine, qui est normalement hypophasique et montre une courbe à maximum unique vers 470 mμ dans l'hexane et 490 mμ dans la pyridine, soit de substances très voisines, puisque en plus des courbes d'allure similaire et des caractères chromatographiques identiques, le phénomène d'oxydation produit le même effet.

R. Grangaud, C. Chechan et Mlle R. Massonet ([6]) ont montré l'existence de cas semblables pour les pigments caroténoïdes de l'hépatopancréas de la Crevette *Aristeomorpha foliacea*, et en ont proposé différentes explications. Nous verrons plus tard à analyser ces mêmes faits.

Enfin, le pigment *e* qui ne peut être élué que par le méthanol potassique à 5 %, présente toutes les réactions de l'astacine. Il n'est pas possible de préciser pour le moment si celle-ci existe à l'état naturel dans l'animal, ou se forme seulement au cours de l'extraction, par autoxydation de l'astaxanthine. Nous pensons pourtant, comme de nombreux auteurs, que la deuxième hypothèse est plus vraisemblable.

En résumé, nous avons trouvé comme pigments caroténoïdes chez *Carcinus mænas*, du β-carotène en quantité appréciable, un pigment ne se présentant pas toujours avec le même aspect, mais qui pourrait être la xanthophylle, des esters d'astaxanthine ou des pigments de constitution voisine, enfin de l'astacine qui ne se forme peut-être qu'au moment de l'extraction.

BIOLOGIE. — *Sur l'adaptation morphologique et myologique des Poissons à nage rapide.* Note (*) de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Quand, au cours de l'évolution de la classe des Poissons, les premiers Squales se dégagèrent de la vie littorale et côtière pour gagner la haute mer, ils perdirent la lourdeur des espèces ancestrales pour prendre cette forme de fuseau qu'impliquent les nécessités de la vie pélagique. Plus tard, les Holostéens et les Malacoptérygiens réalisèrent un type plus affiné qui

---

([5]) R. Kuhn et N. A. Sorensen, *Ber.*, 71, 1938, p. 1879.

([6]) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1025.

(*) Séance du 2 mars 1953.

correspond à celui des Clupes actuels : leur corps fuselé marque une légère compression latérale avec un maître-couple fortement rejeté vers l'arrière; l'eau glisse sur les flancs du poisson qui se déplace aisément par de faibles mouvements de nageoires. Mais la majorité des Squales, les Clupes, beau-

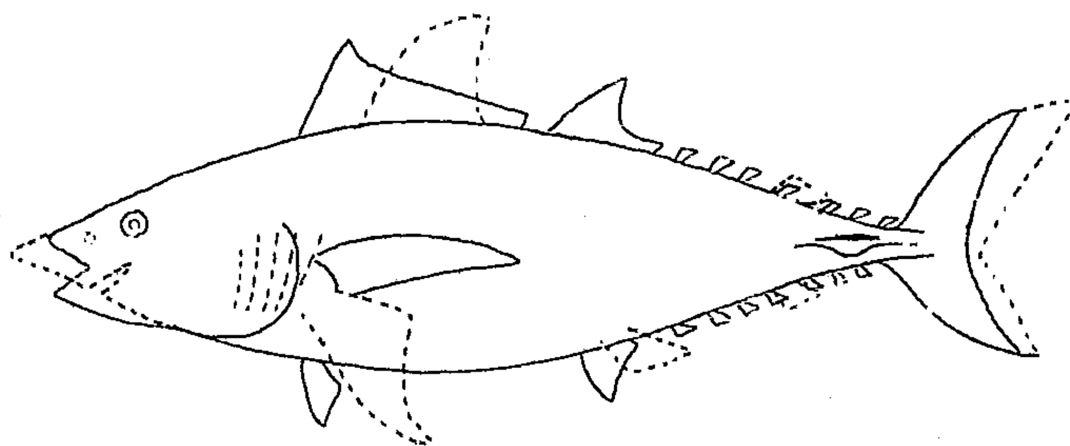


Fig. 1. — Profils superposés de Lamna et de Thon.
En pointillé : profil de Lamna; *en trait plein :* profil du Thon.

coup d'autres Téléostéens restent des nageurs lents. Les contractions que peuvent fournir les myotomes des grands muscles latéraux sont faibles, car l'extension des cônes musculaires est restreinte et ne s'étend pas à plus de quatre ou cinq vertèbres; cette fragmentation de l'effort fournit

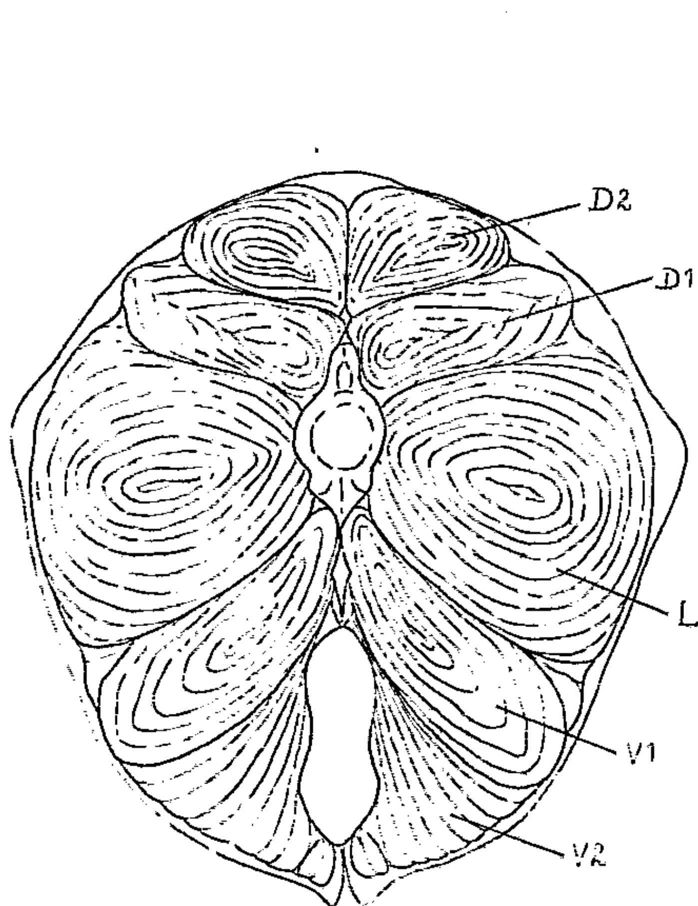


Fig. 2.

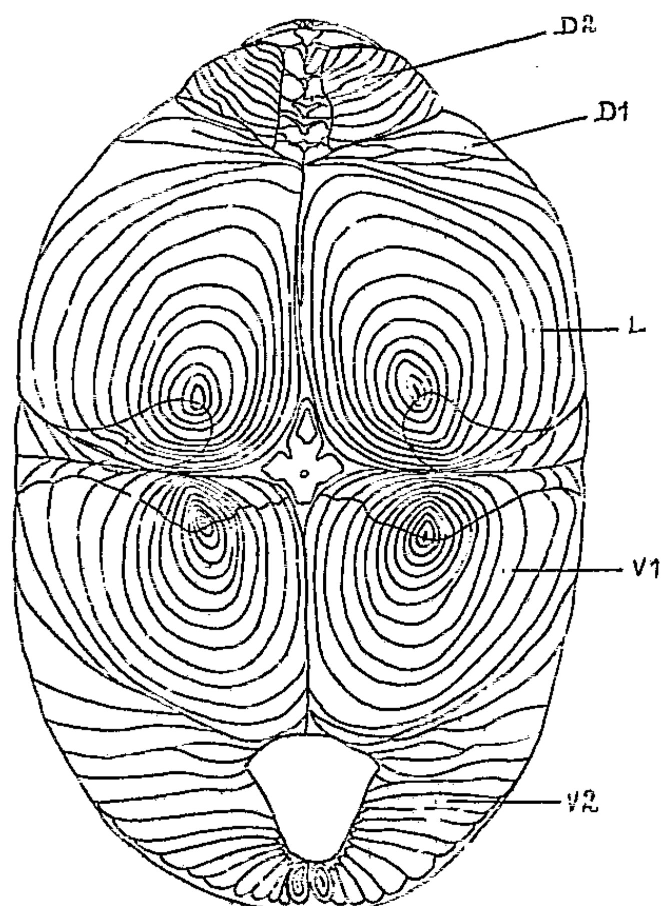


Fig. 3.

Fig. 2. — Section transversale de *Lamna cornubica*.
Fig. 3. — Section transversale de *Thunnus thynnus*.

une ondulation progressive de l'ensemble des muscles qui ne peut engendrer qu'une vitesse très limitée. Les cônes ne comportent guère en avant (faisceaux D_2 et L) comme en arrière (faisceaux D_1 et V_1) que l'emboîtement de trois à cinq éléments myomériques.

Pour des besoins de nourriture ou de reproduction dans des parages éloignés, deux familles de Poissons fort différentes, appartenant l'une aux Plagiostomes, les Lamnidés, l'autre aux Téléostéens, les Thonidés, se sont transformées en nageurs rapides et les modifications morphologiques et myologiques qui ont permis cette adaptation présentent de tels caractères de convergence que l'on peut en déduire les principes fondamentaux de cette évolution vers la vitesse.

La forme passe de celle du fuseau à celle de la torpille : la compression latérale des nageurs lents disparaît; le corps devient ovoïde avec une section arrondie et sa longueur se raccourcit; un renforcement de la partie antérieure détermine l'avance du maître-couple, mais quoique plus puissante, la tête reste en continuité de lignes avec le corps. Les deux nageoires dorsales des Thons et la première dorsale du Lamna se localisent dans la partie centrale du corps et ne laissent en arrière que des pinnules isolées ou une seconde dorsale très réduite qui facilitent l'écoulement des courants d'eau formés sur les flancs. Le pédoncule caudal s'amincit à l'extrême, mais se renforce latéralement par une double carène. La queue constitue un solide gouvernail dont les lobes sont égaux chez les Thons et tendent à s'égaliser chez le Lamna dont l'hétérocercie devient à peine visible. Si l'on superpose les profils d'un Thon et d'un Lamna, on constate que les lignes générales du corps coïncident absolument et que, seules, diffèrent légèrement la forme des nageoires et la longueur du museau.

Ces convergences morphologiques, qui sont d'autant plus remarquables que les Lamnidés et les Thonidés n'ont aucun lien de parenté phylogénique et appartiennent à deux ordres très différents, se retrouvent dans la structure des grands muscles latéraux.

Les cônes formés par les myotomes emboîtés comportent un grand nombre d'éléments myomériques qui atteint 9 ou 11 chez Lamna et varie de 11 à 19 suivant les espèces de Thonidés. Ces cônes ont une énorme extension et ceux du faisceau latéral dirigés en avant s'appuient de ce fait sur un nombre considérable de vertèbres. Il en résulte un raidissement général du corps et une unité de l'effort musculaire, facteurs essentiels de la force de progression nécessaire à la nage très rapide. Chez les Thons, l'union de ce grand nombre de myotomes emboîtés détermine la formation d'extrémités tendineuses, qui évoque une tendance vers la constitution de muscles longs comparables à ceux des Vertébrés supérieurs. La rapidité obtenue grâce à cette structure musculaire spéciale permet aux Lamnidés de poursuivre les harengs et les maquereaux, alors que tous les autres Squales ne peuvent lutter de vitesse avec ces poissons. Les Thons figurent parmi les meilleurs nageurs de la mer et peuvent atteindre 20 milles à l'heure; ils ne sont surpassés que par les Espadons et les Cétacés.

Ainsi, l'adaptation à la nage rapide, telle qu'elle a été réalisée chez les Lamnidés et les Thonidés comporte deux principes essentiels :

1° Du point de vue morphologique, *l'accroissement de vitesse nécessite une évolution de la forme du corps vers celle d'une torpille*, avec appui de la caudale comme gouvernail de direction;

2° Du point de vue myologique, *la vitesse est proportionnelle au nombre de myotomes emboîtés dans les cônes des grands muscles latéraux.*

BIOLOGIE. — *Sur la différenciation d'ovocytes dans les testicules des « neutres » d'*Anacanthotermes ochraceus. Note (*) de M[lle] **Germaine Clément**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons entrepris une étude comparée des gonades chez les différentes castes du Termite saharien *Anacanthotermes ochraceus.* Cette étude a mis en évidence des phénomènes très particuliers chez les ouvriers et les soldats.

Par comparaison, nous étudierons d'abord sommairement l'appareil génital des jeunes nymphes.

Chez les nymphes, le sexe est reconnaissable très tôt; en effet, chez la femelle le 7[e] sternite recouvre presque complètement le 8[e]. Chez le mâle, au contraire, les 7[e] et 8[e] sternites sont également développés.

La gonade mâle occupe une position très postérieure, dans le 8[e] segment un peu au-dessous du niveau du stigmate.

Le testicule, même chez des nymphes très jeunes, présente un aspect compact avec des lobes testiculaires individualisés. Il en part un canal déférent bien formé et de diamètre sensiblement constant sur toute sa longueur (largeur du canal dépassant 10 μ chez les plus jeunes nymphes).

Les ébauches des vésicules séminales et des glandes annexes sont toujours bien nettes à la base du 9[e] sternite.

La position de la gonade femelle est très différente; l'ovaire ne dépasse pas, en arrière, le 7[e] segment et s'étend en avant jusqu'au 3[e]. Il est formé d'un rachis ventral devenant médian vers l'avant, sur lequel les ovarioles s'insèrent en épi. Celles-ci sont très nombreuses et d'autant plus développées que l'on se rapproche davantage de l'extrémité postérieure. Les ébauches de la spermathèque et des glandes collétériales sont déjà bien visibles.

Chez les nymphes, mâles et femelles sont en proportions sensiblement égales.

Chez les ouvriers et les soldats, nous n'avons jamais rencontré d'individus présentant extérieurement la structure femelle des derniers segments abdominaux.

(*) Séance du 2 mars 1953.

Nous avons examiné 70 ouvriers et 8 soldats appartenant à deux colonies différentes. A la dissection, tous ont présenté un appareil génital mâle. Nous nous réservons d'approfondir ce point ultérieurement.

Le testicule, comme chez les nymphes, est situé dans le 8e sternite. Son diamètre est sensiblement égal à celui des nymphes, mais il compte beaucoup moins de lobules, car ceux-ci sont très séparés, ce qui donne à la glande un aspect digité. Le canal déférent, assez bien développé près de la gonade, devient rapidement filiforme et très difficile à mettre en évidence.

On ne distingue, en général, aucune ébauche de vésicules séminales.

Chez certains individus, la gonade subit une évolution particulière. On observe, au sein des testicules, des ovocytes typiques dont le diamètre peut atteindre 35 μ, alors que le diamètre des spermatogonies ne dépasse pas 8 μ. Ceci est l'aboutissement d'une évolution dont on peut suivre les étapes.

A l'intérieur d'un cyste, une cellule située au centre augmente de volume; le diamètre de son noyau s'accroît tandis que le cytoplasme devient peu à peu fortement basophile. Les autres cellules du cyste se disposent autour et s'aplatissent au fur et à mesure de la croissance de la cellule centrale. Au maximum de son développement, celle-ci a envahi tout le cyste, on ne voit plus autour d'elle qu'une mince membrane avec quelques noyaux, reste des autres spermatogonies.

Un nombre variable de cystes subissent cette évolution, il s'agit presque toujours des cystes les plus postérieurs. Le reste du testicule garde la structure d'une gonade mâle, le canal déférent est du même type que chez les ouvriers normaux; on aboutit donc à un ovotestis.

Chez *Anacanthotermes ochraceus*, les ouvriers correspondent probablement à des insectes allant du 3e au 10e stade; d'après nos premières recherches, les intersexués sont très fréquents chez les individus du 8e stade, mais nous en avons trouvé quelques-uns dans les 6e, 7e et 9e stades.

Nous ne pouvons pas nous prononcer actuellement sur la signification de ce phénomène, de nouvelles recherches sont nécessaires pour l'élucider.

BIOLOGIE. — *Observations sur la biologie de la Fourmi* Ponera eduardi *Forel. La descendance des ouvrières fécondées par des mâles ergatoïdes.* Note de M. **Georges Le Masne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai montré [1] que les mâles aptères, ergatomorphes, de la Fourmi

---

(1) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2009. J'ai décrit, d'autre part, la forme particulière que revêtent chez cette espèce les échanges alimentaires entre adultes (*Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1549) et les soins donnés au couvain (*Rapport au Colloque de U. I. E. I. S., Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 14, 1952).

Ponera eduardi Forel s'accouplent avec des ouvrières immatures, parfois encore enfermées dans leur cocon, et que les œufs pondus ensuite par ces ouvrières fournissent des larves normales. Très sensibles aux variations d'humidité, les larves obtenues alors furent détruites par un accident d'élevage. Je puis aujourd'hui indiquer quelle est la descendance des ouvrières fécondes et des mâles aptères.

Je n'examinerai pas ici quelle est la nature de ces ouvrières fécondables, ni si elles représentent des individus différents, constituant une catégorie particulière. En fait, il se peut qu'elles correspondent aux individus décrits par Forel (²) chez *Ponera eduardi* comme *ouvrières major* ou bien par Emery (³) chez *Ponera coarctata* comme *femelles aptères* ou *femelles ergatoïdes* : dans les deux espèces, ces individus sont caractérisés par leurs yeux plus grands, leur écaille « plus élevée » que chez l'ouvrière *minor*, parfois aussi par un thorax « plus développé ».

Dans les sociétés de *Ponera eduardi* que j'ai étudiées, de tels individus existent bien; ils sont à vrai dire fort peu différents des autres, et constituent morphologiquement de véritables ouvrières. S'agit-il là des *ouvrières pondeuses?* La question est d'importance, et sera reprise ultérieurement.

Dans des sociétés de *Ponera eduardi* formées seulement d'ouvrières, dont certaines ont été fécondées par des mâles aptères, ergatoïdes, on voit apparaître des œufs en grand nombre. Il en est de même si le groupe est formé d'individus nés en élevage : ce qui élimine l'intervention possible de mâles normaux, ailés. Les larves nées de ces œufs sont soignées et nourries par les ouvrières, puis confectionnent normalement leur cocon. De ces cocons naissent d'abord *des ouvrières* absolument normales, et cela pendant une période assez longue. Des *mâles ergatomorphes* apparaissent ensuite, souvent avant le mois de septembre, date à laquelle on les trouve dans la nature (température quasi-constante et alimentation abondante de la société sont responsables de cette apparition précoce). Ces mâles aptères sont parfaitement capables de s'accoupler avec des ouvrières immatures, écloses peu après eux. A leur tour, ces ouvrières peuvent pondre. *Je n'ai jusqu'ici jamais obtenu ni mâles ni femelles ailés dans la descendance des ouvrières et des mâles aptères.*

Ces observations se réfèrent à des sociétés de *Ponera eduardi* dans lesquelles a été constatée durant l'été ou l'automne la présence de mâles ergatoïdes (récoltés avec les ouvrières, ou bien nés en élevage). Mais on peut obtenir le même résultat avec certains groupes d'ouvrières recueillis au printemps (bien après la disparition des mâles, qui ne vivent que quelques semaines) : ces ouvrières se montrent également fécondes; comme les premières, elles ont sans doute été fécondées par des mâles ergatoïdes à l'au-

(²) *Bull. Sc. Vaud. Sc. Nat.*, 30, 1894, p. 1-45.
(³) *Mem. Acad. Sc. Ist. Bologna*, 5, 1895, p. 291-307.

tomne précédent. Ce fait montre qu'il n'y a dans la fécondation et la fécondité des ouvrières nulle anomalie due aux conditions d'élevage. La ponte peut d'ailleurs commencer dès les premiers jours de l'élevage.

Il existe donc chez cette Fourmi *un cycle de reproduction où n'interviennent que des ouvrières et des mâles ergatoïdes*, sans femelles vraies, ni mâles ailés. Ce cycle semble pouvoir se poursuivre; je l'ai suivi durant deux générations, dans plusieurs sociétés. Des sexués ailés peuvent-ils apparaître dans de telles sociétés, et sous l'action de quels facteurs ? Ou bien mâles ailés (fécondant sans doute des femelles ailées) et mâles aptères (fécondant des ouvrières) naissent-ils dans des sociétés distinctes, complètement séparées ? Appartiennent-ils, au sein de la même espèce, à des lignées, voire à des races distinctes ? Ces questions restent pour le moment sans réponse sûre. Aux environs de Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales), je ne trouve que très rarement des sexués ailés, et jusqu'ici toujours dans des sociétés distinctes de celles qui fournissent des mâles aptères. Sociétés à mâles aptères et sociétés à sexués ailés sont souvent très éloignées les unes des autres (comme je l'indiquais en 1948), mais peuvent aussi se trouver fort voisines.

Il importe de situer brièvement ces faits dans le cadre de la biologie des *Formicoidea*. Les ouvrières de bien des Fourmis se montrent *capables de pondre*, soit en l'absence de la reine, soit même en sa présence ([4]). Lorsque ces œufs se développent sans fécondation, ils ne donnent le plus souvent que des mâles; parfois il y aurait parthénogénèse thélytoque ou deutérotoque (*Cf.* Bhattacharya, Haskins et Enzmann, Ledoux). D'autre part, il est possible que les ouvrières de beaucoup de Fourmis soient *fécondables* : divers auteurs, en effet, ont vu des mâles ailés s'accoupler (ou tenter de s'accoupler) avec elles ([5]); mais la descendance de ces ouvrières n'a jusqu'ici jamais été suivie. *Ponera eduardi* est donc la seule Fourmi qui ait montré *à la fois* : la fécondation des ouvrières, la ponte d'œufs viables par ces individus, et le développement de ces œufs en ouvrières et mâles, capables d'assurer la pérennité de l'espèce, sans intervention de sexués ailés. Même s'ils se produisent de manière plus régulière chez *Ponera eduardi* (en raison de l'aptérisme des mâles), je pense que de tels faits doivent se retrouver chez d'autres Fourmis, et en particulier chez d'autres espèces de *Poneridæ*.

([4]) J'ai souvent vu des ouvrières pondre *en présence de la reine* chez des *Myrmica* et des *Leptothorax* (cf. *Coll. int. du C. N. R. S.*, 34, 1950, 1952, p. 138).

([5]) J'ai été témoin de ce fait *dans la nature*, chez des *Myrmica*.

BIOLOGIE. — *Organe de Ribaga et fécondation hémocœlienne chez les* Xylocoris *du groupe* galactinus [Hemipt. Anthocoridæ]. Note de M. **Jacques Carayon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Situé chez ces espèces dans une région très antérieure de l'abdomen, l'organe de Ribaga comporte, sous une poche tégumentaire volumineuse, deux lobes différenciés; l'un reçoit le sperme, l'autre conduit, puis libère dans l'hémocœle par son extrémité postérieure les spermatozoïdes, qui émigrent ensuite vers les organes génitaux.

Chez divers Hémiptères *Anthocoridæ*, appartenant notamment au genre *Xylocoris*, la copulation est *tégumentaire*, en ce sens que le pénis du mâle est introduit, non dans les voies génitales, mais dans une poche située sur l'abdomen de la femelle. A cette poche ectodermique est accolée une masse interne de cellules mésodermiques baignant dans l'hémocœle; l'ensemble, dépourvu de toute connection avec l'appareil génital, est analogue à l'organe de Ribaga des *Cimicidæ*.

Les différentes espèces de *Xylocoris*, où une telle formation a été jusqu'ici observée, se répartissent en deux groupes. Dans l'un [*X. cursitans* (Fall.), *X. obliquus* (Costa), *X. formicetorum* (Boh.)] la poche copulatrice tégumentaire, minuscule, est située sur le bord droit de l'abdomen entre les tergites VII et VIII (¹).

L'autre groupe, qui fait l'objet de la présente Note, comprend *X. galactinus* (Fieb.) et des espèces voisines telles que *X. afer* (Reuter), d'Afrique tropicale. La poche tégumentaire de l'organe de Ribaga y est grande et contournée ou spiralée; elle se trouve également du côté droit de l'abdomen, mais entre les tergites II et III. Cette situation très antérieure entraîne une posture d'accouplement singulière (*fig.* 1).

Les faits suivants relatifs à *X. galactinus* sont très voisins chez *X. afer*.

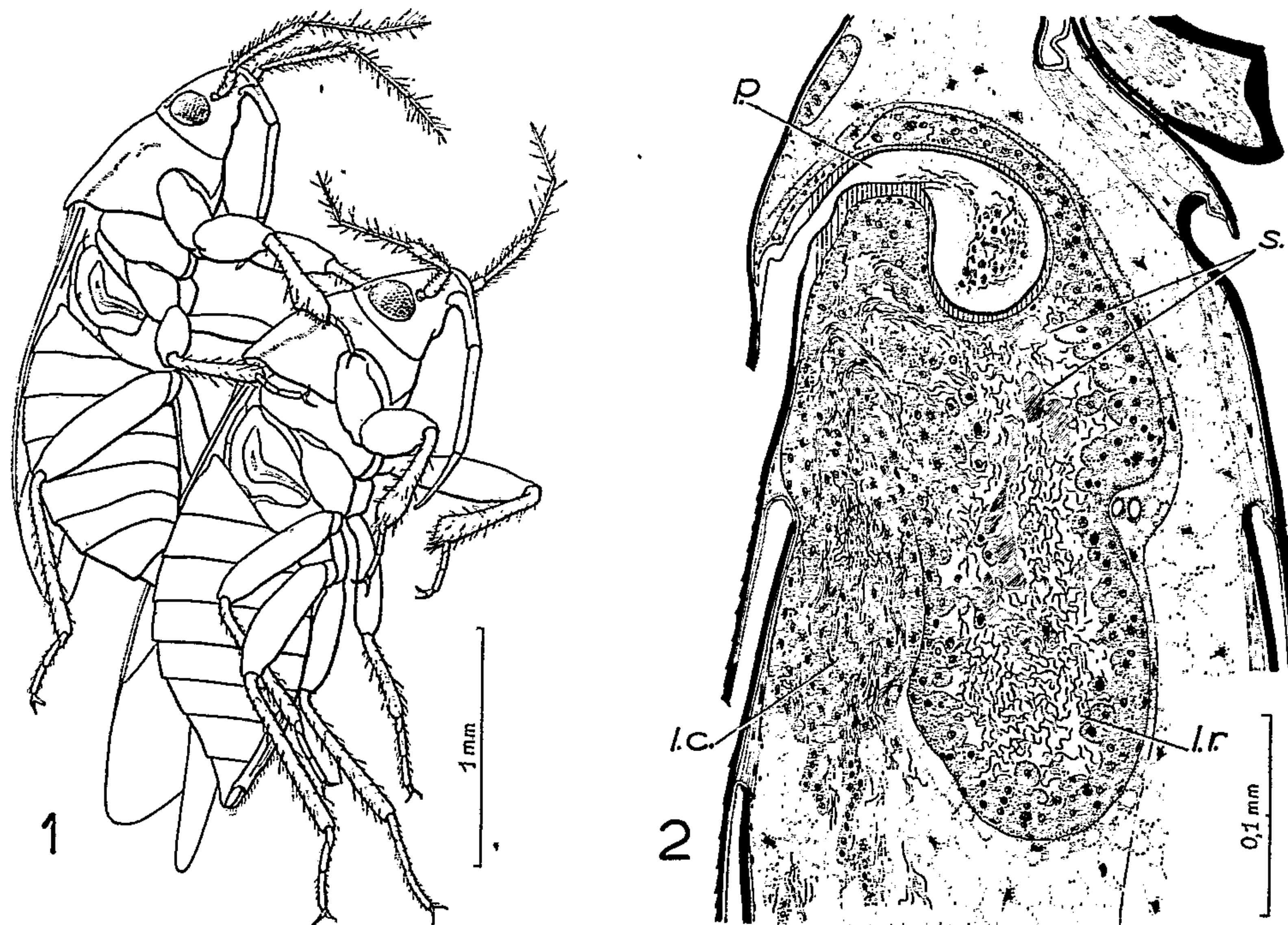
Pendant la copulation, dont la durée varie de 1 à 20 mn, le mâle introduit son long paramère recourbé dans la poche tégumentaire; il en perfore le fond occupé par une épaisse couche de chitine molle, et le pénis, glissant dans une gouttière le long du paramère va injecter le sperme dans la masse mésodermique sous-jacente. Cette dernière est composée de deux lobes, que j'appelle *lobe récepteur* et *lobe conducteur* (*fig.* 2).

Le premier coiffe la poche tégumentaire; il est fait de cellules vacuolées, riches en inclusions, et groupées avec une plus grande densité à la périphérie qu'au centre, où existe un vaste espace lacunaire; l'ensemble, nettement limité par des cellules aplaties, est enveloppé dans une nappe d'adipocytes.

Dorsal par rapport au précédent, et largement réuni à lui par la base, le lobe conducteur a une structure plus compacte; sa partie postérieure mal

(¹) *Cf.* J. Carayon, *Bull. Muséum*, Paris, 2ᵉ série, 24, 1952, p. 89 à 97.

limitée se prolonge fort loin dans l'abdomen par des cellules en files irrégulières. L'aspect histologique de ces deux lobes se modifie beaucoup après l'insémination, notamment par l'accroissement considérable des vacuoles dans les cellules du lobe récepteur.



Xylocoris galactinus. — 1, accouplement; 2, coupe sagittale dans la région antérieure de l'abdomen chez une ♀ fixée une heure après l'accouplement; *p*, poche tégumentaire; *lr* et *lc*, lobes récepteur et conducteur des spermatozoïdes; *s*, sperme avec flaques de la sécrétion mésadénique du ♂.

C'est dans ce dernier que le sperme est injecté en abondance au moment de la copulation. Environ 15 mn plus tard, les spermatozoïdes envahissent par la base le lobe conducteur, le traversent, et 1 h après s'en échappent en formant des ruisseaux dans l'hémocœle; pendant cette phase de spermathémie, qui persiste plusieurs heures, ils sont fortement attirés vers deux sacs oblongs, accolés à la base des oviductes. Ces sacs ou *réservoirs spermatiques* présentent entre leurs cellules pariétales des lacunes temporaires, qui permettent l'entrée des spermatozoïdes, puis semblent se refermer derrière eux. Les spermatozoïdes s'accumulent en très grand nombre dans ces réservoirs; plus tard, ils les quittent petit à petit, et en traversant un massif cellulaire basal, ils arrivent dans la partie postérieure attenante des oviductes; c'est en cheminant dans la paroi de ces derniers qu'ils gagnent les ovarioles, bien avant la période de maturation précédant la ponte.

Comme chez tous les *Anthocoridæ*, la pénétration des spermatozoïdes dans les ovocytes s'accomplit précocement au niveau du vitellarium, et les œufs commencent à se développer au moins jusqu'à la blastocinèse avant d'être pondus.

Plus encore qu'à ses grandes dimensions et à sa situation remarquablement antérieure, l'organe de Ribaga des *Xylocoris* du groupe *galactinus* doit son intérêt à la différenciation de ses deux lobes, l'un récepteur et l'autre conducteur des spermatozoïdes.

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Nouveaux essais de stérilisation totale des gonades de* Rana temporaria *par action des rayons ultraviolets sur le pôle inférieur de l'œuf fécondé.* Note de (*) M[lle] **Régine Aubry**, présentée par M. Robert Courrier.

Appliqués au pôle inférieur de l'œuf fécondé de la Grenouille rousse, les rayons ultraviolets entraînent dans le nombre des cellules germinales des gonades larvaires un déficit tellement massif, qu'il ne laisse aucun doute sur le rôle du cytoplasme polaire comme *déterminant germinal* (Bounoure, 1937, 1939). J'ai repris cette expérience dans l'espoir d'établir une méthode qui permettrait d'obtenir avec certitude une *stérilisation totale ab ovo*, ouvrant d'intéressantes possibilités pour d'autres études. J'ai fait deux séries d'expériences, en utilisant une lampe Gallois, type S-500, sans écran, dont l'activité, pour les œufs placés à 20 cm du foyer, est d'environ 800 finsens par minute; l'irradiation, dirigée de bas en haut sur le pôle inférieur des œufs, durait 1 mn, 1 mn 30 s ou 2 mn suivant les lots.

Dans le premier type d'expériences, les œufs étaient irradiés simplement à travers la paroi du récipient de quartz où ils sont placés sous une faible couche d'eau; cette méthode n'a donné jusqu'ici qu'un faible pourcentage, toujours aléatoire, de stérilisations totales (Bounoure, 1950).

Dans le deuxième type d'expériences, j'ai cherché à déprimer les deux pôles de l'œuf à l'aide d'une légère pression, pour que le pôle inférieur touche le fond du récipient de quartz par une calotte plane assez étendue, et non par un simple point de tangence; on pouvait supposer, en effet, que le coin d'eau qui tout autour de ce point se glisse sous le pôle non déprimé de l'œuf, protège dans une certaine mesure le déterminant polaire à l'égard des rayons ultraviolets : suivant ce nouveau procédé, les œufs, au nombre de 20, étaient placés sur le fond de quartz à l'intérieur d'une cellule de verre cylindrique de 20 mm de diamètre, et recouverts d'une fine lamelle de verre circulaire, effleurant à la surface de l'eau et surchargée d'un poids de 1 g (poids total de la surcharge : 1,85 g).

(*) Séance du 2 mars 1953.

Voici les résultats :

	Nombre d'œufs irradiés.	Stérilisation partielle; nombre d'animaux avec plus de 30 gonocytes.	avec 10 à 30 gonocytes.	avec 1 à 10 gonocytes.	Stérilisation totale. Nombre d'animaux.	Pourcentage.
Sans déformation du pôle inférieur....	52	4	6	26	16	31
Avec aplatissement du pôle inférieur.	45	2	7	9	27	60

Il ressort de ces nombres qu'appliquée à des œufs dont le pôle inférieur déprimé subit plus largement et plus également l'action des rayons ultraviolets, l'irradiation fournit un pourcentage nettement plus élevé de stérilisations totales que l'irradiation des œufs purement sphériques, ce qui confirme la répartition du cytoplasme germinal dans l'étendue d'une calotte polaire assez large.

Il faut signaler, en outre, qu'avec cette méthode la stérilisation, dans quelques cas, est inégalement poussée dans les deux gonades symétriques; ce fait ne peut résulter que de l'immobilisation de l'œuf comprimé dans une position légèrement oblique; parmi les animaux incomplètement stérilisés, certains m'ont donné les nombres suivants de gonocytes pour l'une et l'autre gonade : 24 + 12, 22 + 7, 25 + 5, 7 + 1, 13 + 1, 12 + 0.

En tout cas, l'amélioration technique qui consiste à soumettre à une légère compression l'œuf irradié ne fournit pas encore un moyen sûr d'obtenir des animaux strictement réduits à leur soma à partir de l'œuf. Un tel résultat ne semble plus dépendre, pour l'œuf de la Grenouille, que de l'emploi d'agents destructeurs plus puissants, tels que les rayons X.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Comparaison de souches bactériennes résistant à la streptomycine avec des souches sensibles de mêmes espèces.* Note de M. **Mirko Beljanski**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Des souches de *Staphylococcus aureus* (nos 133 et 131) et deux mutants provenant d'une souche de *Salmonella enteritidis* (var. Danysz) résistant à la streptomycine accumulent de l'acide ribonucléique beaucoup plus abondamment que les souches sensibles de mêmes espèces.

Dans des travaux antérieurs [1], nous avons constaté que des souches de *Staphylococcus aureus* (Oxford) et d'*Escherichia coli* (Bertani) résistant à la streptomycine accumulent beaucoup plus d'acide ribonucléique que les souches sensibles de mêmes espèces.

(1) M. Beljanski, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 80.

Nous nous sommes demandé si cette accumulation excédentaire d'acide ribonucléique par les bactéries streptomycino-résistantes était indissolublement liée au phénomène de la résistance. Pour cela, nous avons étudié le métabolisme des acides nucléiques chez les souches de *Staphylococcus aureus* (n°s 133 et 131) et chez deux mutants d'une souche de *Salmonella enteritidis* résistant à la streptomycine ([2]). La résistance de ces souches était de l'ordre de 3 000 μg de streptomycine par millilitre. Celle des souches normales était de l'ordre de 3 μg/ml dans un milieu d'eau peptonnée et glucosée.

Nos expériences ont été conduites dans les conditions indiquées pour nos travaux antérieurs ([1]).

Les résultats se résument ainsi :

A la fin de la phase de latence et au début de la phase exponentielle de croissance, nous constatons une accumulation d'acide ribonucléique pour toutes les souches résistantes ou sensibles, mais cette accumulation est beaucoup plus grande chez les bactéries résistantes que chez les bactéries sensibles. Elle persiste pendant un temps plus ou moins long suivant l'espèce bactérienne.

Nos résultats sont exprimés en milligrammes de ribose de l'acide nucléique par rapport aux milligrammes d'azote total au début de la phase exponentielle de croissance (tableau).

	Ribose de l'acide nucléique en mg/mg d'azote.		Excédent par rapport à la souche sensible
Espèces bactériennes.	Souche sensible.	Souche résistante.	(%
Staphylococcus aureus n° 133......	0,376	0,580	54,2
Staphylococcus aureus n° 131......	0,303	0,525	73,2
Salmonella enteritidis (mutant G)..	0,271	0,400	47,6
Salmonella enteritidis (mutant P)..	0,283	0,625	120,8

Dans les conditions de nos expériences, nous avons constaté que le taux d'acide ribonucléique est en excédent de 47,6 à 120,8 % chez les souches streptomycino-résistantes. Par contre pour les protéines, nous n'avons pas observé de différence quantitative entre les souches résistantes et les souches sensibles.

Ces faits semblent en opposition avec la théorie classique de Caspersson ([4]) et de Brachet ([3]) d'après laquelle il existerait une corrélation entre l'intensité de la synthèse protéique et l'abondance d'acide ribonucléique dans la cellule. Nous trouvons, en effet, que la très forte teneur des germes résis-

([2]) Ces deux mutants ont été isolés par J. SERVANT, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 894.

([3]) *Naturwissen*, 29, 1941, p. 33.

([4]) *Cold Spr. Harb. Symps. Quant. Biol.*, 12, 1947, p. 18.

tants en acide ribonucléique ne s'accompagne pas d'une synthèse protéique plus active.

Il est vrai que Jeener et Brachet (5) ont montré l'existence, chez les Levures, de deux fractions distinctes d'acide ribonucléique. L'une est fixée aux microgranules cellulaires et l'autre se trouve à l'état libre. Pour ces auteurs, ce serait seulement l'acide granulaire qui interviendrait dans la synthèse protéique. On peut donc se demander si, dans le cas des bactéries que nous étudions, ce n'est pas seulement une fraction ribonucléique, sans lien avec la synthèse protéique, qui se trouve augmentée chez les souches résistantes. D'autres hypothèses peuvent être envisagées. On peut, par exemple, penser que l'acide ribonucléique en excédent dans les souches résistantes a une structure chimique particulière.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un acide glycéro-inosito-phosphatidique contenu dans le germe de blé.* Note de M[lles] **Marguerite Faure** et **Marie-Josèphe Morelec-Coulon**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons isolé du mélange des acides phosphatidiques du germe de blé un acide glycéro-inosito-phosphatidique dont la molécule est constituée par deux acides gras, un acide phosphorique, un glycérol et un inositol.

Channon (1) a montré que le germe de blé renferme des acides phosphatidiques en quantité importante. En utilisant une technique que nous avons décrite antérieurement (2), nous avons pu les préparer aisément et montrer qu'ils renferment un mélange d'acides d'où nous avons isolé un composé défini : un acide glycéro-inosito-phosphatidique.

Les acides phosphatidiques extraits par du méthanol sont précipités et purifiés sous forme de sels de baryum. Après élimination du baryum, les acides libres sont séparés en deux fractions : S soluble dans l'acétone et I insoluble dans l'acétone. Les acides insolubles dans l'acétone (fraction I) sont purifiés par précipitation de leur solution éthérée par de l'éthanol et par précipitation de la solution éthéroacétique (10 : 1) de leurs sels de baryum par le méthanol. Cette fraction renferme des acides gras de l'acide phosphorique, du glycérol et de l'inositol. Elle ne contient que des traces d'azote (0,09 %), d'oses (0,27 % exprimé en glucose) et de substance insaponifiable (0,6 %) (3).

---

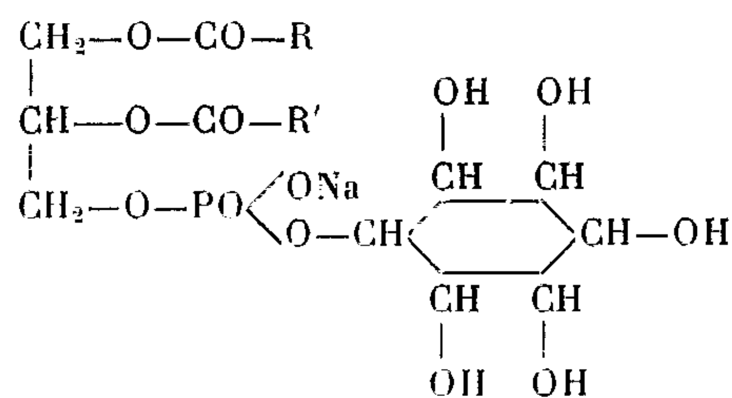
(5) *Enzymologia*, 11, 1943-1945, p. 222.

(1) H. J. Channon et C. A. Foster, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 852.

(2) M. Faure et M. J. Coulon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 533.

(3) Notons que cette fraction I est pratiquement dénuée d'activité sérologique alors que

Dans la solution méthylique à 1,7 % des sels de sodium de la fraction I purifiée, il se dépose lentement des microcristaux groupés en oursins (P, 3,56 %; Ind. I, 56). Ce composé donne un sel de baryum possédant un rapport P/Ba = 2,0. Les acides gras, l'acide phosphorique, le glycérol et l'inositol contenus dans cette substance sont séparés par la technique suivante : l'acide phosphatidique libre est hydrolysé par une ébullition de 2 h dans de l'éthanol HCl N-réactif que l'on élimine ensuite par distillation; les esters éthyliques des acides gras sont extraits par de l'éther; les esters phosphoriques du glycérol et de l'inositol sont dissous dans de l'eau et hydrolysés à 150° pendant 2 h; l'acide phosphorique qui est libéré en totalité est précipité par du sous-acétate de plomb; dans la solution, après élimination de l'excès de plomb par H_2S et de l'acide acétique par évaporation, le glycérol est séparé de l'inositol par dissolution dans un mélange éthanol-éther (1 : 1). Les acides gras possèdent un poids moléculaire moyen de 263; ils sont constitués par un mélange environ équimoléculaire d'acide palmitique et d'acide non saturés en C_{18}. Les résultats fournis par ces opérations permettent d'établir les rapports moléculaires ou atomiques suivants : ac. gras/P = 2,1; glycérol/P = 0,96; glycérol/inositol = 1,05.



		Calculé pour R'' = acide palmitique, R = acide linoléique.	Trouvé phosphatide cristallisé.
Sel de Na.	P %	3,61	3,56
	Ind. I	59	56
Sel de Ba.	P/Ba	2	2,0
acide gras/P		2	2,1
glycérol/P		1	0,96
glycérol/inositol		1	1,05

le mélange des acides phosphatidiques du germe de blé [« sitolipin » de Uroma ([4])] et que la fraction S peuvent être utilisés comme haptène de Wassermann pour effectuer le sérodiagnostic de la syphilis.

([4]) E. UROMA et M. TUOMIOJA, *Ann. Med. Exper. Fenn.*, **28**, 1950, p. 72.

Ce phosphatide cristallisé est donc un acide glycéro-inosito-phosphatidique. Par analogie avec les autres phosphatides naturels connus, on pourrait lui attribuer la structure ci-dessus. Dans cette formule, nous avons placé l'acide phosphorique en position α sur le glycérol et nous avons considéré que les acides gras estérifiaient également le glycérol, mais, dans l'état actuel de nos recherches, aucune donnée ne nous permet d'exclure l'existence d'acide β glycérophosphorique ou l'estérification des fonctions alcool libres de l'inositol par les acides gras.

D'après les résultats donnés par Channon, on peut supposer que cet acide existe dans le germe de blé, lors de son extraction, sous la forme de sels de calcium, de magnésium ou de potassium. Par ailleurs, Hanahan et Chaikoff [5] ayant montré que les acides phosphatidiques des carottes et des feuilles de chou prenaient naissance, lors du broyage de ces organes, par action d'un enzyme clivant les bases des phosphatides azotés, il n'est donc pas impossible que l'acide glycéro-inosito-phosphatidique résulte lui-même de la dégradation enzymatique d'un phosphatide azoté plus complexe, les germes de meunerie utilisés dans ce travail étant écrasés lors de la mouture des grains.

BIOLOGIE MICROBIENNE. — *Sur les aspects microscopiques de fibres de coton décomposées par une fermentation méthanique.* Note de M. **Gilbert Ducellier**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'examen de la flore microbienne très polymorphe des fumiers, gadoues et boues d'égouts ne permet pas de déterminer avec sûreté le ou les agents de la fermentation méthanique. Poursuivant depuis 1938 des études sur la production du « gaz de fumier », je suis arrivé à déclencher des fermentations méthaniques en utilisant uniquement comme aliment hydrocarboné la fibre de coton. J'ai choisi le coton de préférence au papier, parce que ce dernier provient d'un mélange hétérogène de fibres d'origines diverses, traitées par des réactifs violents et ayant subi un commencement de dépolymérisation et d'hydrolyse. La fibre de coton est, au contraire, un échantillon assez homogène de cellulose à peu près pure. Les autres composants du milieu sont inorganiques, sauf les vitamines. Leur dose est variable.

Les fermentations se font dans plusieurs centaines de tubes à essais obturés par des doigts de gants en caoutchouc. Chaque tube contenant le coton hydrophile et le milieu liquide reçoit une bille de verre de lestage. Les tubes sont placés, renversés, dans les mailles d'une grille, le tout est plongé dans un récipient contenant de l'eau stérilisée. Le bac est mis en étuve.

---

(5) *J. Biol. Chem.*, **172**, 1948, p. 191.

Les tubes renversés sont remplis de telle sorte que le niveau de l'eau affleure le sommet. La fermentation se déclarant produit un dégagement gazeux. Le doigt de gant, déprimé, se gonfle et le tube émerge d'une hauteur approximativement fonction de l'intensité de la fermentation. Au bout d'un temps variable (jusqu'à deux mois), les tubes ont « poussé » plus ou moins rapidement suivant l'activité des milieux.

On examine ensuite au microscope le déroulement de nouvelles fermentations déclenchées avec les combinaisons les plus satisfaisantes.

Grâce à M. Piguet, maître de Conférences à l'Institut agricole d'Algérie, qui a photographié avec une rare précision une série de mes préparations, j'ai fixé les aspects des différents stades de la fermentation méthanique des fibres de coton. Avant de décrire cette décomposition, il est nécessaire de rappeler la morphologie du poil. Plongée dans des réactifs tels que liqueur de Schweitzer ou sulfure de carbone sodique, la fibre de coton se gonfle irrégulièrement et prend vaguement la forme d'un chapelet. Aux parties étranglées s'observent une ou plusieurs spirales de fibrilles, dont la résistance aux agents chimiques paraît plus grande que celle du ciment cellulosique les enrobant. D'après Guilliermond, la fibre est élaborée à peu près de la même façon qu'un cocon de ver à soie : d'une part, des fibrilles torsadées constituent l'armature de la cellule; d'autre part, le ciment de liaison noyant les fibrilles donne une apparence unie et lisse aux contours du poil.

Nos préparations permettent d'observer l'évolution des formes microbiennes et la dégradation des fibres. Au début d'une bonne fermentation, il y a souvent une prolifération intense de groupements sarcinoïdes dont chaque individu ne mesure guère que 0,2-0,5 μ. Les groupements sarcinoïdes sont formés de tablettes rectangulaires composées par un alignement régulier d'éléments microbiens. Ces tablettes peuvent se grouper dans un plan ou s'empiler les unes sur les autres. La taille de chaque individu peut s'accroître. Dans ce cas, les tablettes s'assemblent en éventail. Lorsque les individus ont acquis leurs dimensions définitives, les tablettes peuvent se présenter sous l'aspect d'un carrelage. Le nombre d'individus assemblés peut aller de quelques dizaines à plus d'un millier.

Au cours de la fermentation, les tablettes se disloquent et perdent leur aspect géométrique. Des chaînes « streptococciques » se libèrent comme un fil se détache d'une étoffe. La chaîne comprend souvent un nombre pair d'éléments, puis la chaîne se scinde elle-même en chaînons comprenant deux ou un seul individu. Dans le champ du microscope on observe donc en même temps des tablettes sarcinoïdes quelquefois délabrées, des streptocoques, des diplocoques et des cocci. Les doublets ou les éléments individuels, plus mobiles que les autres, semblent pourvus de cils.

On peut conclure à une seule et même espèce microbienne malgré les

formations différentes affectées par ce microbe que je propose de dénommer *Méthanococcus varians*.

Au début de l'attaque, les doublets et les monocoques atteignent la surface de la fibre et se logent suivant les directions privilégiées en relation probable avec celles des fibrilles. La fibre se couvre d'éléments cocciformes et, par endroits, exsude une gelée de cellulose semi-digérée. Dans ces exsudats est présente une population très fournie de micrococoques. La fibre s'entoure progressivement d'un fourreau de gelée. Cette gangue devient abondante et se détache du corps fibreux. L'attaque évoluant, les fibrilles se libèrent du poil de coton et apparaissent comme des filaments de longueur variable, de quelques dizaines de μ à plusieurs centaines. Quelquefois la prospection des eaux de lavage des fibres ayant subi un début d'attaque permet de trouver des fibrilles complètement déshabillées de leur ciment, ayant conservé encore leur état spiralé.

Puis les micrococoques s'installent sur les fibrilles, les amollissent, les sectionnent. L'allure torsadée disparaît. Les fragments, moins flexueux, ont des dimensions de plus en plus réduites. Leur multiplication fait penser à une invasion par un nouvel agent microbien.

La fibre se résout complètement en une gelée cellulosique contenant un nombre croissant de « bâtonnets et de cocci ». Le magma fibrilleux et micrococcique peut résister assez longtemps avant de se gazéifier totalement. Une mise au point dédoublant légèrement l'image permet de percevoir des lignées streptococciques se confondant avec les restes de fibrilles. Les colorants bactériens à doses trop fortes masquent ces détails et les fibrilles semblent se colorer lorsqu'elles sont enrobées par les corps micrococciques.

On retiendra que les fragments de fibrilles sont de nature cellulosique et non bactérienne. Quant à la gelée fibrilleuse de cellulose semi-digérée, elle est un constituant de l'humus jeune et contribue à l'agglutination des particules de terre. Son incorporation au sol en augmente la perméabilité.

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Anatomie et Zoologie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats, à la place vacante par le décès de M. *Charles Pérez* :

En première ligne...............	M. **Henri Vallois.**
En seconde ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*...........	MM. **Christian Champy.** **Emmanuel Fauré-Frémiet.**
En troisième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*...........	MM. **René Jeannel.** **Étienne Rabaud.** **Georges Teissier.**

A ces noms, l'Académie adjoint celui de M. **Jean Verne.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

Sur la proposition du Groupe français d'Historiens des sciences, la délégation française à l'**Assemblée générale** et au **VII[e] Congrès** organisés à Jérusalem du 2 au 12 août 1953, par l'**Union internationale d'Histoire des sciences**, est ainsi composée :

MM. **Gabriel Bertrand**, **Louis Blaringhem**, Membres de l'Académie. MM. **Maxime Laignel-Lavastine**, **Pierre Sergescu**, **Charles Brunold**, **André Léveillé**, **Charles Bedel**, **Alexandre Koyré**, **Ernest Wickersheimer**, M[me] **Jacques Tonnelat**, MM. **René Taton**, **Maurice Daumas**, **Ben Yahia**, le R. P. **Pierre Costabel**, M[lles] **Courtin**, **Suzanne Delorme.**

La séance est levée à 17 h 50 m.

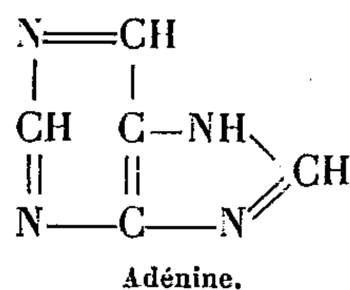
L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 24 novembre 1952.)

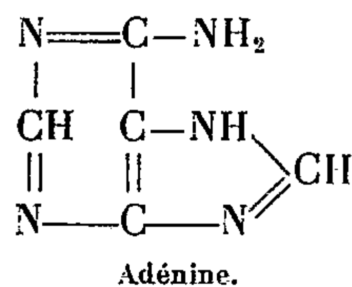
Note présentée le même jour, de M. *Claude Hannoun*, Action inhibitrice d'analogues du glycocolle et de l'adénine sur la multiplication du virus de la grippe :

Page 1341, *au lieu de*



Adénine.

lire



Adénine.

(*Comptes rendus* du 2 février 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Charles Kayser* et *G. Hiebel*, Du rôle du système nerveux central dans le mécanisme de la mort par hypothermie généralisée :

Page 527, note (7) de bas de page, *au lieu de : Proc. Soc. exp. Biol. and Med.*, 64, 1947, p. 653-655, *lire* R. E. Shipley and J. H. Tilden, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 64, 1947, p. 453-455.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1953.

La différenciation sexuelle chez les Vertébrés. Colloque organisé par le Centre national de la recherche scientifique. Paris, 5-12 juin 1950. Paris, Masson, 1951; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Courrier).

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Les principes physiques de la formulation des lois expérimentales. Conséquences pour la philosophie des sciences. Calcul effectif de différents types de lois,* par Pierre Vernotte. Paris, Au service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1952; 1 vol. 27 cm.

Les scènes anatomiques vues par les artistes au cours des siècles, par Edgar Goldschmid. Estratto dalla *Rivista di Storia delle scienze mediche e naturali,* nº 2, 1952. Firenze, Leo S. Olschki-Editore, 1952; 1 fasc. 24 cm.

The influence of the social environment on the Style of pathological illustration, by Edgar Goldschmid. Reprinted from *Journal of the History of Medicine and Allied Sciences.* Vol. VII, nº 3; 1 fasc. 25 cm.

Les termitomyces du Cameroun et du Congo français, par Roger Heim, in *Mémoires de la Société helvétique des sciences naturelles.* Vol. LXXX, mém. 1. Zurich, Gebrüder Fretz Ag, 1952; 1 fasc. 31,5 cm.

Travaux et mémoires du Bureau international des Poids et mesures, publiés sous les auspices du Comité international, par le Directeur du Bureau. T. XXI. Paris, Gauthier-Villars, 1952; 1 fasc. 32,5 cm (présenté par M. A. Danjon).

Academia das Ciências de Lisboa. Biblioteca de altos estudos. *As duas espanhas,* por Fidelino De Figueiredo. Coïmbra, Imprensa da Universidade, 1932; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Filosofia do trabalho,* por Bento Carqueija. Coïmbra, Imprensa da Universidade, 1932; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Os arcebispos de Braga na fundação da Patria,* por J. Augusto Ferreira, Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Catalogação das fixas,* por Melo Simas. Coimbra, Imprensa da Universidade, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Introdução à antropobiologia,* por A. A. Mendes. Correra. Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *O Capitalismo seu passado, seu presente, seu futuro,* por Bento Carqueija, Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *A Representação artistica das armadas da india,* por Quirino da Fonseca. Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Os navios do infante D. Henrique,* por Quirino da Fonseca. Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Reflexos filologicos dos sinais graficos e do seu aprendizado,* por JOÃO DA SILVA CORRERA. Lisboa, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Modernas concepções da mecânica,* por AURELIANO DE MIRA FERNANDES. Coïmbra, Imprensa da Universidade, 1933; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Alguns aspectos sobretudo literarios do moderno nacionalismo alemão,* pelo GUSTAVO CORDEIRO RAMOS. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Historia das Matematicas em Portugal,* por FRANCISCO GOMES TEIXEIRA. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *As Finanças portuguesas de Depois-Da-Guerra.* (Crisë E. Resoluçao), por FERNANDO EMYGDIO DA SILVA. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Pero Vaz de Caminha EA carta do Achamento do Brasil,* por MANOEL DE SOUSA PINTO. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *A Expressão corporal das emoçoes no cancioneiro português da Vaticana,* por HENRIQUE DE VILHENA. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Psicologia dos negocios* (Estudo preliminar), por FRANCISCO ANTONIO CORRERA. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Léon Walras EA economia pura,* por MOSÈS BENSABAT AMZALAK. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. *Lições sôbre séries,* por PEDRO JOSÉ DA CUNHA. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Reformas necessarias da legislaçao civile comercial porteguesa,* por LUIZ DA CUNHA GONÇALVES. Lisboa, 1934; 1 vol. 19 cm.

Id. — *La révolution intellectuelle en France au début du* XXe *siècle,* por JACQUES CHASTENET. Lisboa, 1951; 1 vol. 19 cm.

Id. — *Vida e obra de Afrânio peiscoto,* por LEONIDIO RIBEIRO. Lisboa, 1951; 1 vol. 19 cm.

International Union of pure and applied Chemistry, Second circular XIIIth *international congress of pure and applied chemistry.* XVIIth *conference of the Union.* Stockholm, July 29 to august 4, 1953. Uppsala, august 5 to 7, 1953; 1 fasc. 20,5 cm.

Que sais-je? Probabilité et certitude, par ÉMILE BOREL. Paris, Presses universitaires de France, 1952; 1 vol. 17,5 cm, traduit en japonais, par LÉON PROU.

La Mécanique ondulatoire, par THÉO KAHAN et BERNARD KWAL. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Armand Colin, 1953; 1 vol. 16,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Les journées scientifiques du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. IV. *La Production de la viande,* 18, 19, 20 décembre 1951. Paris, Centre national de la recherche scientifique, 1952; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. A. Mayer).

Union internationale pour la protection de la nature. *Procès-verbaux et Comptes rendus de la troisième assemblée générale* tenue à Caracas (Venezuela), les 3 et 9 septembre 1952 dans les locaux du Colegio de Medicos de Venezuela. *Séances statutaires,* publiés par le secrétariat de l'Union internationale pour la protection de la nature à Bruxelles, 1952; 1 fasc. 28 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 MARS 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence favorable de la richesse en eau du milieu vital sur la teneur des plantes phanérogames en manganèse.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Lazare Silberstein**.

Des recherches publiées par l'un de nous en collaboration avec Didier Bertrand (1) ont fait ressortir l'influence favorisante de l'eau contenue dans le milieu où croissent les plantes sur la teneur de celles-ci en rubidium : les espèces dont la teneur en métal alcalin s'élève notablement au-dessus de la teneur moyenne de la famille à laquelle elles appartiennent s'étaient développées le plus souvent soit dans l'eau, soit dans un sol très humide, tandis que les espèces à faible teneur provenaient de sols arides ou de milieux pauvres en eau.

Nous avons examiné comparativement environ 400 espèces de plantes phanérogames, dans lesquelles nous avons dosé récemment le manganèse (2), pour voir s'il existait une relation de même nature à l'égard de ce métal.

Nous présentons, sous forme de tableau divisé verticalement en deux colonnes, d'une part les noms d'une trentaine d'espèces reconnues parmi les plus caractérisées par une teneur élevée en manganèse et par la richesse en eau du milieu dans lequel nous les avons récoltées et, d'autre part, à titre de comparaison, un nombre à peu près égal d'espèces ayant une faible teneur en manganèse et provenant d'endroits plutôt secs.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 598 et 1553.
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1458.

Plantes aquatiques ou de lieux humides.	Mn.	Plantes de lieux secs.	Mn.
Renonculacées (moyenne 103,5 mg) (*).			
Renoncule aquatique (*Ranunc. aquat.* L.)	436	Renoncule à petites fleurs (*Ran. parv.* L.)	52
Grande douve (*Ran. Lingua* L.)	106	Bouton d'or (*Ran. acris* L.)	66
Petite douve (*Ran. Flamm.* L.)	412	Renoncule bulbeuse (*Ran. bulb.* L.)	47
Anémone des bois (*Anem. nemor.* L.)	384	Pulsatille (*Anem. Pulsat.* L.)	45
Crucifères (moyenne 43,8 mg).			
Cresson amphibie (*Nasturt. amph.* R. Br.)	56	Giroflée des murs (*Cheir. cheir.* L.)	41
Cresson sauvage (*Nast. silv.* R. Br.)	56	Pied de corneille (*Seneb. pinn.* D. C.)	30
Caryophyllées (moyenne 110,4 mg).			
Stellaire (*Stell. Holost.* L.)	573	Silène penché (*Sil. nut.* L.)	26
Céraiste aquatique (*Cerast. aq.* L.)	109	*Mœhringia muscosa* L.	12
Rosacées (moyenne 130,4 mg).			
Reine des prés (*Spir. ulm.* L.)	131	Alchémille (*Alch. Alpina* L.)	91
Ombellifères (moyenne 64,3 mg).			
Angélique sauvage (*Ang. silv.* L.)	176	Buplèvre (*Bupl. falcat.* L.)	32
Branc-Ursine (*Heracl. Sphond.* L.)	112	Boucage saxifrage (*Pimpin. saxif.* L.)	18
Pensacre (*Œnanthe crocata* L.)	110		
Composées (moyenne 62,3 mg).			
Chanvre d'eau (*Bidens tripart.* L.)	164	Immortelle (*Helichr. Stœch.* L.)	49
Herbe à éternuer (*Achill. ptarm.* L.)	192	Echinops (*Echin. Ritro* L.)	24
Pulicaire (*Pulic. vulg.* L.)	80	Carline sans tige (*Carl. acaulis* L.)	10
Boraginées (moyenne 68 mg).			
Myosotis des marais (*M. palust.* Roth.)	114	Myosotis des champs (*M. arvensis* L.)	52
Labiées (moyenne 65 mg).			
Menthe aquatique (*Ment. aquat.* L.)	92	Herbe aux chats (*Nepeta Catar.* L.)	10
Autres familles de dicotylédones (moyenne 109 mg).			
Nénuphar jaune (*Nup. lut.* Sibth. et Sm.)	179	*Corydalis lutea* L.	34
Helodes palustris Spach	237	Concombre sauvage (*Ecball. Elat.* Rich.)	25
Hypericum humifusum L.	254	Pourpier (*Portul. oler.* L.)	72
Salicaire (*Lythr. Salic.* L.)	184	Orpin blanc (*Sedum alb.* L.)	28
Gaillet des marais (*Gall. pal.* L.)	116	Gratteron (*Galium apar.* L.)	23
Lobelia Dortmanna L.	674	Valériane rouge (*Centr. rub.* D. C.)	47
Limnanthemum peltatum Gmel.	604	Herbe aux puces (*Plant. aren.* Waldst. et Kit.)	43
Plantain corne de cerf (*Plant. coron.* L.)	149	Pariétaire (*Pariet. off.* L)	68

Plantes aquatiques ou de lieux humides.	Mn.	Plantes de lieux secs.	Mn.
		Monocotylédones diverses (moyenne 98 mg).	
Peste d'eau (*Helodea canad.* Rich.).	1340	Brome des toits (*Brom. tect.* L.).....	19
Plantain d'eau (*Alisma Plant.* L.)..	647	Sétaire verte (*Setar. vir.* L.).........	17
Iris des marais (*Ir. Pseudacorus* L.)..	58	Iris Flambe (*Ir. German.* L.).......	16
Juncus obtusiflorus Ehrh..........	180	Ail grisâtre (*All. senesc.* L.)........	14
Scirpus silvaticus L...............	132	Asperge sauvage (*Aspar. acut.* L.)...	22
Carex des rives (*Car. ripar.* Curt.)..	125	*Carex muricata* L..................	76

(*) Les teneurs en manganèse sont exprimées en milligrammes de métal par kilogramme de matières sèches. Les teneurs moyennes se rapportent aux espèces analysées de chaque groupe.

Ces exemples ne sont pas les seuls ([3]), mais ils sont particulièrement nets et suffisent à démontrer que la richesse en eau du milieu naturel de culture intervient d'une manière favorable dans l'accroissement de la teneur des espèces végétales aussi bien en manganèse qu'en rubidium.

Malgré son importance, la richesse en eau du milieu sur la teneur des plantes en certains oligoéléments n'entre pas seule en cause dans la répartition des substances minérales parmi les espèces végétales. La composition chimique qualitative et quantitative du milieu, les différences de perméabilité et de rétention des substances dissoutes, variables d'une espèce à une autre ou d'un groupe d'espèces à un autre, doivent, notamment, être prises aussi en considération.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur l'allure de la courbe des rendements au voisinage de l'origine et ses conséquences.* Note de MM. **Albert Demolon**, **Pierre Boischot** et Mlle **Jacqueline Lajon**.

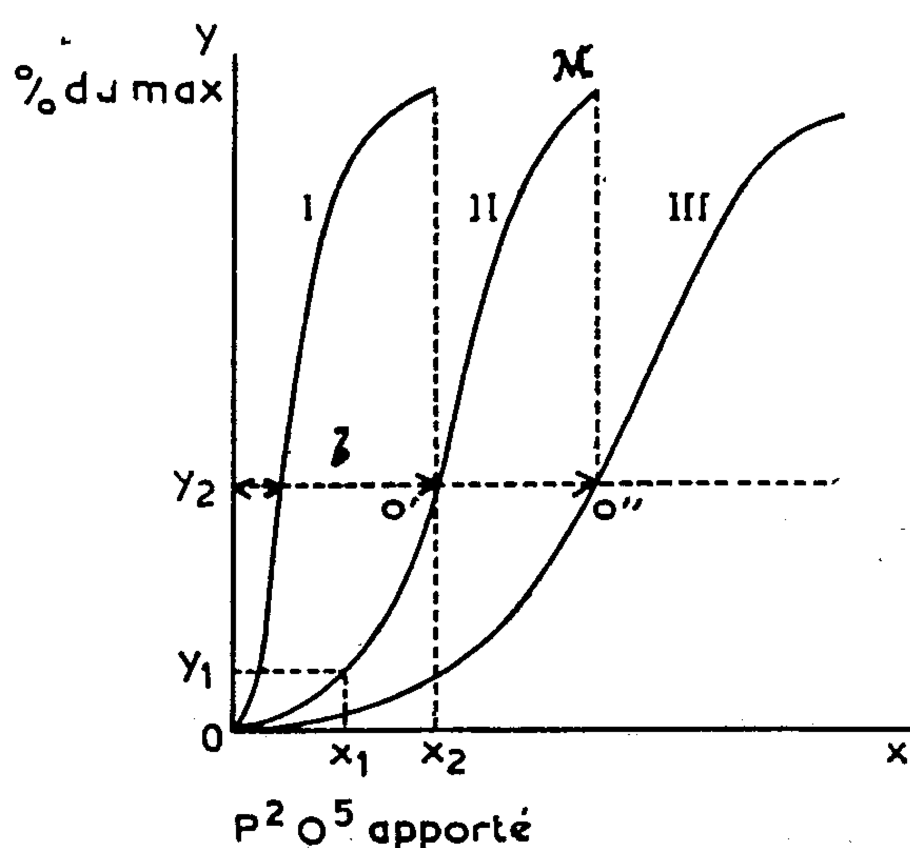
Diverses formules ont été proposées pour traduire la variation du rendement en fonction des facteurs de croissance, suivant une courbe tantôt parabolique et tantôt hyperbolique; leur intérêt est resté spéculatif, bien qu'il soit souhaitable de pouvoir prévoir le résultat à attendre d'une fumure donnée. A cet égard, Mitscherlich a connu plus de succès en donnant à la loi qualitative dite des « excédents de rendement moins que proportionnels » une expression mathématique fondée sur l'hypothèse que l'augmentation dy de récolte par un accroissement dx du facteur considéré est proportionnelle à l'augmentation restant possible, c'est-à-dire $(A - y)$, A désignant le rendement maximum accessible. Dans ces conditions, y est une fonction exponentielle de x.

Bien que l'on puisse difficilement admettre que la croissance dans le milieu naturel soit régie par une formule rigide et générale, il n'est pas

([3]) *Voir* le Mémoire qui sera publié ultérieurement.

douteux que, dans un grand nombre de cas et dans les limites intéressant l'emploi des engrais, la concordance entre les résultats expérimentaux et ceux calculés s'est montrée satisfaisante. Ce fait confère une valeur pratique à la méthode dans la détermination de la fumure NPK. Nos observations personnelles concernent l'intervention à cet égard du pouvoir fixateur (PF) qui, comme nous l'avons déjà montré (1), entraîne une réaction fort variable des sols à une même fumure, lorsqu'il s'agit d'un élément adsorbé tel que l'acide phosphorique ou la potasse.

Lorsque l'on envisage la croissance dans un milieu sableux dépourvu de pouvoir absorbant en fonction de doses croissantes d'un élément nutritif, la courbe du rendement est sigmoïdale, mais sa courbure inférieure au voisinage de l'origine est peu marquée (courbe I). Cette partie de la courbe n'apparaît pas dans les conditions généralement réalisées au champ. En effet, en présence des réserves b du sol, l'origine se trouve reportée de O en O′ ou O″ et c'est la branche ascendante O′M de la courbe



qui intervient seule avec une allure exponentielle. Mais lorsque le pouvoir fixateur est élevé et b insuffisant, les premières doses de P et K se montrent peu actives; dans ces conditions, il y a accroissement de leur efficacité relative ($y_1/x_1 < y_2/x_2$) (courbes II et III). C'est ce que l'expérience culturale a fréquemment enregistré sans qu'une explication de ces exceptions à la loi générale d'action ait été donnée.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 509.

Lorsque l'on se place au point de vue de leur comportement dans le sol on ne peut assimiler les éléments mobiles comme N nitrique, à ceux qui, comme P et K, sont fixés pour être ensuite libérés dans des conditions fort variables; l'effet utile dépend alors de la nature du sol, les premiers apports pouvant demeurer à peu près inactifs.

En pareil cas, il convient de recourir à l'élévation des réserves du sol *b* par une fumure de fond ou à l'accroissement des doses appliquées habituellement, en vue de franchir la zone dans laquelle la concavité de la courbe du rendement est tournée vers l'axe des ordonnées et d'atteindre la branche convexe qui lui succède normalement.

Il est donc nécessaire que les analyses de sols ne se bornent pas à la détermination du stock de P_2O_5 présent sous forme dite « assimilable », mais traduisent également son activité, fonction de l'énergie de sa rétention, en vue de fixer les doses que nous avons qualifiées d' « *isodynames* » (1).

Origine.	Nature du sol.	P_2O_5 assimilable (‰).	Fe libre (mg ‰).	$PF = \frac{1}{C}$ (500 kg/ha).	kg de super à l'hectare [concentration de la solution du sol (mg P_2O_5 par litre)]. 0.	300.	600.	900.	1200.	Réaction des cultures à l'apport de superphosphate.
Finistère	Argilo-humique	0,12	19	12,5	0,75	0,80	0,84	0,95	1,0	Pas de réaction aux doses ordinaires
Beauce	Limon argileux	0,10	9,5	>20	0,01	0,01	0,01	0,01	0,05	Ce n'est qu'après 8 ans d'apports successifs de P_2O_5 (600 kg annuellement) qu'on constate une légère efficacité
Haute-Garonne	Sablo-argileux	0,30	14,2	>20	0,01	0,01	0,01	0,9	2,0	Réaction nulle jusqu'à 600 kg/N P_2O_5 au-dessus réaction marquée
Marne	Très calcaire	1,24	5,6	2,2	0,01	0,3	0,5	0,7	1,0	Réaction à faible dose, 200 kg/ha
Haute-Garonne	Calcaire	0,47	14,3	6,6	1,0	1,08	1,2	1,5	1,9	Réaction à forte dose
Haute-Garonne	Limon sableux	0,13	6,6	0,14	0,8	1,2	1,7	2,4	3,4	Réaction à faible dose sans augmentation aux doses élevées
Loir-et-Cher	Terre franche	0,25	12	5	1,0	1,1	1,2	1,3	1,6	Réaction nulle
Deux-Sèvres	Calcaire	0,20	6,3	3,3	0,4	0,5	0,7	0,8	1,4	Réaction aux faibles doses

Nous donnons dans le tableau ci-dessus quelques résultats à l'appui des considérations que nous venons d'exposer. Ils concernent des champs

d'expériences pour lesquels le plafond d'efficacité du superphosphate s'est révélé particulièrement élevé, atteignant 1200 kg/ha et parfois davantage, tandis que dans d'autres cas, il n'a pas dépassé 200 kg. On constatera que la détermination du pouvoir fixateur 1/C rend compte de ces différences, d'où son utilité dans la fixation quantitative de la fumure.

M. **Charles Jacob** s'exprime en ces termes :

De l'Institut français d'Afrique noire à Dakar, notre Correspondant **Théodore Monod**, Professeur au Muséum, m'a fait parvenir ces jours-ci un Ouvrage destiné à l'Académie et que j'ai autant de plaisir à vous offrir que j'ai retiré de profit à le lire ([1]). Il est le résultat de six campagnes s'échelonnant de 1934 à 1952, d'où ressort la description d'une région montagneuse (Adrar en berbère), vaste de 160 000 km² et dont le centre se situe à 1000 km environ au Nord-Est de Dakar. Y figurent exclusivement des séries sédimentaires, schistes, grès, plus rarement calcaires, avec une épaisseur totale d'un millier de mètres et où des fossiles permettent des attributions prudentes au Cambro-Silurien et au Dévonien. La structure aussi est analysée et, sans déflorer l'impression que peut donner seule la lecture directe, je me borne à vous montrer deux planches consacrées à un accident cratériforme de grand style, l'Ez Richat, dont un assemblage de photographies aériennes et une carte au 80 000e, documents dus à notre Institut Géographique National, sans insister ici sur les hypothèses à envisager pour une si curieuse disposition géographique et géologique.

Le deuxième volume de l'Ouvrage est un recueil de Notes ou Mémoires annexes. N'en mentionnons que les deux suivants : Une étude des fossiles, due à Mlle Dorothée Le Maitre, collaboratrice à Lille de notre Correspondant Mgr G. Delépine et une Note sur la pseudo boutonnière de Richat par Jacques Richard-Molard, d'autant plus émouvante à citer que le jeune géographe son auteur, quinze jours après la remise de son travail, trouvait la mort le 29 juillet 1951 dans un accident de montagne en explorant le Massif du Nimba (Guinée française).

Ajoutons enfin que les deux volumes qui viennent d'être indiqués ont été rédigés à propos du XIXe Congrès géologique, à la fin duquel, en octobre 1952, Th. Monod a conduit dans l'Adrar de Mauritanie une excursion de 22 jours à dos de chameau, qui n'a pas été une des moindres réussites de cette manifestation internationale.

M. **Julian Huxley** adresse en hommage à l'Académie son Ouvrage intitulé : *Evolution in action, based on the Patten Foundation lectures delivered at Indiana University in* 1951.

([1]) *L'Adrar Mauritanien* (*Sahara occidental*). *Bull. de la Direction des Mines de l'A. O. F.*, n° 15, 1952, 2 vol. avec nombreuses figures, cartes et planches.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Albert Caquot** : Roger Cazaud. *Fatigue of Metals.* Translated by A. J. Fenner, with a foreword by Herbert John Gough.

par M. **Roger Heim** : Encyclopédie mycologique. XVIII. *Phytopathologie des pays chauds*, par Léon Roger. Préface de André Maublanc. Tome II.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Anatomie et Zoologie, en remplacement de M. *Charles Pérez*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants......	73.	73.	72.
	Nombre de suffrages		
M. Christian Champy..........	28	35	43
M. Henri Vallois..............	18	19	17
M. Jean Verne................	18	19	11
M. Emmanuel Fauré-Frémiet....	6	–	–
M. Étienne Rabaud............	2	–	–
M. Robert-Ph. Dollfus.........	1	–	–
Bulletins blancs...............	–	–	1

M. **Christian Champy**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **Emile-F. Terroine** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque*.

M. **Jean-Jacques Trillat** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sentiment esthétique et création scientifique,* par JEAN-JACQUES TRILLAT. Conférence prononcée devant l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de Besançon, le 31 mars 1952.

2° Commission du Bassin de la Seine. Cahier n° 14. *Nouveaux compléments à la climatologie de Paris,* par VLADIMIR FROLOW.

3° Une série de tirages à part concernant les travaux d'histoire des sciences de M. JEAN PELSENEER.

ALGÈBRE. — *Sur les demi-groupes admettant l'existence du quotient d'un côté.* Note de M[lle] MARIANNE TEISSIER, présentée par M. Jacques Hadamard.

La structure d'un demi-groupe admettant la division d'un côté est connue, lorsque ce *demi-groupe contient un élément idempotent* (1); Baer et Levi ont fourni l'exemple d'un demi-groupe *sans idempotent* avec quotient d'un côté (2); l'objet de cette Note est l'étude générale de tels demi-groupes.

I. *Existence d'un demi-groupe sans idempotent admettant la division à gauche.* — L'exemple donné par Baer et Levi (sous une forme un peu différente) est le suivant : soit E un ensemble dénombrable; E′ parcourt l'ensemble des parties infinies de E telles que E — E′ soit infini; α parcourt l'ensemble des applications biunivoques de E sur E′. On montre que : 1° les applications α forment un demi-groupe, le produit $\alpha_2\alpha_1$ résultant de α_1 suivie de α_2; 2° le quotient à gauche existe toujours; 3° le quotient à droite n'existe pas toujours; quand il existe, il est unique (règle de simplification à gauche); 4° aucune application α n'est idempotente.

Il est clair que le demi-groupe des applications α garde les mêmes propriétés quand on remplace E par un ensemble infini quelconque, E′ parcourant l'ensemble des parties de E ayant même puissance que E et telles que E — E′ soit infini. Nous appellerons *demi-groupe de Baer et Levi* un demi-groupe d'applications α définies dans ces conditions.

On montre facilement l'existence de sous-ensembles propres du demi-groupe de Baer et Levi (en particulier d'ensembles dénombrables) qui sont eux-mêmes des demi-groupes avec division à gauche.

II. *Quelques propriétés des demi-groupes* D *avec division à gauche et sans idempotent.* — 1° Chaque élément de D est nécessairement *d'ordre infini,* sinon D contiendrait un idempotent; 2° *aucun élément de* D *n'admet d'élément-unité*

(1) A. H. CLIFFORD, *Amer. Journ. of Math.* 70, 1948, p. 524.
(2) R. BAER et F. LEVI, *Sitzungsb. der Heidelberger Akad. der Wissenschaften*, n° 18, 1932, p. 7.

à droite: si l'on avait $ae = a$, tout élément de D pouvant s'écrire sous la forme xa, e serait élément-unité à droite pour tout élément de D, en particulier pour lui-même, et serait donc idempotent. Il en résulte que la relation b/a (b divise a à gauche) est une relation *d'ordre partiel strict* (c'est-à-dire incompatible avec l'égalité, donc avec son inverse).

III. *Réciproque du théorème de Baer et Levi : représentation d'un demi-groupe* D *sans idempotent, admettant la division à gauche et la simplification à gauche.* — 1° Pour tout $a \in D$, la correspondance $x \rightleftharpoons ax$ entre D et aD est biunivoque (règle de simplification); D et aD sont donc des ensembles infinis de même puissance; d'autre part $a \notin aD$, et b étant un quotient à gauche de a, $(bm = a)$, $b \notin aD$; en prenant un quotient à gauche de b, et ainsi de suite, on obtient une suite infinie d'éléments *distincts* de D, ordonnés par la relation d'ordre partiel définie dans II 2°, et tous contenus dans $D - aD$. $D - aD$ *est donc un ensemble infini.*

2° Adjoignons (au sens de la théorie des ensembles) à D un nouvel élément θ. Soit $D^* = D \cup \theta$. Il résulte de III. 1° que $a \cup aD$ est un ensemble ayant même puissance que D^*, et que $D^* - (a \cup aD)$ est un ensemble infini. Considérons l'application (a) de D^* sur $a \cup aD$, définie par la correspondance : $x \to ax$ pour tout $x \in D$, $\theta \to a$; (a) est biunivoque. Si l'on considère D^* comme l'ensemble E envisagé par Baer et Levi, $a \cup aD$ remplit les conditions exigées pour les sous-ensembles E′, et (a) est une application α. On constate facilement que $(a)(b) = (ab)$; D *s'applique homomorphiquement sur un sous-demi-groupe du demi-groupe de Baer et Levi.* D'autre part, à deux éléments distincts a et b correspondent toujours deux applications distinctes, l'image de θ n'étant pas la même dans les deux cas, d'où : D *est isomorphe à un sous-demi-groupe du demi-groupe de Baer et Levi.*

IV. *Représentation des demi-groupes sans idempotent et admettant la division à gauche.* 1° *Tout demi-groupe avec division à gauche s'applique homomorphiquement sur un demi-groupe avec simplification à gauche.* Considérons dans D (où l'on ne suppose plus la règle de simplification) la relation $x \equiv y(\mathcal{R}) \rightleftharpoons \exists a \in D : ax = ay$. Tout élément de D pouvant être écrit sous la forme za, cette relation est alors vérifiée quand on remplace a par un élément quelconque de D. Il en résulte que $\mathcal{R}$ est une *équivalence régulière*. Le demi-groupe $D' \simeq D/\mathcal{R}$, homomorphe à D, vérifie la règle de simplification à gauche, et si D n'a pas d'idempotent, il en est de même pour D′.

2° *Exemple d'un demi-groupe sans idempotent, avec division à gauche et n'admettant pas la simplification à gauche* ([3]). Soit E un ensemble infini; considérons une partition de E en sous-ensembles E_i où i décrit un ensemble infini I d'indices, l'un au moins de ces sous-ensembles ayant plus d'un élément.

([3]) Cet exemple et le théorème qui suit résultent d'un échange de vues avec M. R. Croisot.

Appelons H le demi-groupe de Baer et Levi formé par toutes les applications biunivoques β de I dans lui-même, $I - \beta(I)$ étant toujours infini. Considérons d'autre part l'ensemble de toutes les applications α de E dans lui-même qui vérifient les conditions suivantes : 1. $x, y \in E_i \rightarrow \alpha(x) = \alpha(y)$; 2. à chaque α correspond une et une seule application $\beta \in H$ telle que $x \in E_i \rightarrow \alpha(x) \in E_{\beta(i)}$. Les applications α forment un demi-groupe avec division à gauche, qui ne vérifie pas la règle de simplification à gauche et qui s'applique homomorphiquement sur le demi-groupe de Baer et Levi H. C'est le « *demi-groupe de Baer et Levi généralisé* ».

3° *Théorème de représentation : tout demi-groupe sans idempotent admettant l'existence du quotient à gauche est isomorphe à un sous-demi-groupe du demi-groupe de Baer et Levi généralisé.* Adjoignons un élément θ à D et considérons les applications $(a) : x \rightarrow ax$ $\theta \rightarrow a$. Étendons l'équivalence $\mathcal{R}$ étudiée dans IV 1° à $D \cup \theta$, θ n'étant équivalent, qu'à lui-même. L'homomorphisme $D \rightarrow D' \simeq D/\mathcal{R}$ montre que, si on considère $D \cup \theta$ comme l'ensemble E de IV 2° D' comme l'ensemble I, (a) est une application α à laquelle correspond (a') qui est une application β; les conditions 1 et 2 sont vérifiées. D'autre part, deux éléments distincts a et b définissent des applications (a) et (b) distinctes, ce qui achève de démontrer l'isomorphisme.

ALGÈBRE. — *Le centre de l'anneau des endomorphismes d'un groupe abélien primaire.* Note de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous nous proposons d'indiquer quelques propriétés de l'anneau des endomorphismes d'un groupe abélien, qui, à notre connaissance n'ont pas encore été publiées sous la forme que nous leur donnons ici.

Soient G un groupe abélien et R l'anneau des entiers que nous considérons comme anneau d'opérateurs sur G. Seule la structure d'anneau principal de R intervient dans ce qui suit.

Nous désignerons par R' l'anneau des endomorphismes de G et par R'' le centre de R'. D'autre part nous munissons l'ensemble des applications de G dans G de la topologie de la convergence simple, G étant considéré comme muni de la topologie discrète. Si $\overline{R}$ désigne la fermeture de R on a la suite d'inclusions $R \subset \overline{R} \subset R'' \subset R'$.

Théorème. — *Si* G *est un groupe abélien primaire associé à l'entier premier p on a* $R'' = \overline{R}$.

Nous démontrerons le théorème en deux étapes en faisant intervenir l'ensemble R^* des endomorphismes de G qui laissent invariants tous les sous-groupes de G.

1. Si G est tel que tout sous-groupe ayant un nombre fini de générateurs est somme directe de groupes monogènes on a $R^* = \overline{R}$.

L'inclusion $\overline{R} \subset R^*$ est évidente. Soit $\theta \in R^*$ et $u_1, \ldots, u_n \in G$; il faut montrer qu'il existe $\sigma \in R$ tel que $\sigma u_i = \theta u_i$ $(i = 1, \ldots, n)$ ce qui entraînera $\theta \in \overline{R}$. On a $(u_1, \ldots, u_n) = (v_1) + \ldots + (v_k)$ où les parenthèses désignent les sous-groupes engendrés et où le deuxième membre est une somme directe. De $\theta \in R^*$ on déduit qu'il existe $a_1, \ldots, a_k$, $\sigma \in R$ tels que $\theta v_1 = a_1 v_1, \ldots, \theta v_k = a_k v_k$, $\theta(v_1 + \ldots + v_k) = \sigma(v_1 + \ldots + v_k)$, donc $a_i v_i = \sigma v_i$ $(i = 1, \ldots, k)$ puisque la somme $(v_1) + \ldots + (v_k)$ est directe. De $\theta v_i = \sigma v_i$ $(i = 1, \ldots, k)$ on déduit pour $v = \Sigma b_i v_i$ arbitraire dans $(u_1, \ldots, u_n)$

$$\theta v = \Sigma b_i \theta v_i = \Sigma b_i \sigma v_i = \sigma \Sigma b_i v_i = \sigma v,$$

2. Si G est un groupe abélien primaire associé à l'entier premier p, on a $R'' = R^*$.

Notre point de départ sera la décomposition canonique suivante d'un groupe abélien primaire : soit P l'ensemble des $u \in G$ tels que $pu = 0$; on peut écrire $G = G_0 + \ldots + G_n + G'_n$ avec les conditions *hauteur de* $u = h(u) = i$ si $u \in G_i \cap P$, $h(u) > n$ si $u \in G'_n \cap P$.

Si G est une somme directe de groupes cycliques ou du type p^∞, il est assez facile de montrer que $R'' = R^*$. Nous supposerons donc G non décomposable en somme directe de tels groupes, ce qui implique l'existence d'une infinité de G_n non nuls. Nous allons montrer dans ce cas que $\theta \in R''$ entraîne $\theta \in R^*$. Pour cela considérons $u \in G$ d'annulateur (p^α); il existe $G_n \neq 0$ avec $n > \alpha$, donc $v \in G$ d'annulateur (p^n) et tel qu'on ait $G = (v) + G''$. Soit σ l'endormorphisme défini par $\sigma v = u$, $\sigma G'' = 0$. $\theta \in R''$ entraîne $\theta\sigma = \sigma\theta$, d'où

$$\theta((u)) = \theta((\sigma v)) = \sigma((\theta v)) \subset \sigma(G) = (u).$$

Nous voyons ainsi que θ conserve tous les sous-groupes monogènes, donc aussi tous les sous-groupes de G. On a $\theta \in R^*$, ce qui achève la démonstration du théorème.

R. Baer (¹) a étudié les automorphismes d'un groupe abélien primaire. Si l'on désigne par S, S^*, ... l'ensemble des automorphismes contenus dans R, R^*, ... l'auteur a montré que $S'' = S^*$ sauf dans certains cas particuliers qu'il caractérise.

ALGÈBRE. — *Sur les anneaux normés de Hilbert.* I. *Sur l'existence d'une projection minimale.* Note de M. **Kiyosi Iséki**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition et propriétés des anneaux de Hilbert normés propres, de leurs idéaux latéraux et bilatères. Condition de projection minimale.

Un anneau normé de Hilbert (brièvement, *anneau* H) est un anneau H qui satisfait aux axiomes suivants :

(¹) *J. Math.*, 59, 1937, p. 99-117.

1. $\mathcal{H}$ est un espace de Hilbert sur un corps de nombres complexes ([1]).

2. Quels que soient x, y et z de $\mathcal{H}$, il existe x^* tel que

$$(xy, z) = (y, x^* z)$$

et

$$(yx, z) = (y, z x^*).$$

Cette application $x \to x^* (x, x^* \in \mathcal{H})$ n'est pas généralement uniforme. Un ensemble image de x est convexe fermé.

Définition 1. — *On dit qu'un anneau* H *est propre, si* $\mathcal{H}x = 0$ *entraîne* $x = 0$ ([2]).

Un anneau H avec élément-unité est évidemment propre et l'on a les

Proposition 1. — *Dans un anneau propre* H, *une application* $x \to x^*$ *est univoque et l'on a* $x = x^{**}$ (*où* $x^{**} = (x^*)^*$), $(\alpha x + \beta y)^* = \bar{\alpha} x^* + \bar{\beta} y^*$ *et* $(xy)^* = y^* x^*$.

Proposition 2. — *Dans un anneau propre* H, xx^*, $x^* x$ *sont les éléments hermitiens, c'est-à-dire, l'adjoint d'un élément est lui-même.*

Définition 2. — *Un élément* ε *de* $\mathcal{H}$ *est dit projectif, si* $\varepsilon^2 = \varepsilon$ *et* $\varepsilon^* = \varepsilon$.

Proposition 3. — *Dans un anneau* H *avec élément-unité, si* ε *est projectif,* $1 - \varepsilon$ *est projectif.*

Proposition 4. — *Dans un anneau propre* H :

1° *Si* ε_1, ε_2 *sont projections et* $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = \varepsilon_2 \varepsilon_1 = 0$, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ *est projection;*

2° *si* ε_1, ε_2 *sont projections et* $\varepsilon_1 \varepsilon_2 = \varepsilon_2 \varepsilon_1$, $\varepsilon_1 \varepsilon_2$ *est projection.*

Proposition 5. — *Soit* $\{\varepsilon_n\}\, n = 1, 2, \ldots$ *une suite de projections tels que les* ε_n *soient deux à deux orthogonaux, alors l'élément* $\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n$ *est projectif.*

Proposition 6. — $\| \varepsilon x \| 0 = \| x \varepsilon \| \leqq \| x \|$ *pour tout élément* x *de* $\mathcal{H}$.

Définition 3 ([3]). — *Un élément projectif* ε *est dit minimal, si* $\varepsilon \varepsilon' = \varepsilon$ *entraîne* $\varepsilon' = 0$ *où* $\varepsilon = \varepsilon'$ *pour toute projection* ε *de* $\mathcal{H}$.

Définition 4. — *Un sous-ensemble* $\mathcal{M}$ *d'un anneau* H *est dit un idéal à droite dans* $\mathcal{H}$, *si* (1) $\mathcal{M}$ *est sous-module de* $\mathcal{H}$ *et* (2) $x \in \mathcal{M}$ *entraîne* $ax \in \mathcal{M}$ *pour tout* $a \in \mathcal{H}$.

On peut définir d'une manière analogue les idéaux à gauche dans $\mathcal{H}$. On donne le nom d'idéal bilatère à tout sous-ensemble qui est à la fois idéal à droite et idéal à gauche.

Théorème. — *La variété orthogonale complémentaire à un idéal* (*minimal*) *est un idéal* (*maximal*) *bilatère et fermé.*

---

(1) Pour les conditions utilisées ici sans définitions sur un espace de Hilbert, M. H. Stone, *Amer. Math. Soc. Colloq. Publ.*, 1932.

(2) Kaplansky, *Ann. Math.*, 49, 1948, p. 697.

(3) J. F. Murray et J. V. Neumann, *Ann. Math.*, 37, p. 143.

THÉORÈME. — *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un anneau* H *possède au moins un idéal minimal, est qu'il existe un idéal maximal et fermé.*

On a aussi l'énoncé suivant :

THÉORÈME. — *S'il existe dans $\mathcal{H}$ avec élément-unité un idéal minimum à gauche (ou à droite), il possède une projection minimale.*

La démonstration de ce théorème est très voisine d'un résultat dû à M. B. H. Arnold (4).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines suites itérées*. III. Note de M. **Mahmud Bajraktarevic**, présentée par M. Gaston Julia.

Étude d'une solution du système d'équations fonctionnelles

$$f_\nu[g_{\nu+1}(2z)] = g_\nu(z).$$

1. Soit $f_\nu(x) \geqq 0 (-a \leqq x \leqq a \leqq +\infty, \nu = 0, 1, 2, \ldots)$ une suite de fonctions croissantes telles que $f_\nu(a) \leqq a$ (a fini). Alors la suite

$$x_\nu^{(\mu)}(z, 0) = \varepsilon_0 f_\mu\{\varepsilon_1 f_{\mu+1}[\ldots(\varepsilon_\nu f_{\mu+\nu}(0))\ldots]\} \qquad (\nu = 0, 1, 2, \ldots)$$

a les propriétés :

A. Pour chaque valeur $z \in \mathrm{I}$ (1) elle a tout au plus deux points d'accumulation $\underline{\xi}_\mu(z)$ et $\overline{\xi}_\mu(z)$, $\underline{\xi}_\mu(z) \leqq \overline{\xi}_\mu(z)$.

B. Si z et $\bar{z}$ sont deux points de I et si $\underline{\xi}_\mu(\bar{z}) < \overline{\xi}_\mu(\bar{z})$, aucun de ses termes ne se trouve dans l'intervalle (2) $[\underline{\xi}_\mu(\bar{z}), \overline{\xi}_\mu(\bar{z})]$ sauf le terme $x_{q-1}^{(\mu)}(z, 0)$ pour $z = \bar{z} = p/2^q$.

C. $\underline{\xi}_\mu(z)$ et $\overline{\xi}_\mu(z)$ sont décroissantes

$$a \geqq \omega_\mu \geqq \overline{\xi}_\mu(z) \geqq \underline{\xi}_\mu(z) \geqq \overline{\xi}_\mu(\bar{z})$$
$$\geqq \underline{\xi}_\mu(\bar{z}) \geqq -\omega_\mu \geqq -a (z < \bar{z};\ \omega_\mu = \lim f_\mu\{f_{\mu+1}[\ldots(f_{\mu+\nu}(0))\ldots]\},\ \nu \to \infty).$$

D. $\underline{\xi}_\mu(z)$ et $\overline{\xi}_\mu(z)$ tendent vers $\overline{\xi}_\mu(\bar{z})$ pour $z \uparrow \bar{z} (0 < \bar{z} \leqq 2)$ et vers $\underline{\xi}_\mu(\bar{z})$ pour $z \downarrow \bar{z} (0 \leqq z < 2)$.

E. $\overline{\xi}_\mu(z) + \underline{\xi}_\mu(2 - z) = 0\ (0 \leqq z \leqq 2)$.

F. Pour tout $x\left[\underline{\xi}_{\mu+1}(z) < x < \overline{\xi}_{\mu+1}(z)\right]$ la fonction $f_\mu(x)$ peut être remplacée par une fonction quelconque sans rien changer à la suite donnée.

---

(4) *Ann. Math.*, 45, 1944.

(1) Quant à la signification de certaines notations, *voir* M. BAJRAKTAREVIC, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 988.

(2) Cet intervalle est fermé si les $f_\nu(x)$ sont strictement croissantes.

G. $f_\nu(x)$ étant continues et strictement croissantes, on a

1° Pour que $\underline{\xi}_\mu(z)$ soient continues dans I $\left[\text{alors } \underline{\xi}_\mu(z) = \bar{\xi}_\mu(z)\right]$, il faut qu'il soit $f_\nu(-a) = 0$, $f_{\nu+1}(a) = a$ ($\nu = 0, 1, 2, \ldots$).

2° Si $f_\nu(-a) > 0$, $\nu = 0, 1, 2, \ldots$, $\underline{\xi}_\mu(z)$ et $\bar{\xi}_\mu(z)$ sont strictement décroissantes et leurs points de discontinuité sont partout denses dans I.

2. Si $f_\nu(x)\,(-a \leqq x \leqq a \leqq +\infty)$ sont des fonctions quelconques, la suite $[x_\nu^{(\mu)}(z, t)]$, μ et t fixes, satisfait aux relations

$$x_{\nu+1}^{(\mu)}(z, t) = f_\mu[x_\nu^{(\mu+1)}(2z, t)] \qquad (0 \leqq z \leqq 0, \bar{1}),$$
$$x_\nu^{(\mu)}(z, t) + x_\nu^{(\mu)}(2 - z, t) = 0 \qquad (0 \leqq z \leqq 2).$$

Si $f_\nu(x)$ satisfont aux conditions citées au début de 1. pour $\nu \to \infty$, $t = 0$ on a $g_\mu(z) = f_\mu[g_{\mu+1}(2z)]$, $\bar{\xi}_\mu(z) + \underline{\xi}_\mu(2 - z) = 0$, où l'on a mis $g_\mu(t)$ au lieu de $\bar{\xi}_\mu(t) + 0$ ou $\underline{\xi}_\mu(t) - 0$.

A présent on peut énoncer la réciproque des résultats cités dans 1.

Soit $g_\mu(z)$ ($\mu = 0, 1, 2, \ldots$; $0 \leqq z \leqq 2$) une suite de fonctions continues du côté gauche (droit), décroissantes telles que :

1° $0 < g_\mu(0) = \omega_\mu \leqq +\infty$, $g_\mu(2) = -\omega_\mu$;

2° $[g_\mu(z) + g_\mu(2 - z)] \to 0$, $z \uparrow z_1$, $0 < z_1 \leqq 2$;

3° $g_{\mu+1}(2z_1) = g_{\mu+1}(2z_2)$ entraîne $g_\mu(z_1) = g_\mu(z_2)$.

Alors à chaque suite g_μ correspond une suite unique des fonctions $f_\mu(x)$, dont chacune est définie sur l'ensemble E_μ des valeurs de $g_{\mu+1}$ correspondant à la même valeur de μ, et qui ont les propriétés citées au début de 1. pour chaque $x \in E_\mu$, si bien que la fonction limite $\bar{\xi}_\mu(z)$ $[\underline{\xi}_\mu(z)]$ de $[x_\nu^{(\mu)}(z, 0)]$ est égale à $g_\mu(z)$. Sur $C(E_\mu) = (-\infty, +\infty) - E_\mu$, $f_\mu(x)$ peut être définie arbitrairement. Entre la suite des fonctions $f_\mu(x)\,(x \in E_\mu)$ satisfaisant aux conditions citées au début de 1. et la suite des fonctions g_μ égales à $\bar{\xi}_\mu$ (ou $\underline{\xi}_\mu$), il existe une correspondance biunivoque [sauf peut-être pour les valeurs de $x = g_{\mu+1}(z \pm 0)$ pour lesquelles $g_{\mu+1}(z - 0) > g_{\mu+1}(z + 0)$] réalisée par l'intermédiaire de $[x_\nu^{(0)}(z, 0)]$. Cette correspondance a son expression analytique dans le système d'équations fonctionnelles

$$g_\mu(z) = f_\mu[g_{\mu+1}(2z)] \qquad (0 \leqq z \leqq 1).$$

3. Soit $g_\mu(z)$ ($\mu = 0, 1, 2, \ldots$; $0 \leqq z \leqq 2$) une suite de fonctions satisfaisant aux conditions : 1° $-a \leqq g_\mu(z) \leqq a \leqq +\infty$, $a > 0$; 2° $g_\mu(z) + g_\mu(2 - z) = 0$; 3° $g_{\mu+1}(2z_1) = g_{\mu+1}(2z_2)$ entraîne $g_\mu(z_1) = g_\mu(z_2)$ $(0 \leqq z_1 \leqq z_2 \leqq 2)$; 4° E est l'intersection des ensembles E_μ.

Pour que $x_n^{(0)}(z, t)$ ($n = 0, 1, 2, \ldots$; $t \in E$) soit convergente pour une valeur de z, il faut et il suffit que, pour cette valeur, $g_0(u_n)$ {où u_n désigne une solution quelconque en u de l'équation $g_{\mu+1}[F_n(u)] = t$} tende pour chaque u_n vers une même limite $\xi_0(z)$ pour $n \to \infty$, $f_n(x)$ étant la suite des fonctions

définies par $f_n[g_{n+1}(2z)] = g_n(z)$ pour toute valeur de $x \in E_n$ et alors $x_\nu^{(0)}(z, t) \to \xi_0(z)$ pour $\nu \to \infty (t \in E)$.

4. Si $f_\nu(x)$ satisfont aux conditions de 1. et si $\omega \leqq a$ est la borne inférieure de ω_ν, les points d'accumulation de $[x_\nu^{(0)}(z, t)]$ $(0 \leqq z \leqq 2; -\omega \leqq t \leqq +\omega)$ se trouvent sur le segment $\left[\underline{\xi}_0(z), \overline{\xi}_0(z)\right]$. Suivant la valeur de z et de t, à partir d'une valeur $N(z, t)$ de ν, tous ses termes sont : 1° d'un même côté de $\underline{\xi}_0(z)$ ou de $\overline{\xi}_0(z)$, ou 2° sur le segment $\left[\underline{\xi}_0(z), \overline{\xi}_0(z)\right]$, ou 3° au dehors de ce segment, ou 4° sur le segment $[-a, +a]$.

Si $f_\nu(x) = f(x)$, pour $-\omega \leqq t < \underline{\xi}(1)$ tous ces cas se présentent effectivement; pour $\underline{\xi}(1) \leqq t \leqq \omega$ on a $\liminf x_n(z, t) = \underline{\xi}(z)$, $\limsup x_n(z, t) = \overline{\xi}(z)$ $(n \to \infty)$ et pour $z = p/2^q$, $t = \omega$ ces limites se trouvent sur le segment $\left[\underline{\xi}(z), \overline{\xi}(z)\right]$ (3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une proposition équivalente à l'hypothèse de Riemann.* Note (*) de M. **Raphaël Salem**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'hypothèse de Riemann est équivalente à la non existence de solutions d'une certaine équation intégrale.

La condition nécessaire et suffisante pour que la fonction $\zeta(s)$ de Riemann $(s = \sigma + it)$ n'ait aucun zéro d'abscisse $\sigma (0 < \sigma < 1)$ est que l'équation intégrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\sigma y}\, \varphi(y)\, dy}{e^{e^{x-y}} + 1} = 0 \tag{1}$$

n'admette pas de solution *bornée* $\varphi(y)$ autre que la solution triviale $\varphi \equiv 0$.

Nous supposons, dans tout ce qui suit, $\sigma > 0$. Partant de

$$\frac{\Gamma(s)}{n^s} = \int_0^{\infty} x^{s-1}\, e^{-nx}\, dx,$$

on a

$$\Gamma(s)\left(1 - \frac{2}{2^s}\right)\zeta(s) = \Gamma(s)\sum_1^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^s} = \sum_1^{\infty}(-1)^{n+1}\int_0^{\infty} x^{s-1}\, e^{-nx}\, dx$$
$$= \int_0^{\infty} x^{s-1}\left[\sum_1^{\infty}(-1)^{n+1}\, e^{-nx}\right] dx,$$

l'établissement de la dernière égalité ne présentant pas de difficulté puisque pour $x \geqq 0$ on a $0 \leqq e^{-x} - e^{-2x} + \ldots + (-1)^{n+1} e^{-nx} \leqq e^{-x}$ et que $x^{\sigma-1} e^{-x} \in L$

(3) L'énoncé de 3 de la Note *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 881, doit être complété pour $-\omega \leqq t < \underline{\xi}(1) = \underline{\xi}(1, \bar{0})$ conformément à ce qu'on a dit ci-dessus.

(*) Séance du 16 février 1953.

dans (o, ∞). Donc

$$\Gamma(s)\left(1-\frac{2}{2^s}\right)\zeta(s)=\int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^x+1}\,dx=\int_0^\infty \frac{x^{\sigma-1}\,e^{it\log x}}{e^x+1}\,dx=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{u\sigma}}{e^{e^u}+1}\,e^{iut}\,du.$$

Nous obtenons, essentiellement, la transformée de Fourier de la fonction

$$K_\sigma(u)=\frac{e^{u\sigma}}{e^{e^u}+1}$$

qui est sommable dans $(-\infty, \infty)$. Si nous supposons $0<\sigma<1$ nous voyons que cette transformée s'annule si, et seulement si $\zeta(s)$ s'annule. Donc, d'après le théorème de Wiener, $\zeta(s)$ aura des zéros d'abscisse $\sigma(0<\sigma<1)$ si, et seulement si l'équation intégrale $\int_{-\infty}^{\infty} K_\sigma(x-y)\varphi(y)\,dy=0$ admet des solutions bornées $\varphi \not\equiv 0$, ce qui équivaut à notre énoncé.

L'équation (1) où $\sigma>0$ admet certainement des solutions non triviales et bornées pour $\sigma=1/2$ et $\sigma=1$. L'hypothèse de Riemann équivaut à l'absence de solutions bornées non-triviales pour les autres valeurs de σ.

On peut encore dire que l'hypothèse de Riemann est vraie si, et seulement si, pour tout σ positif, inférieur à 1, et différent de $1/2$, les combinaisons linéaires $\sum_1^m c_\nu K_\sigma(x-\lambda_\nu)$ des translations du noyau $K_\sigma(x)$ permettent d'approcher, dans la métrique L, toute fonction $f(x)$ sommable dans $(-\infty, \infty)$.

TOPOLOGIE. — *Sur un problème de Steenrod.*

Note de M. **René Thom**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note apporte sur le problème de Steenrod, abordé à la fin d'une Note antérieure ([1]), quelques résultats complémentaires.

1. Soit K un polyèdre fini, rectilinéairement plongé dans un espace euclidien R^m; appelons *voisinage associé à* K *dans* R^m, tout voisinage fermé Q de K qui est une variété à bord régulier différentiable dont K est un rétracte. Nous avons alors la propriété réciproque de celle utilisée précédemment ([1]) :

Lemme. — *Soit* $z \in H_r(K; Z)$ *une classe d'homologie entière de* K, *image par une application f de la classe fondamentale d'une variété différentiable compacte* W^r; *il existe alors un plongement de* K *dans* R^m (*où* $m \geq 4r+3$), *tel que la classe z soit réalisée dans tout voisinage* Q *associé par une sous-variété différentiablement plongée isomorphe à* W^r.

Il suffit de plonger de façon convenable dans R^m le « mapping cylinder » de l'application f.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 573.

2. *Les opérateurs* $\mathfrak{S}_i^p$. — Soit toujours K plongé dans R^m; désignons par $H^*(U)$ *la limite projective des cohomologies à supports compacts* des voisinages ouverts de K dans R^m. La dualité de Poincaré donne un isomorphisme χ^* de $H_r(K)$ sur $H^{m-r}(U)$ pour tout groupe de coefficients. A toute *puissance de Steenrod* d'indice i pair St_p^i on associe l'homomorphisme $\mathfrak{S}_i^p : H_r(K; Z_p) \to H_{r-i}(K; Z_p)$ défini par

$$\mathfrak{S}_i^p = \overset{-1}{\chi^*} St_p^i \chi^*$$

Aux puissances d'indice impair, on associe les homomorphismes

$$\mathfrak{S}_{i+1}^p = \mathfrak{S}_1^p \circ \mathfrak{S}_i^p,$$

où $\mathfrak{S}_1^p$ désigne l'homomorphisme de Bockstein $(1/p)\mathfrak{S}$. Ces opérateurs $\mathfrak{S}_i^p$, que j'ai définis et étudiés dans (²) pour le cas $p=2$, ont les propriétés suivantes : ils sont indépendants de l'immersion $K \subset R^m$, commutent avec l'homomorphisme f_*. Les opérateurs Q_p^i, définis en cohomologie à partir des $\mathfrak{S}_i^p$ par dualité sur le corps Z_p des coefficients, s'expriment, si i est pair, en fonction des St_p^i par les formules

$$\sum_j Q_p^{i-j} St_p^j = 0, \qquad i, j \equiv 0 \bmod 2(p-1).$$

Ceux d'indice impair sont définis par

$$Q_p^{i+1} = Q_p^i \circ Q_p^1,$$

où Q_p^1 désigne l'homomorphisme de Bockstein $(1/p)\delta$, suivi de la réduction mod p. En particulier,

$$Q_3^5 = Q_3^4 \circ Q_3^1 = - St_3^4 \circ Q_3^1 = St_3^4 \circ St_3^1.$$

Le lemme donne alors, associé au théorème 3 de la Note (¹) :

THÉORÈME 1. — *Pour qu'une classe* $z \in H_r(K; Z)$ *du polyèdre fini* K *soit l'image de la classe fondamentale d'une variété différentiable compacte, il faut que toutes les classes entières* $\mathfrak{S}_i^p(z)$, *p premier impair,* $i \equiv 1 \bmod 2(p-1)$, *soient nulles.*

Une étude détaillée de la cohomologie du complexe $M(SO(k))$ défini en (¹) montre que, pour qu'une classe d'homologie entière d'une variété, de dimension $r \leqq 8$, soit réalisable par une sous-variété, il faut et il suffit que la classe de cohomologie duale u vérifie $St_3^5(u) = 0$ en cohomologie entière. Donc :

THÉORÈME 2. — *Pour qu'une classe* $z \in H_r(K; Z)$, *où* $r \leqq 8$, *soit l'image de la classe fondamentale d'une variété différentiable compacte, il faut et il suffit que la classe entière* $\mathfrak{S}_5^3(z)$ *soit nulle.*

COROLLAIRE. — *Toute classe d'homologie* $z \in H_r(K; Z)$ *d'un polyèdre fini* K, *est, si* $r \leqq 6$, *l'image de la classe fondamentale d'une variété différentiable compacte.*

(²) R. THOM, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, (3), 69, 1952, Fasc. 2, p. 152.

Ce résultat ne peut être amélioré, car :

THÉORÈME 3 — *Pour toute dimension $r \geqq 7$, il existe des classes d'homologie entière de polyèdres finis qui ne sont l'image d'aucune variété différentiable compacte.*

On montre en effet que, pour $n \geqq 2$, l'homomorphisme $St_3^5 \circ St_3^1$, appliqué à la classe fondamentale j du complexe d'Eilenberg-Mac Lane $K(Z_3, n)$, donne une classe non nulle de $H^{n+6}(Z_3, n; Z)$. Par dualité, il existe une classe $z \in H_{n+5}(Z_3, n; Z)$ dont le produit scalaire avec la classe $St_3^4\ St_3^1(j)$ n'est pas nul mod 3 ; donc $\langle z, Q_3^5(j)\rangle \neq 0$, et $\mathfrak{S}_5^3(z) \neq 0$.

Un exemple. — Soit V^{14} la variété ([3]) produit de deux espaces lenticulaires L_1, L_2, de dimension 7, quotients de la sphère S^7 par le groupe Z_3. Désignons par $v_1 \in H^1(L_1; Z_3)$, $u_1 = Q_3^1(v_1)$, resp. $v_2 \in H^1(L_2; Z_3)$, $u_2 = Q_3^1(v_2)$ les générateurs de $H^*(L_1)$, resp. $H^*(L_2)$. La classe $X = u_1 . v_2(u_2)^2 - v_1 . (u_2)^3$ est une classe entière, car $X = Q_3^1(v_1 . v_2(u_2)^2)$; soit z la classe qui lui correspond par la dualité de Poincaré. $z \in H_7(V^{14}; Z)$ *n'est l'image d'aucune variété différentiable compacte :* en effet, $\langle \mathfrak{S}_5^3(z), v_1 . v_2\rangle = \langle z, Q_3^5(v_1 v_2)\rangle = X . Q_3^5(v_1 . v_2) \neq 0$. *A fortiori*, z ne peut être réalisée par aucune sous-variété de V^{14}, comme on le voit en formant $St_3^5(X) \neq 0$.

3. *Les puissances de Steenrod dans une variété différentiable.* — Si (V^n) désigne la classe fondamentale de la variété orientable différentiable compacte V^n, le théorème 1 implique que toutes les classes $\mathfrak{S}_i^p(V^n)$ (p, i impairs) sont nulles. Par dualité, on obtient :

THÉORÈME 4. — *Dans toute variété orientable différentiable compacte V^n, les homomorphismes $Q_p^i : H^{n-i}(V^n; Z_p) \to H^n(V^n; Z_p)$ (p, i impairs) sont nuls.*

On retrouverait ces relations en exprimant que dans la variété produit $V^n \times V^n$, la *classe diagonale* est réalisable par une sous-variété.

C'est là le premier exemple connu de conditions imposées à la cohomologie d'une variété qui proviennent de l'existence d'une structure différentiable ; j'ignore si elles pourraient être établies pour une variété topologique, sans hypothèse de différentiabilité.

CALCUL ANALOGIQUE. — *Modèle analogique électrique pour l'étude de la flexion des poutres.* Note (*) de MM. LUCIEN MALAVARD et JEAN BOSCHER, présentée par M. Joseph Pérès.

La détermination pratique des moments de flexion et de la déformée d'une poutre fléchie ne présente pas de difficultés de calcul. Mais lorsqu'on effectue une étude de l'influence des différents paramètres la somme des calculs nécessaires est parfois considérable et il peut être avantageux d'utiliser un modèle analogique simple, qui donne rapidement les effets dus aux variations des charges, des moments d'inertie ainsi qu'à l'emplacement, au nombre et à la nature des appuis.

([3]) Mon attention a été attirée sur cette variété par J. P. Serre.

(*) Séance du 9 mars 1953.

1. On considère une poutre quelconque AB dont la direction est prise pour axe Ox; en désignant par $I(x)$ le moment d'inertie de la section, E le module d'élasticité, $p(x)$ la charge répartie, $M(x)$ le moment de flexion et $w(x)$ la déformation, on a

$$\frac{d^2 w}{dx^2} = \frac{M(x)}{EI(x)} \quad \text{et} \quad \frac{d^2 M}{dx^2} = p(x). \tag{1}$$

Dans la recherche de solutions pratiques il est commode de remplacer ces équations différentielles par des relations aux différences finies écrites en des points régulièrement espacés du segment AB; en désignant par ε l'équidistance supposée petite et i, j, k trois points successifs, on devra, par exemple, vérifier au point milieu j :

$$w_i + w_k - 2 w_j = \frac{M_j \varepsilon^2}{EI_j} \quad \text{et} \quad M_i + M_k - 2\, M_j = p_j \varepsilon^2. \tag{2}$$

Considérons maintenant un montage de deux lignes superposées, l'une (I) composée de résistances ρ et l'autre (II), de résistances r, et dont les nœuds correspondants sont reliés par des résistances R; de plus les nœuds de la ligne supérieure sont réunis à une ligne à potentiel fixe U par l'intermédiaire de résistances $\mathcal{R}$. Désignons par V et $\overline{V}$ les potentiels respectifs des lignes (I) et (II). L'application de la loi de Kirchhoff en un nœud j de la ligne (I) donne

$$V_i + V_k - 2\, V_j = -\frac{(\overline{V}_j - V_j)\rho}{R_j},$$

où l'on peut toujours choisir la résistance R_j suffisamment grande par rapport à ρ pour que V_j soit négligeable devant la différence $\overline{V}_j - V_j$ et de sorte que l'expression précédente s'écrive

$$V_i + V_k - 2\, V_j \approx -\frac{\overline{V}_j \rho}{R_j}.$$

Cette dernière expression peut être identifiée à la première relation (2) en posant $\overline{V} = -\lambda M_j$ et en prenant le rapport R_j/ρ égal $\lambda EI_j/\varepsilon^2$; le potentiel électrique V représente alors la déformation w.

L'application de la loi de Kirchhoff au nœud correspondant j de la ligne supérieure (II) donne de même, en choisissant la valeur de r suffisamment petite vis-à-vis de R_j et de $\mathcal{R}_j$,

$$\overline{V}_i + \overline{V}_k - 2\, \overline{V}_j \approx -\frac{Ur}{\mathcal{R}_j}$$

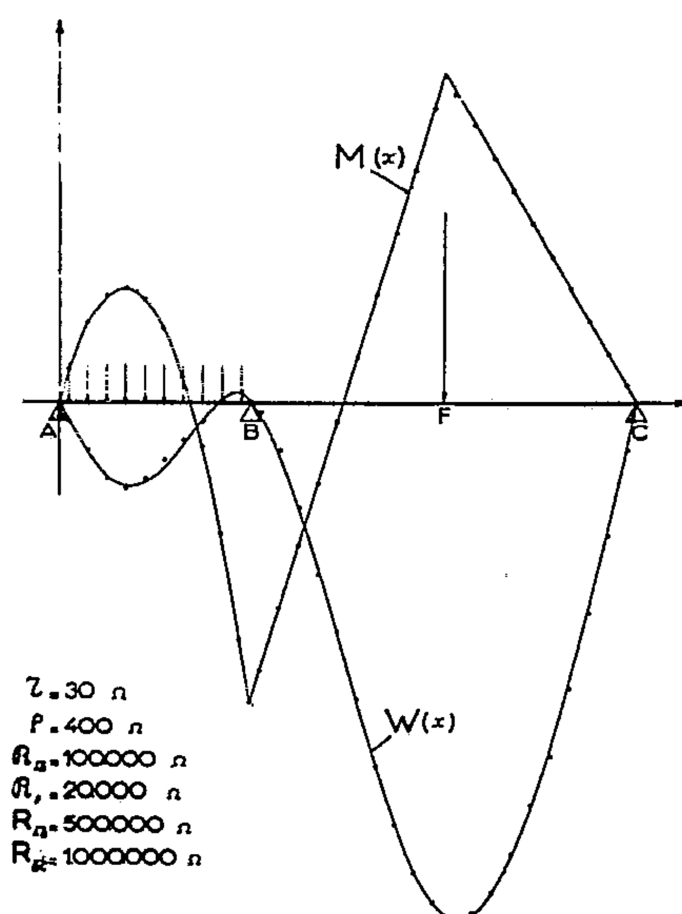
qui s'identifie à la seconde relation (2) en posant $U = \mu p_{\max}$ et à condition de prendre le rapport $\mathcal{R}_j/r$ égal à $\mu p_{\max}/\lambda p_j \varepsilon^2$.

2. L'interprétation électrique des conditions aux appuis se présente de façons différentes suivant les cas.

1° *Cas d'un appui simple d'extrémité en A.* — Le moment de flexion M et la

déformation w sont nuls au droit de l'appui : les extrémités correspondantes A_I et A_{II} des deux lignes (I) et (II) sont portées au potentiel zéro ; la mesure du courant qui sort par le point A_{II} fournit la valeur de la réaction d'appui.

2° *Cas d'un encastrement en A.* — Au droit de l'encastrement w et dw/dx doivent être nuls : on impose un potentiel nul au point A_I et l'on règle le potentiel du point A_{II} de façon qu'aucun courant ne traverse l'extrémité A_I ; la mesure du potentiel et du courant en A_{II} donne les valeurs du moment d'encastrement et de la réaction.



3° *Cas d'une extrémité libre en A* (console, avec encastrement en B, par exemple). — A l'extrémité libre, M et dM/dx doivent être nuls : on impose un potentiel nul en A_{II} et on règle le potentiel de B_{II} de façon qu'aucun courant ne traverse A_{II} ; on règle le potentiel de A_I pour remplir la condition d'encastrement en B.

4° *Cas d'un appui intermédiaire en C* (poutre continue). — On règle le potentiel du point C_{II} de façon que le potentiel de C_I soit nul ou égal à une valeur donnée qui correspond à la hauteur de l'appui. La valeur du potentiel en C_{II} donne le moment au droit de l'appui, la grandeur du courant amené en C_{II}, pour imposer ce potentiel, correspond à la réaction d'appui.

3. La précision de la méthode a été éprouvée sur différents cas d'application. A titre indicatif nous donnons l'exemple simple d'une poutre reposant sur trois appuis ABC et dont le moment d'inertie variait du simple à la moitié en passant du tronçon AB au tronçon BC (*cf.* la figure : courbes calculées, points expérimentaux).

4. Ce montage analogique peut être utilisé pour l'étude de cas très variés de flexion des poutres : cas d'appuis élastiques, par exemple, ou combinaison de

poutres ; c'est ainsi que nous avons effectué une étude d'un système de deux poutres continues l'une reposant sur l'autre : le modèle électrique permet de résoudre très rapidement le problème, par approximations successives du réglage des conditions aux appuis.

MÉCANIQUE. — *Une méthode d'approximation.*
Note de M. **Henri Pailloux**, présentée par M. Jean Chazy.

Procédé, qui peut être amélioré, permettant d'obtenir une solution approchée d'un problème de Mécanique ou de Physique, ramené à l'écriture d'une condition d'extremum.

On obtient la solution de nombreux problèmes de Mécanique ou de Physique en écrivant que les fonctions inconnues f_i rendent extrema une certaine intégrale multiple, et vérifient certaines conditions aux frontières. L'intégrande dépend généralement des dérivées partielles des fonctions inconnues jusqu'à l'ordre m au plus. Les équations d'Euler de ce problème de variation forment un système où chaque équation est d'ordre $2m$ au plus. La détermination effective de la solution qui vérifie les conditions aux frontières est généralement difficile, et fréquemment le nombre de solutions reste à préciser. Aussi, la connaissance de solutions imparfaites, qui ne vérifient probablement pas les équations d'Euler, et qui vérifient approximativement les conditions aux frontières, peut présenter de l'intérêt pour les applications pratiques.

1. Supposons en premier lieu que la seule fonction inconnue, f, figure parmi un ensemble linéaire $\Sigma a_k \varphi_k$, où les a_k sont n constantes arbitraires, et que toutes les fonctions φ_k vérifient les conditions aux limites supposées linéaires. La condition d'extremum impose de rechercher f parmi toutes les fonctions possibles vérifiant les conditions aux limites. Cependant nous pouvons nous borner à rechercher f dans l'ensemble précédent. Une fois les intégrations effectuées, et elles donnent des coefficients numériques, il reste à rechercher l'extremum d'une fonction $g(a_k)$, qui, dans les applications est un polynome, et fréquemment une forme quadratique.

2. L'ensemble $\Sigma a_k \varphi_k$ vérifiant toujours les conditions aux limites, nous ignorons maintenant si la solution fournissant l'extremum figure parmi cet ensemble. Néanmoins, les φ_k n'ont pas été choisis arbitrairement, et des considérations intuitives peuvent guider pour un tel choix. Dans ces conditions, la méthode précédente, extremum d'une fonction $g(a_k)$, fournit un ou plusieurs ensembles de valeurs des a_k qui peuvent être jugés satisfaisants.

En pratique, le calcul est fait avec n aussi petit que possible, puis recommencé après addition d'un paramètre supplémentaire ou de plusieurs, d'où, en principe, une approximation meilleure. Des exemples de la théorie des poutres où le résultat est connu par les théories habituelles, montrent qu'avec un ou

deux paramètres on peut obtenir une très bonne approximation. La commodité d'emploi provient surtout de la simplicité des conditions aux limites. Un problème beaucoup plus ardu, celui de la plaque rectangulaire horizontale chargée, posée sur un contour de même forme, est rendu difficile par la complication des conditions aux frontières d'apparence anodine, qui imposent de prendre des φ_k ayant des singularités aux sommets du rectangle (ce qui explique très simplement les difficultés connues relatives aux angles).

3. On peut alors se demander, si en acceptant une approximation moins bonne, mais qu'on saura améliorer, on peut prendre une certaine latitude vis-à-vis des conditions aux limites. On obtient ces conditions,

$$\mathcal{F}_h(f_i) = 0 \qquad (h = 1, 2, \ldots, \nu),$$

en annulant certaines fonctionnelles des f_i sur une portion de frontières Δ_h. On peut procéder ainsi : choisissons n_h paramètres bien déterminés a_1^h, a_2^h, ..., $a_{n_h}^h$ de manière que l'intégrale

$$\int_{\Delta_h} [\mathcal{F}(\Sigma a_k \varphi_k)]^2 \, d\tau_h$$

soit extremum, les autres paramètres restant constants. On veillera à ce que les divers a_l^h soient distincts, leur ensemble n'épuisant pas les n paramètres. Il en reste $n - \sum_1^\nu n_h$ à notre disposition pour écrire que la variation de l'intégrale est nulle, comme au paragraphe 2.

Comme dans les méthodes analogues (Rayleigh, Ritz), il est assez difficile de préciser l'erreur commise, mais l'itération du procédé par augmentation du nombre des paramètres et des fonctions de base permet, sans certitude naturellement, d'avoir une idée de la convergence du procédé.

On peut noter que par cette méthode seules les dérivées d'ordre m au plus, figurant dans l'intégrale à rendre extremum, entrent en ligne de compte pour les calculs (ces dérivées devant constituer une bonne approximation des dérivées des fonctions inconnues), et non les dérivées jusqu'à l'ordre $2m$ figurant dans les équations d'Euler.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Contribution expérimentale à l'étude d'une trompe à liquides.* Note (*) de M. **Roger Curtet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons entrepris l'étude systématique, en écoulement plan, dans une trompe à liquides, de la dissipation d'énergie et de la répartition des vitesses et des pressions au sein du fluide, en fonction des rapports de débits et de dimensions au confluent des deux veines et de la longueur relative du mélangeur (1).

(*) Séance du 9 mars 1953.

(1) M. Maurice Roy a souligné l'intérêt d'une telle étude (voir *Publ. Scient. et Techn. du Ministère de l'Air*, **203**, 1947, p. 85).

Nous présentons ici les résultats d'une première série d'essais relatifs à la variation du rendement d'une trompe à liquides, dans le cas d'un écoulement plan, en fonction du rapport du débit induit au débit inducteur, de la longueur relative du mélangeur, et du nombre de Reynolds, pour un rapport donné des dimensions d'entrée.

L'appareil, construit au Laboratoire d'Hydraulique de l'E. N. S. I. de Grenoble, comprend essentiellement (*fig.* 1) une double tuyère pour l'arrivée des veines inductrice et induite, un mélangeur et un divergent. La buse d'arrivée du flux inducteur se termine par une fente placée au centre de la veine induite; le mélangeur est une chambre prismatique; le diffuseur a une ouverture de 7°, le rapport de ses dimentions de sortie et d'entrée étant égal à 4.

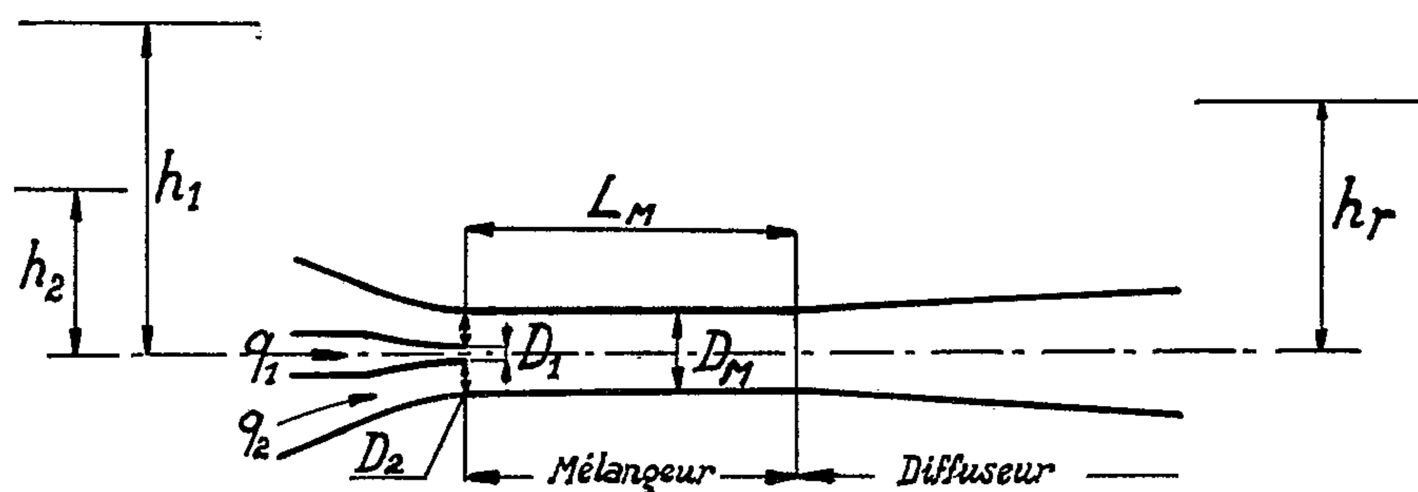


Fig. 1.

Appelons :

q_1, q_2, débits inducteur et induit (par unité de largeur);

D_1, D_2, dimensions des veines inductrice et induite à l'entrée dans le mélangeur;

h_1, h_2, h_r, charges des flux inducteur et induit à l'entrée, du flux résultant à la sortie;

L_M, D_M, longueur et hauteur de la chambre de mélange;

$R_1 = q_1/\nu$, nombre de Reynolds du flux inducteur;

$\eta = (q_2/q_1)\,[(h_r - h_2)/(h_1 - h_r)]$, rendement mécanique de l'appareil.

Le réseau des courbes $\eta = \eta\,(q_2/q_1,\, L_M/D_M,\, R_1)$ a été tracé pour $D_2/D_1 = 9$, q_2/q_1, L_M/D_M, R_1 et D_2/D_1 étant des variables adimensionnelles indépendantes.

Les variations de η en fonction de q_2/q_1, pour différentes valeurs de L_M/D_M et pour R_1 constant, ont été portées sur la figure 2. Chacune de ces courbes passe par un maximum. Les variations de ce maximum en fonction de L_M/D_M sont représentées sur la figure 3, et ceci pour différentes valeurs de R_1.

Les essais ont montré que, dans les conditions où nous avons opéré, l'influence de la longueur relative du mélangeur sur les performances d'une trompe était très importante, lorsque la longueur relative était inférieure à une certaine valeur.

Si nous considérons, en effet, le cas des nombres de Reynolds supérieurs à 80 000, pour lesquels le rendement est indépendant de R_1, la valeur du

rendement maximum en fonction de q_2/q_1 est doublée lorsque L_M/D_M varie de 0 à 4 environ et reste sensiblement constante, pour des valeurs supérieures de L_M/D_M.

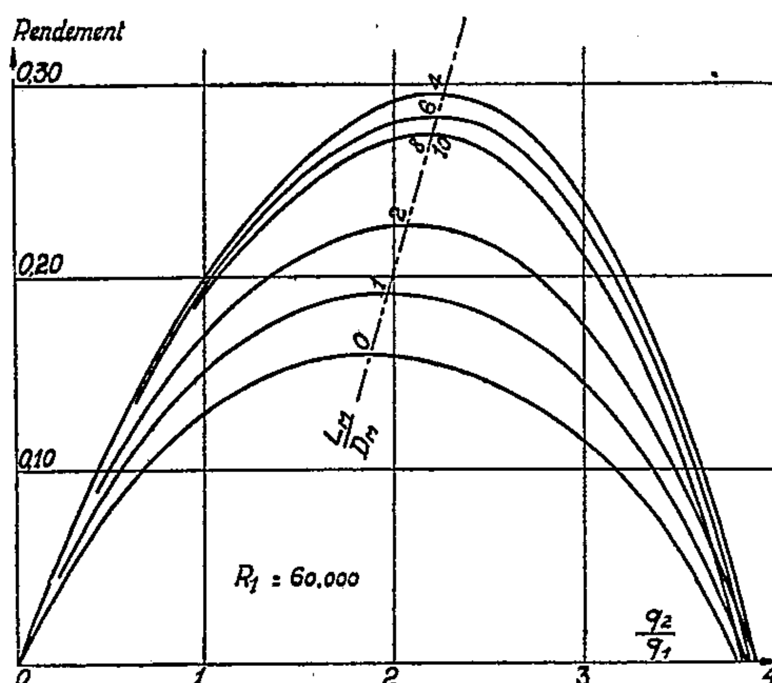


Fig. 2.

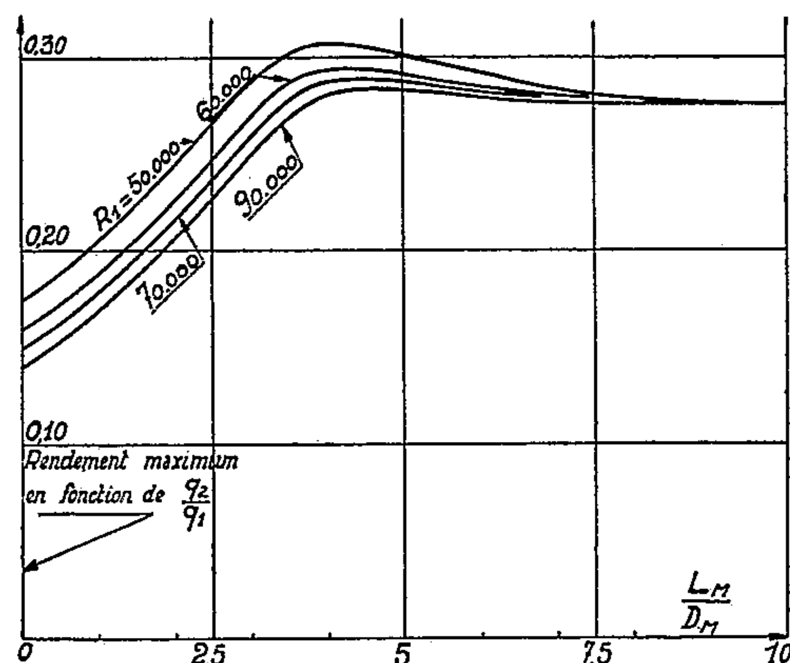


Fig. 3.

La distribution des vitesses et des pressions, en de nombreux points de l'écoulement, et la visualisation du mélange des deux liquides dans le mélangeur sont en cours d'étude, en vue de l'interprétation des résultats obtenus, à l'aide des principes de la Mécanique des fluides.

HYDRODYNAMIQUE. — *Propriétés algébriques des transformations de Reynolds.* Note de Mme **Marie-Louise Dubreil-Jacotin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons, dans cette Note, de préciser et de généraliser certains résultats énoncés par M. Kampé de Fériet, relativement à la définition et aux propriétés de la moyenne dans la théorie de la turbulence.

On se place dans l'anneau $\mathcal{R}$ des fonctions définies sur un ensemble E, prenant leurs valeurs dans un corps ordonné $\mathcal{K}$, et ne prenant chacune qu'un nombre fini de valeurs distinctes [1]. Une transformation de Reynolds T est une application de $\mathcal{R}$ dans $\mathcal{R}$ vérifiant :

$$(T_1)\qquad T(f+g) = Tf + Tg;$$

$$(T_2)\qquad T(\lambda e) = \lambda e, \quad \lambda \in \mathcal{K}, \quad e(x) = 1 \quad \text{pour tout} \quad x \in E;$$

$$(T_3)\qquad T(f.Tg) = Tf.Tg;$$

$$(T_4)\qquad f \leqq g \rightarrow Tf \leqq Tg.$$

(1) Conditions dans lesquelles se place M. Kampé de Fériet dans *Ann. Soc. Scient. de Bruxelles*, 1949, p. 171, 180.

Rappelons encore que $A \subset E$ est dit T-*idempotent* si et seulement si $TC_A = C_A$, (C_A fonction caractéristique de A), et que M. Kampé de Fériet a démontré le résultat suivant [2] : on a $Tf = f$ si et seulement si la partition $\pi(f)$ $[x \equiv x'(\pi(f)) \rightleftharpoons f(x) = f(x')]$ est une T-*partition* c'est-à-dire si toute classe de $\pi(f)$ est un T-idempotent.

THÉORÈME 1. — *L'ensemble* $\mathcal{C}$ *des* T-*partitions correspondant à une transformation de Reynolds T est un sous-treillis du treillis des partitions de* E. $\mathcal{C}$ *est complet pour l'union.*

Ce théorème résulte des propriétés établies par M. Kampé de Fériet [3].

Définitions. — 1° Nous dirons que $A \subset E$ est T-*annulant* si et seulement si $TC_A = 0$.

2° Nous appellerons *partition attachée à* T, θ_T, l'intersection de toutes les T-partitions de E.

Nous nous proposons d'étudier θ_T.

THÉORÈME 2. — *L'intersection* θ_T *de toutes les T-partitions coïncide avec l'intersection* θ'_T *des* T-*partitions finies* [4].

Si l'on avait en effet $\theta_T < \theta'_T$, une classe au moins A de θ_T serait strictement contenue dans une classe A′ de θ'_T. Il y aurait, par suite, au moins une classe X d'une T-partition infinie contenant A et ne contenant pas A′, et X ne serait classe d'aucune T-partition finie. Or cela est impossible puisque X est évidemment classe de la T-partition finie $\{X, E - X\}$.

THÉORÈME 3. — *Les classes* θ_T *sont des* T-*idempotents ou des* T-*annulants.*

En effet, A étant une classe quelconque de θ_T, de $T.TC_A = TC_A$ résulte que $\pi(TC_A)$ est une T-partition, donc est moins fine que θ_T. Donc $TC_A = \lambda_A$ pour $x \in A$ avec $\lambda_A \in \mathcal{K}$. Puisque A est l'intersection de toutes les classes A_τ contenant A dans toutes les T-partitions θ_τ, il existe, pour tout $x \notin A$, une classe au moins A_τ telle que $x \notin A_\tau$. De $0 \leqq C_A \leqq C_{A_\tau} \leqq 1$ résulte alors : $0 \leqq TC_A \leqq TC_{A_\tau} \leqq 1$ et A_τ étant T-idempotent, $TC_{A_\tau} = 0$ pour $x \notin A_\tau$ donc $TC_A = 0$ pour tout $x \notin A$ et l'on a $TC_A = \lambda_A C_A$.

Si $\lambda_A = 0$, A est T-annulant, sinon de

$$T.TC_A = TC_A = T(\lambda_A C_A) = T(T(\lambda_A e).C_A) = \lambda_A TC_A$$

résulte $\lambda_A = 1$ et A est T-idempotent.

Définition. — T est *régulière* s'il n'existe pas d'élément T-annulant qui soit intersection d'éléments T-idempotents.

THÉORÈME 4. — θ_T *est une* T-*partition et par suite* $\mathcal{C}$ *est complet si et seulement si* T *est régulière.*

---

(2) *Loc. cit.*, p. 174.

(3) *Loc. cit.*, lemmes 1 et 2, p. 173.

(4) M. Kampé de Fériet qui n'avait considéré que θ'_T avait justement fait remarquer que ce n'était pas nécessairement une T-partition, les T-partitions finies n'étant pas nécessairement en nombre fini.

Cette condition, évidemment suffisante, est nécessaire, sans quoi on pourrait trouver $\bigcap \theta_{\tau'}(\theta_{\tau'} \in \mathfrak{T}' \subset \mathfrak{T})$, qui ne serait pas une T-partition et serait moins fine que θ_T.

THÉORÈME 5. — *Si* T *est une transformation de Reynolds régulière, la valeur constante de* Tf *sur chaque classe* A *de la partition* θ_T *ne dépend que des valeurs prises par* f *sur cette classe.*

En effet, A étant un T-idempotent, on a $Tf.C_A = T(fC_A)$.

Remarques. — 1° Si T est régulière $\pi(f) \cup \theta_T$ est la plus fine T-partition contenant $\pi(f)$; on a alors $\pi(f) \cup \left(\bigcap_{\theta_\tau \in \mathfrak{T}} \theta_\tau\right) = \bigcap_{\theta_\tau \in \mathfrak{T}} (\pi(f) \cup \theta_\tau)$, bien que le treillis des partitions ne soit pas distributif ([5]).

2° On a, en général, $\pi(Tf) \neq \pi(f) \cup \theta_T$ ([6]); il suffit de donner un exemple dans lequel $\pi(f) \not\leq \pi(Tf)$: soit $f = C_{A'}$, $A' \subset A$, $A' \neq A$, A classe de θ_T; $\pi(C_{A'}) = \{A', E - A'\}$ et $\pi(TC_{A'}) = \{A, E - A\}$, (en supposant $TC_{A'} \neq 0$).

3° Il résulte de T_3 et de $C_{A \cap B} = C_A C_B$ que, si E est fini, toute transformation de Reynolds est régulière ([7]).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur un comparateur de niveaux ou de pressions.* Note (*) de M. **Robert Silber**, présentée par M. Joseph Pérès.

On a souvent besoin, au Laboratoire d'Hydraulique, de comparer avec précision des différences faibles de niveau ou de pression. L'appareil que nous présentons répond à ce besoin. Les points où l'on désire comparer les niveaux ou les pressions sont raccordés à deux cuves constituées par deux parois cylindriques coaxiales C et C′ (*fig.* 1) et un fond commun. Deux flotteurs F′ et F, l'un cylindrique, l'autre annulaire, placés dans chacune de ces cuves, sont suspendus à un fléau B qui porte une aiguille A. Un couteau central, solidaire du fléau B, repose sur un deuxième équipage mobile constitué par le montant D, la plaque G portant un papier millimétré et fixée à ce montant, et un deuxième fléau E articulé au montant D

([5]) *Cf.* J. Kampé de Fériet, *loc. cit.*, p. 175-176 (le raisonnement utilisé suppose la distributivité).

([6]) *Cf.* J. Kampé de Fériet, *loc. cit.*, p. 178 (remarque I) [la démonstration du théorème 6 qui est inexact, suppose $\pi(f) \leq \pi(Tf)$], *voir* aussi John J. Sopka, *Thesis of the Harvard University*, 1950, p. 13, qui utilise la même hypothèse et redonne le même théorème.

([7]) Cas étudié par J. Kampé de Fériet, *Turbulencia*, Instituto National de Technica Aéronautica, Madrid, 1949, et repris par G. Birkhoff dans *Moyennes des fonctions bornées* (*Colloque d'Algèbre et de Théorie des nombres*, Paris, 1949).

(*) Séance du 9 mars 1953.

par deux vis pointeaux. Un contrepoids P, de position réglable sur le fléau E, équilibre le poids de D, de G et de B et assure la mise en tension de la suspension des flotteurs.

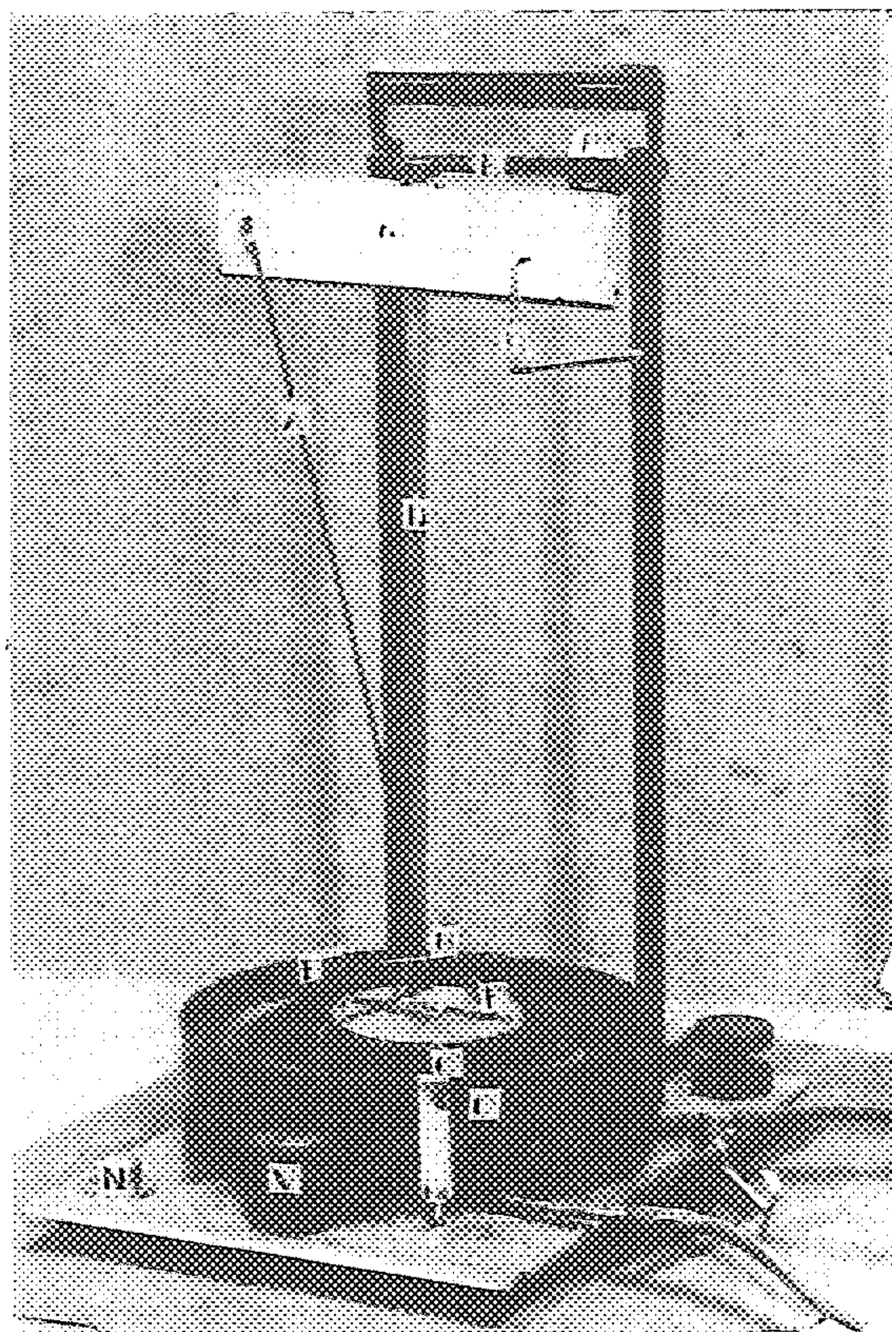


Fig. 1.

Lorsque les niveaux dans les cuves C et C′ varient, le fléau B oscille et l'aiguille A indique la différence de niveau sur la graduation G. L'ensemble des deux flotteurs, du fléau B, du montant D, de l'aiguille A et de la graduation G s'élève ou s'abaisse, la tension sur la suspension restant constante. Une aiguille R permet de repérer ce déplacement vertical. Le contrepoids P est fixé à une position telle qu'il assure la tension minimum sur la suspension. Le dispositif tout entier sera placé sur un plateau à crémaillère verticale qui permettra de ramener, pour chaque mesure, l'aiguille R à sa position initiale, correspondant également à la position de tarage.

L'appareil est sensible à une différence de niveau de 1/100ᵉ de millimètre (donnant un déplacement de l'aiguille A de 1/3 de millimètre); cette sensibilité est évidemment indépendante de la différence de niveau

mesurée, comme des valeurs absolues de ces niveaux. La figure 2 représente le tarage du comparateur.

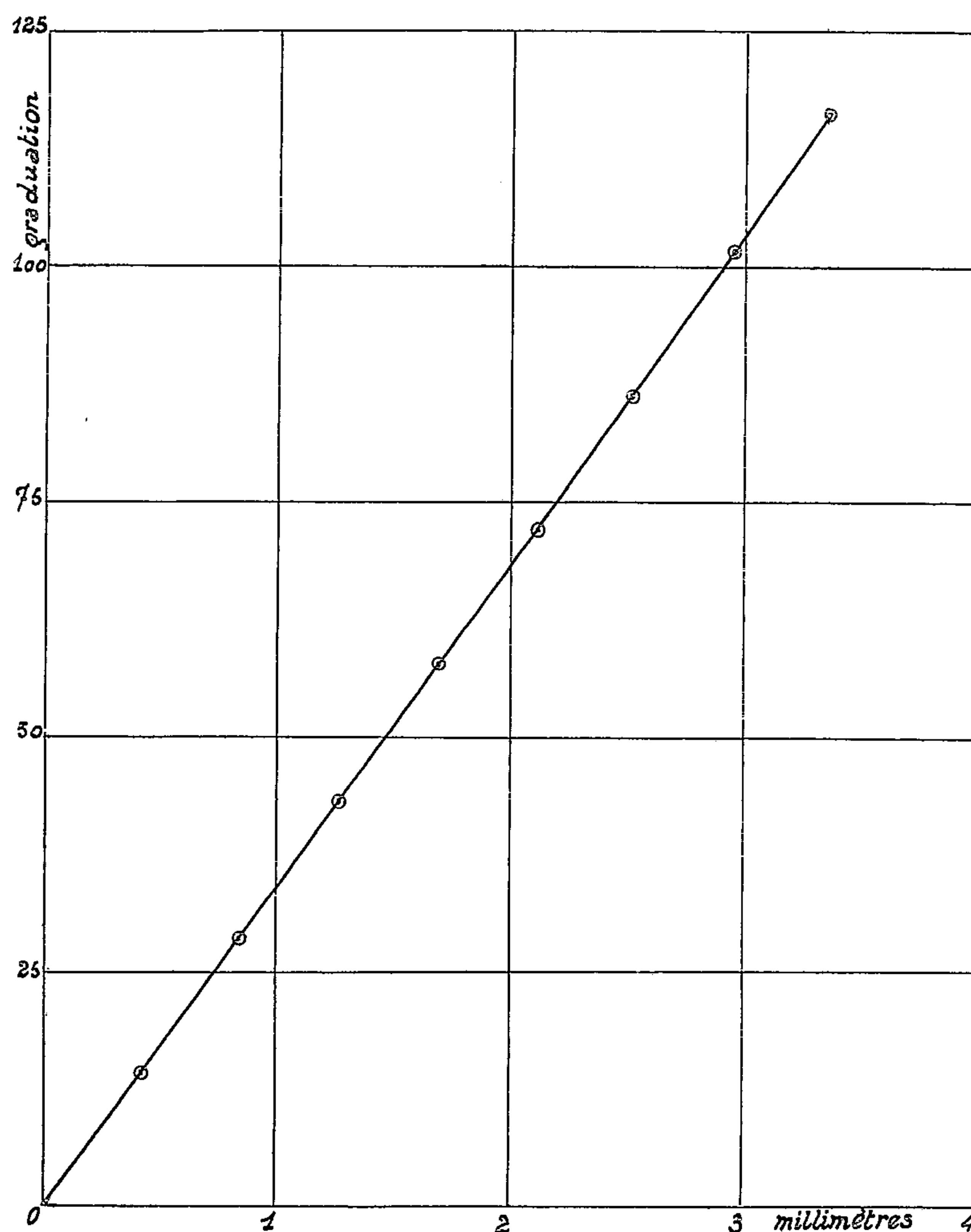


Fig. 2.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Intégrales opératorielles et extension de la mécanique ondulatoire.* Note de Mme Florence Destouches-Aeschlimann, présentée par M. Louis de Broglie.

Définition d'un système d'équations différentielles opératorielles; application à la Mécanique ondulatoire; définition des intégrales, propriétés. Extension de la Mécanique ondulatoire au cas de systèmes n'admettant pas d'hamiltonien. Exemples. Application à l'expérience de Millikan.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons défini récursivement la dérivée

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 364.

par rapport au temps d'un opérateur, sans référence à un hamiltonien. On peut utiliser cette définition pour écrire des équations différentielles entre opérateurs de ($\mathfrak{H}$) correspondant aux équations de la mécanique classique

$$\frac{\mathbf{d}^2\mathbf{M}_i}{\mathbf{d}t^2}=\mathbf{F}_i\bullet \qquad (i=1, \ldots, N), \tag{1}$$

où $\overrightarrow{\mathbf{OM}_i}$ désigne l'opérateur vectoriel de position et $\mathbf{F}_i$ l'opérateur force qui s'obtient par transposition à partir de la force de la Mécanique classique. On vérifie que, dans le cas où les forces $\mathbf{F}_i$ sont telles qu'il y ait une fonction hamiltonienne classique, les équations opératorielles (1) sont vérifiées identiquement en mécanique ondulatoire .

2. On appellera *intégrale* du système (1) une expression $F(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{z}_N; \mathbf{v}_{x,1}, \ldots, \mathbf{v}_{z,N}; t; \mathbf{a}_1, \ldots, \mathbf{a}_p)=\mathbf{0}$ contenant des opérateurs coordonnées et des vitesses (ou quantités de mouvement), le temps, et p opérateurs $\mathbf{a}_i$ jouant le rôle de constantes. Un certain nombre de propriétés des intégrales de systèmes différentiels numériques subsistent dans le cas opératoriel si elles sont convenablement transposées; en particulier, d'une intégrale dépendant de p constantes distinctes, on peut déduire p intégrales premières, pourvu qu'on puisse résoudre par rapport aux constantes. En vertu de la Note citée, pour que $\mathbf{A}$ soit un opérateur intégrale première au sens physique de la théorie des prévisions,

$$\mathbf{A}(t)\mathcal{U}(t, t_0)=\mathcal{U}(t, t_0)\mathbf{A}_0,$$

il faut et il suffit que $\mathbf{d}\mathbf{A}/\mathbf{d}t=\mathbf{0}$ lorsqu'il y a un hamiltonien;

3. La Mécanique ondulatoire sous sa forme habituelle ne permet pas de traiter des systèmes mécaniques qui, du point de vue classique, n'admettent pas de fonction hamiltonienne; mais la méthode opérationnelle permet de construire une extension de la Mécanique ondulatoire au cas où il n'y a pas de fonction hamiltonienne pour le problème classique correspondant : nous adopterons les équations (1) comme équations fondamentales de la Dynamique (les dérivées étant prises en notre sens), avec comme postulats (notamment sur les forces) les transposés de la Mécanique classique qui ont été indiqués par J. L. Destouches [2] et la règle quantique $\mathbf{p}_j\mathbf{q}_j-\mathbf{q}_j\mathbf{p}_j=i\hbar\bullet$, ou encore $\mathbf{p}=i\hbar(\partial/\partial x_j)$. Puis nous chercherons des intégrales du système (1) à partir desquelles pourront s'évaluer des prévisions.

4. Cette méthode s'applique en particulier au cas de forces dépendant de la vitesse. Par exemple, dans un mouvement à une dimension avec $\mathbf{F}=-k\mathbf{v}^2$, on aura les intégrales $(kt\bullet+\mathbf{a}).\mathbf{v}=m$, $\mathbf{x}-(m/k)\,\mathrm{Log}(kt\bullet+\mathbf{a})=\mathbf{b}$; la même méthode s'applique au cas d'une force en $\mathbf{v}^n$ (n entier positif quelconque).

---

[2] *Cours de théories physiques*, fasc. II : *La Mécanique ondulatoire* (Centre docum. univ., Paris, 1948), p. 104-114.

5. Un cas physiquement intéressant est celui de l'expérience de Maurice de Broglie ou de celle de Millikan décrit par la Mécanique ondulatoire étendue selon la méthode précédente, en se limitant à l'approximation où la particule chargée est assimilée à son centre de gravité et où l'on tient compte de l'effet moyen des molécules du gaz au moyen de la loi de Stokes corrigée ([3]). On aura comme équations

$$m\frac{d\vec{\mathbf{v}}}{dt}=(\varepsilon E-mg)\vec{\mathbf{z}}\bullet-k\vec{\mathbf{v}},\qquad \left(k=\frac{6\pi a\zeta}{1+\frac{L}{a}}\right);$$

ε est la charge, E le champ électrique, g l'intensité de la pesanteur, $\vec{\mathbf{z}}$ le vecteur unitaire de la verticale ascendante, k le coefficient fixé par la loi de Stokes corrigée. Les trois variables se séparent et l'on a les intégrales

$$m\mathbf{v}_x+k\mathbf{x}=\mathbf{a}_1,\qquad m\mathbf{v}_y+k\mathbf{y}=\mathbf{a}_2,\qquad m\mathbf{v}_z+k\mathbf{z}-(\varepsilon E-mg)t\bullet=\mathbf{a}_3,$$

$$\mathbf{x}-\mathbf{b}_1e^{-\frac{k}{m}t}-\mathbf{a}_1k^{-1}=0,\qquad \mathbf{y}-\mathbf{b}_2e^{-\frac{k}{m}t}-\mathbf{a}_2k^{-1}=0,$$

$$\mathbf{z}-\mathbf{b}_3e^{-\frac{k}{m}t}-k^{-1}(\varepsilon E-mg)(t-mk^{-1})\bullet-\mathbf{a}_3k^{-1}=0.$$

Sur ces relations, on voit que si le temps augmente indéfiniment, on a, quelles que soient les conditions initiales,

$$\mathbf{x}_\infty-\mathbf{a}_1k^{-1}=0,\qquad \mathbf{y}_\infty-\mathbf{a}_2k^{-1}=0,\qquad \mathbf{z}_\infty-k^{-1}(\varepsilon E-mg)(t-mk^{-1})\bullet-\mathbf{a}_3k^{-1}=0,$$

$$\mathbf{v}_{x,\infty}=0,\qquad \mathbf{v}_{y,\infty}=0,\qquad \mathbf{v}_{z,\infty}=k^{-1}(\varepsilon E-mg).$$

On retrouve donc ici les mêmes résultats qu'en Mécanique classique et l'on peut appliquer les formules limites précédentes dans les mêmes conditions. Pour avoir des indications plus précises sur ce mouvement, il faudrait calculer effectivement les fonctions d'onde, et alors les conditions aux limites fixées par les armatures du condensateur viendront imposer des conditions aux valeurs propres des opérateurs $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ (quantification), mais la valeur limite pour la vitesse qui seule intervient dans l'expérience considérée est indépendante de ces opérateurs et les formules classiques de l'expérience de Millikan demeurent valables quand on traite le problème en mécanique ondulatoire ainsi étendue. Ceci montre que les méthodes opératorielles n'ont pas seulement un intérêt formel, mais aussi un intérêt physique puisqu'elles permettent d'aborder des problèmes qui sont inaccessibles aux méthodes usuelles de la Mécanique ondulatoire.

([3]) J. PERRIN, *Les atomes* (Alcan, Paris, 1927), p. 245-251.

HAUTES FRÉQUENCES. — *Un discriminateur hyperfréquence*. Note (*) de MM. GASTON RAOULT et RENÉ FANGUIN, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous nous sommes proposé de réaliser un banc de mesure sur 3 cm de longueur d'onde, qui soit stabilisé en fréquence. Pour cela nous avons transposé en circuits hyperfréquence les circuits bien connus des spécialistes de la modulation de fréquence.

Le problème consiste à obtenir une tension proportionnelle à un écart de fréquence $d\omega$ (1), (2).

Nous savons que lors du passage à la résonance, la phase du signal issu d'un circuit résonant varie de o à π, le déphasage étant de 90° pour la résonance. En additionnant à un signal incident soit le signal issu du circuit résonant, soit ce même signal déphasé de π, nous obtenons deux tensions qui sont égales en grandeur à la résonance (hypothénuses de triangles rectangles symétriques) et dont la différence est, pour de petites déviations de fréquence de part et d'autre de la résonance proportionnelle à cette déviation (les extrémités des vecteurs représentatifs décrivent deux cercles symétriques). On obtient une courbe de différence analogue aux courbes de Ketteler-Helmholz dites de dispersion anormale, qu'on obtient au voisinage des bandes d'absorption optique, pour l'indice de réfraction, par exemple.

Nous avons pris une cavité résonnante (ondemètre HO II) soudée sur le grand côté du guide, et excitée par une fente perpendiculaire à l'axe du guide, parallèle à l'axe de révolution de la cavité. Une partie de l'énergie de la cavité est reprise par un trou à 90° de la fente excitatrice (pour éliminer le mode H_{311} toujours possible) et envoyée dans la branche H d'un « té magique ». On obtient ainsi aux deux extrémités du té des tensions en opposition de phase (à des distances égales de la jonction).

Le signal incident est pris, au delà de la cavité, par un couplage directif à large bande (3) et envoyé dans un guide à 90° de sa direction; il se réfléchit alors sur un piston réglable (pour obtenir le déphasage correct) et se dirige dans la branche E du té magique précédent. On obtient ainsi à des distances égales de la jonction deux tensions en phase.

On voit que des détecteurs placés aux extrémités du té feront les deux additions dont il a été question plus haut, suivies du redressement de la tension.

Avec des cristaux détecteurs de type français ou anglais, la moustache est à

(*) Séance du 9 mars 1953.

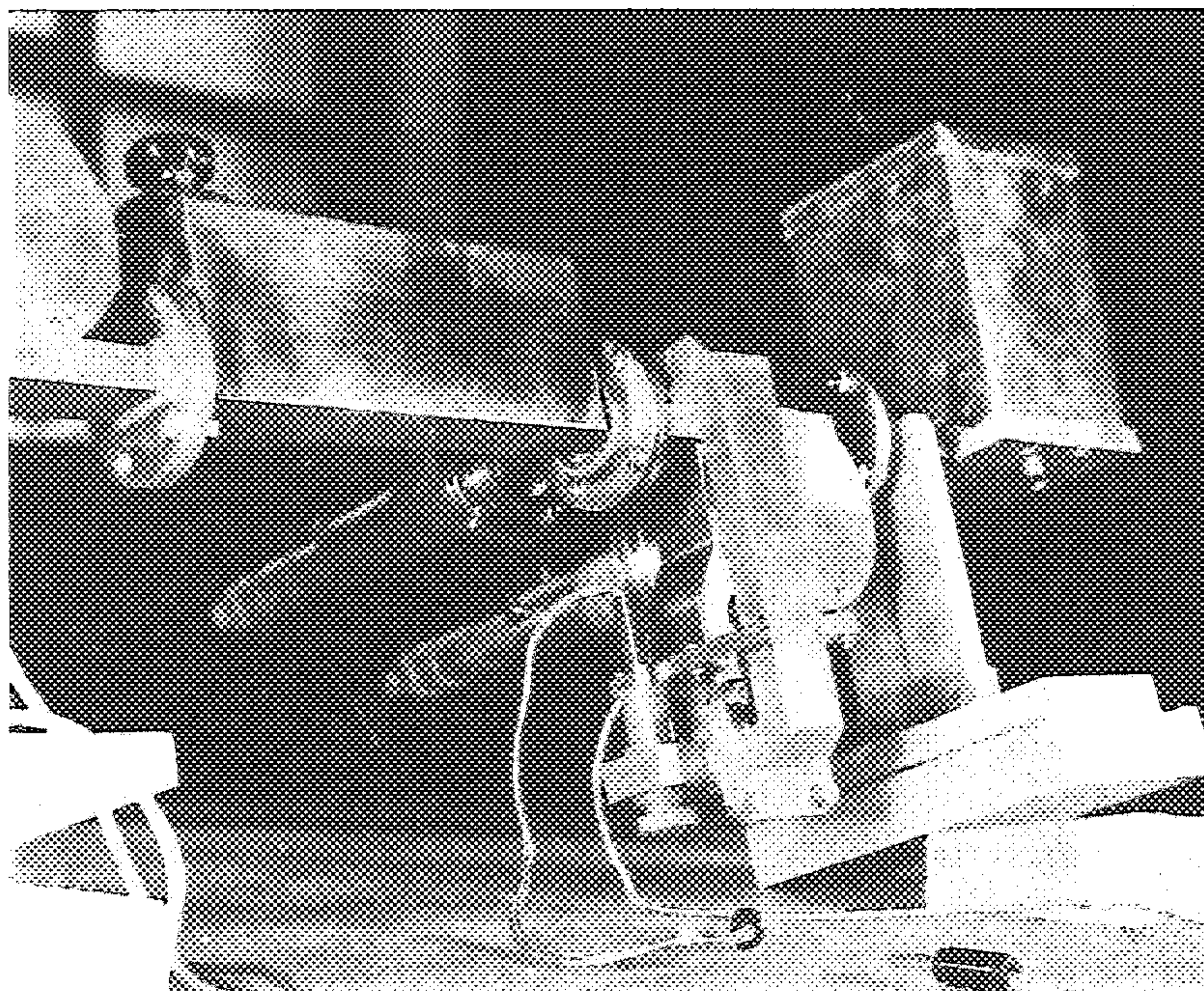
(1) MONTGOMERY, *Technique of microwave measurements M. I. T.*, p. 58,

(2) PIRCHER, *L'onde électrique*, 31, n° 288, 1951, p. 144.

(3) SURDIN, *J. I. E. E.*, 93, Part. IIIA, n° 4, 1946, p. 725.

la masse, les deux détecteurs sont donc en parallèle, la tension recueillie entre les pointes est donc la différence cherchée, dite tension d'erreur.

Avec un cristal détecteur de type français et un de type américain (ce dernier ayant le silicium à la masse), nous pourrons recueillir une tension qui ne sera plus différence, mais somme des tensions détectées, et nous réaliserons ainsi le montage dit « ratio detector » ([4]) qui permet d'obtenir une tension d'erreur indépendante de l'intensité du signal, donc de la puissance envoyée par le klystron.



Pour obtenir une stabilisation en fréquence, il faut amplifier la tension d'erreur et l'envoyer, convenablement polarisée, sur le réflecteur du klystron. Ceci est obtenu de deux façons :

soit avec un amplificateur symétrique;

soit avec un amplificateur ordinaire à courant continu.

Si nous définissons le facteur de stabilisation comme étant le rapport $d\omega_0/d\omega$ des variations de fréquence obtenues sans stabilisation et avec, un calcul simple montre que si G est le gain de l'amplificateur, a le coefficient du klystron (variation de fréquence pour une variation de tension réflecteur, ici 1,1 Mc/s/V) et m la pente $dv/d\omega$ de la courbe de réponse du discriminateur, on a

$$\frac{d\omega_0}{d\omega} = 1 + aGm.$$

([4]) Seeley et Avins, *R. C. A. Rev.*, 8, n° 2, 1947, p. 201.

Ce qui peut s'écrire, en négligeant 1 devant le deuxième terme

$$s = \frac{d\omega_0}{d\omega} = a\mathrm{G}\,m.$$

Nous avons obtenu : $\mathrm{G} = 2\,000$; $\mathrm{m} = 0{,}5$ V/Mc/s d'où $s = 1\,100$.

Il est nécessaire de prendre toutes les précautions d'usage pour éviter les accrochages, et de soigner les découplages. Les conditions d'atténuation en fonction de la fréquence imposées aux amplificateurs à contre-réaction (dont notre stabilisateur est un cas particulier) sont obtenues sans précautions spéciales.

Nous avons même la possibilité, en modulant l'une des grilles d'entrée de l'amplificateur, d'obtenir une modulation de fréquence du klystron, chaque fréquence étant elle-même stabilisée. Ceci peut être très utile.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'élimination des effets des défauts d'alignement dans le cosmotron à forte convergence.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre qu'un choix judicieux du point de fonctionnement du cosmotron permet d'éviter les pertes de particules dues à des défectuosités dans l'alignement des secteurs magnétiques.

1. Le mode de focalisation des particules récemment proposé pour le cosmotron par Courant, Livingstone et Snyder [1] comporte l'alignement sur l'orbite moyenne de secteurs magnétiques, alternativement focalisants et défocalisants dans le plan médian. On estime que cet alignement est susceptible d'être réalisé à 1/10 de millimètre près. Mais les décalages δ_i ainsi introduits provoquent la perte des particules au bout de quelques révolutions après l'injection, lorsque l'on adopte les valeurs des paramètres de fonctionnement proposées par Courant [1]. On va montrer ici qu'il est possible d'éviter la perte des particules due aux défauts d'alignement δ_i en choisissant d'autres valeurs pour ces paramètres de fonctionnement.

2. Il y a au total N secteurs magnétiques, sous-tendant chacun l'angle $2\theta_0 = 2\pi/\mathrm{N}$. Le champ magnétique dans le plan médian est supposé linéaire, de la forme $\mathrm{H}(r) = \mathrm{H}_0[1 \pm n(r - r_0)/r_0]$ suivant que le secteur est focalisant ou défocalisant, r_0 étant le rayon de l'orbite moyenne et $n \gg 1$. Les amplitudes z des oscillations bétatroniques naissant après l'injection seront, au deuxième ordre près, de la forme

$$(1)\qquad \begin{cases} z_i = a_i \cos\sqrt{n}\,\theta + b_i \sin\sqrt{n}\,\theta + \delta_i & \text{pour un secteur focalisant,} \\ z_{i+1} = a_{i+1} e^{\sqrt{n}\,\theta} + b_{i+1} e^{-\sqrt{n}\,\theta} + \delta_{i+1} & \text{pour un secteur défocalisant.} \end{cases}$$

(1) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1190.

Partant des conditions initiales a_1, b_1 à l'injection, on trouve qu'après M révolutions, les coefficients $a_{(M)}$, $b_{(M)}$ qui définissent au moyen de (1) l'amplitude des oscillations sont donnés par

$$(2)\qquad \begin{cases} a_{(M)} + kb_{(M)} = \alpha^{M-1}(a_1 + kb_1) + \sigma(n,\ N,\ \delta_i)[1 + \alpha + \alpha^2 + \ldots + \alpha^{M-2}], \\ a_{(M)} - kb_{(M)} = \beta^{M-1}(a_1 - kb_1) + \tau(n,\ N,\ \delta_i)[1 + \beta + \beta^2 + \ldots + \beta^{M-2}]; \end{cases}$$

où les fonctions $\alpha(n,\ N)$, $\beta(n,\ N)$, $k(n,\ N)$, $\sigma(n,\ N,\ \delta_i)$ et $\tau(n,\ N,\ \delta_i)$ ne dépendent pas des conditions initiales. On peut démontrer que dans la région de stabilité des trajectoires, $\alpha = e^{i\varphi}$, $\beta = e^{-i\varphi}$. Les formules (2) montrent alors que si

$$(3)\qquad \alpha \neq 1$$

les particules ne seront pas perdues, car alors, les expressions $|1 + \alpha + \ldots + \alpha^{M-2}|$ et $|1 + \beta + \ldots + \beta^{M-2}|$ restent bornées quel que soit M. La condition (3) tous calculs effectués, prend la forme

$$(4)\qquad N\psi \neq 4\lambda\pi, \qquad \text{avec}\quad \psi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{1 - \cos^2 2\sqrt{n}\,\theta_0 \operatorname{ch}^2 2\sqrt{n}\,\theta_0}}{\cos 2\sqrt{n}\,\theta_0 \operatorname{ch} 2\sqrt{n}\,\theta_0} \quad \text{et } \lambda \text{ entier.}$$

3. Ainsi, il existe, à l'intérieur de la région de stabilité ([1]), une famille de courbes, coupant l'axe de cette région aux points définis par $N\psi = 4\lambda\pi$, sur lesquelles on ne doit pas choisir le point de fonctionnement du cosmotron. En particulier, les particules ne seront pas perdues si l'on établit ce point de fonctionnement sur l'axe, partout où $N\psi \neq 4\lambda\pi$. Courant ([1]) préconisait $N = 4\sqrt{n} = 240$. Si dans (4), nous faisons $N = 4\sqrt{n}$, il vient $N \neq 8\lambda$. On comprend alors que les particules fussent perdues en ce cas, $N = 240$ étant multiple de 8.

Aux oscillations bétratoniques normales se superposeront en conséquence, lorsque $N\psi \neq 4\lambda\pi$, des oscillations dues aux défauts d'alignement δ_i représentées par les termes en $\sigma(n,\ N,\ \delta_i)$ et $\tau(n,\ N,\ \delta_i)$. Il s'agira maintenant de les rendre minima.

OPTIQUE. — *Mesure du facteur de réflexion d'un dioptre silice-vapeur de mercure à l'intérieur du domaine spectral de la raie de résonance* λ 2537 Å. Note de MM. **Robert Lennuier** et **Jean-Louis Cojan**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le rayonnement λ 2 537 issu du monochromateur hyperfin décrit dans une précédente Note ([1]) est envoyé, sous l'incidence normale, sur la fenêtre plane très légèrement prismatique qui ferme une cuve de silice scellée contenant la vapeur de mercure; un four convenable permet de contrôler la pression de la vapeur. Les intensités des deux faisceaux provenant respectivement des réflexions sur les dioptres silice-vapeur de mercure et

([1]) R. Lennuier et J. L. Cojan, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1634.

air-silice, sont comparées à l'aide d'une cellule multiplicatrice (RCA 1 P 28). Le monochromateur balaye l'intervalle spectral couvrant les cinq composantes hyperfines de λ 2 537, la longueur d'onde variant sensiblement

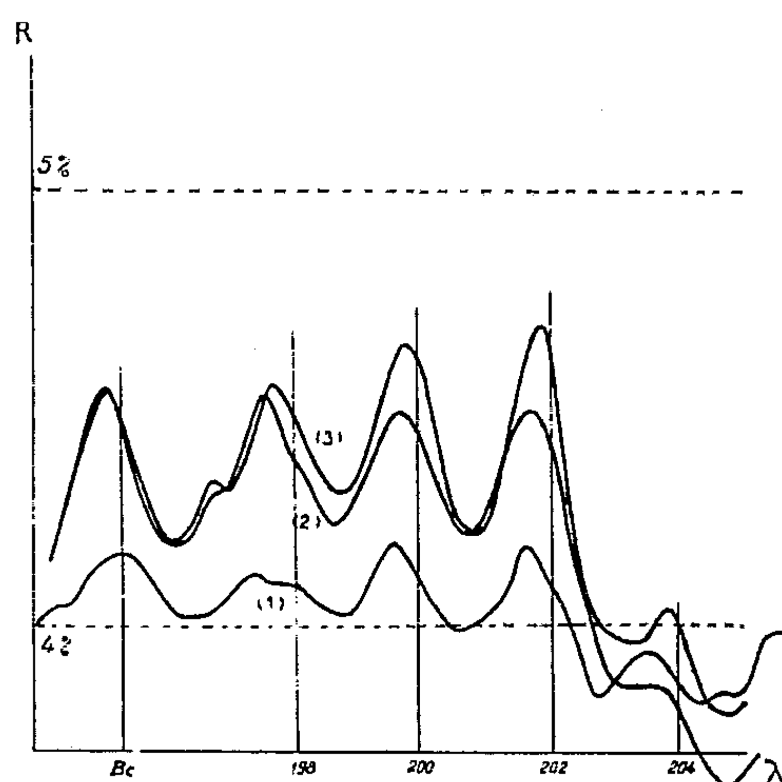


Fig. 1.

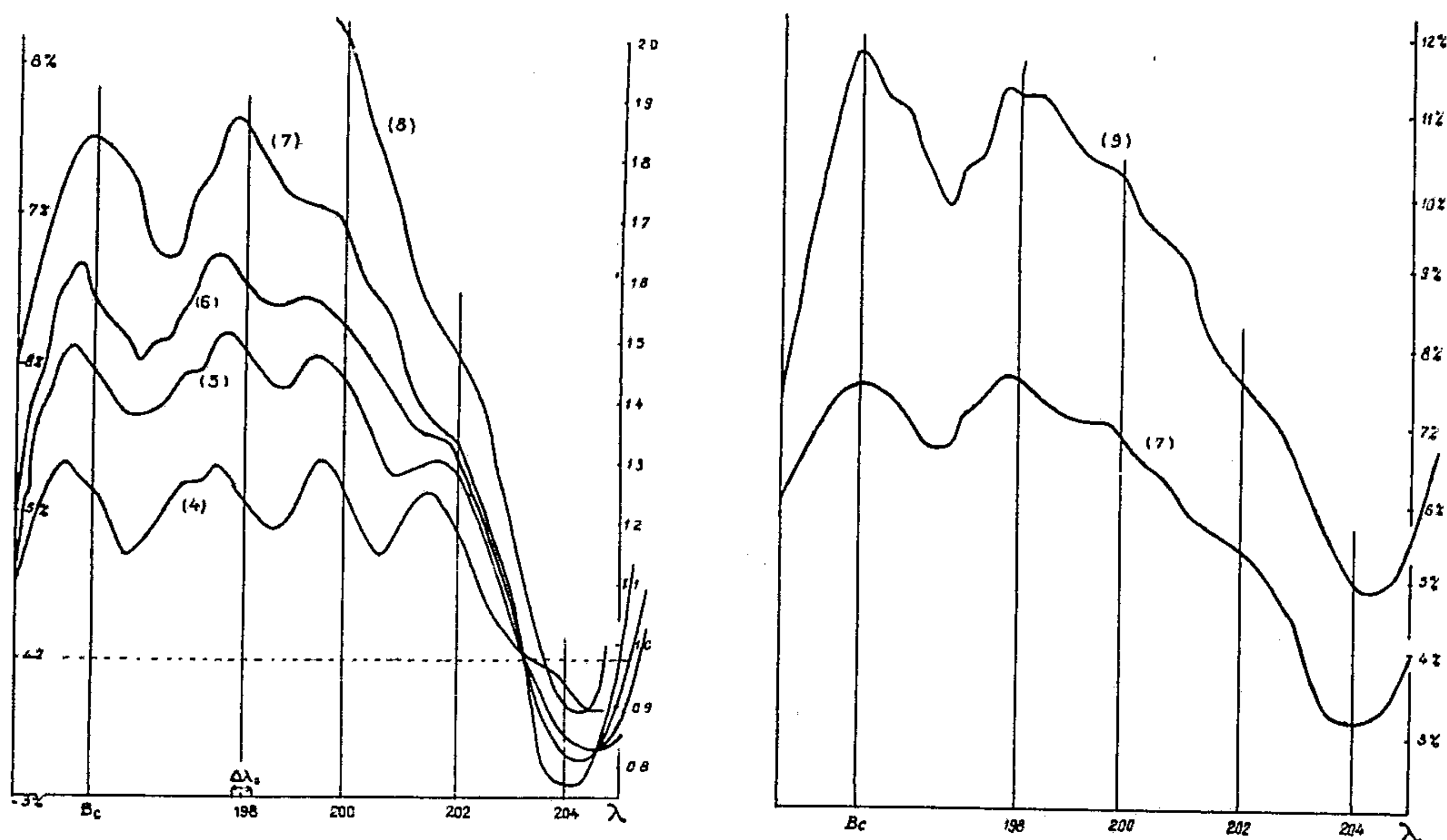


Fig. 2.

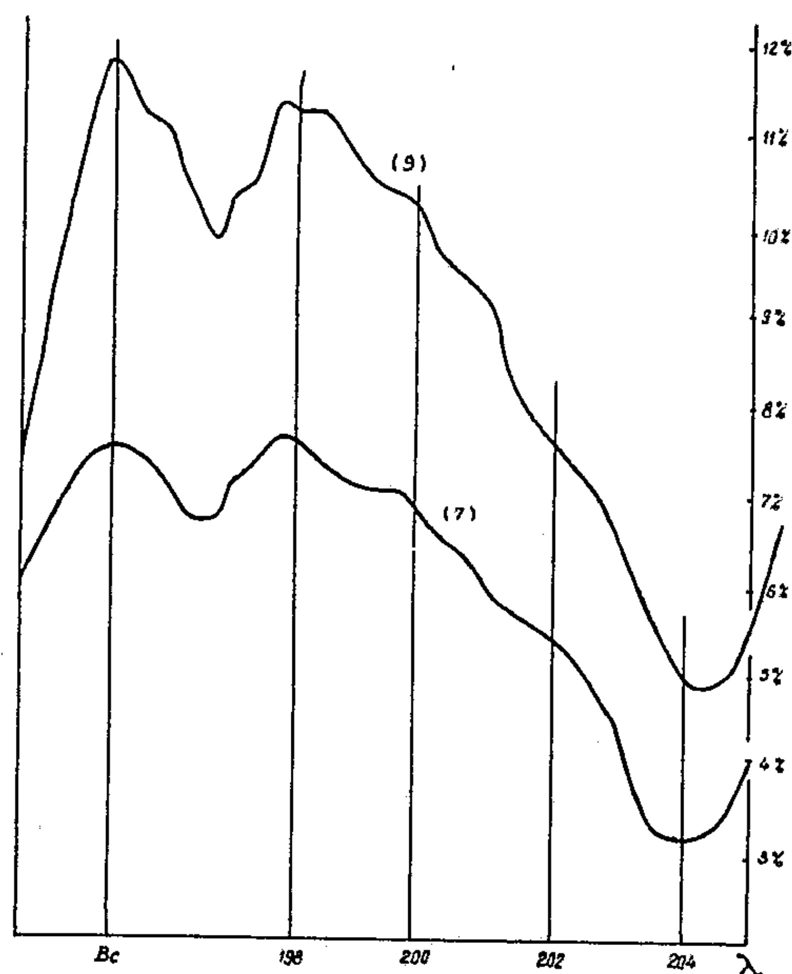


Fig. 3.

(1) : 180°; 8,8 mm. — (2) : 201°; 17,8 mm. — (3) : 221°; 33 mm. — (4) : 248°; 70 mm. — (5) : 281°; 161 mm. — (6) : 292°; 207 mm. — (7) : 313°; 325 mm. — (8) : 340°; 558 mm. — (9) : 360°; 806 mm.

de 1 mÅ entre deux mesures consécutives. On trace ainsi point par point les courbes qui représentent pour diverses valeurs de la pression, la variation du facteur de réflexion en fonction de λ. Les figures 1, 2 et 3 reproduisent ces courbes; l'axe des abscisses (λ croissants) porte la position de chacun des centres hyperfins de résonance, désigné par le nombre de

masse de l'isotope pair correspondant (les centres correspondant aux isotopes impairs et qui coïncident avec l'un des précédents n'ont pas été notés; le centre Bc est celui des composantes dues aux isotopes 199 et 201). Les intervalles ont été discutés précédemment [1]; rappelons pour fixer l'échelle que la distance [198]-[200] est très sensiblement de 10 mÅ.

Ces courbes appellent les commentaires suivants :

a. Elles manifestent une structure qui, analogue à la structure hyperfine de la raie de résonance aux faibles pressions (courbes 1 et 2) se distingue encore autour des composantes de plus courtes longueurs d'ondes à 1 atm (courbe 9);

b. Dès les basses pressions, on constate que la réflexion est relativement beaucoup plus faible sur la composante de plus grande longueur d'onde (centrée sur 204) : en résonance celle-ci a une intensité du même ordre que la composante Bc. Lorsque la pression s'élève, cette extinction relative s'accentue et gagne progressivement les composantes précédentes, [202] puis [200]. On observe enfin dans la région [204] un abaissement du pouvoir réflecteur à des valeurs inférieures à 0,04, facteur de réflexion silice-vide sous incidence normale;

c. Les maxima sont décalés sensiblement de 2 mÅ du côté des courtes longueurs d'ondes, par rapport aux centres hyperfins.

On explique quantitativement ces faits par le calcul théorique de la dispersion de la vapeur; il faut calculer la courbe de dispersion relative à chaque centre hyperfin, en attribuant aux oscillateurs atomiques un amortissement qui, au-dessus de 180°, est pratiquement l'amortissement de choc calculé par Weisskopf [2], [3]; les courbes de dispersion doivent ensuite être composées en raison de leur chevauchement; celui-ci est responsable de la disparition progressive des maxima de réflexion sur [204], puis [202] et [200] les branches « anti-réfléchissantes » des courbes de dispersion accumulant leurs effets du côté des grandes longueurs d'ondes.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'absorption de l'oxyde azotique solide entre 2400 et 1600 Å.* Note (*) de Mme **Janine Granier-Mayence** et M. **Jacques Romand**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les auteurs montrent qu'à la température de 20° K le spectre d'absorption de l'oxyde azotique solide entre 2400 et 1600 Å présente une unique bande continue, dont l'origine ne peut être expliquée qu'en faisant appel à de nouveaux niveaux d'énergie appartenant à la molécule associée N_2O_2.

---

(2) *Physik. Z.*, 1933, p. 1.

(3) Aux faibles pressions le calcul de la dispersion est beaucoup plus délicat. Une Note de M. J. L. Cojan en indiquera prochainement le principe.

(*) Séance du 9 mars 1953.

Différentes méthodes d'investigation ont mis en évidence une association de l'oxyde azotique à l'état condensé ([1]), ([2]), ([3]). Il nous a paru utile de compléter les données déjà obtenues sur ce corps par l'étude du spectre d'absorption ultraviolet du solide, nous réservant d'aborder ultérieurement l'étude du liquide, dont le spectre d'absorption est déjà connu en partie ([1]), ([4]).

Ce travail a été effectué au moyen du même appareillage que dans le cas de l'oxyde azoteux solide ([5]). Mais la tension de vapeur de l'oxyde azotique solide étant trop élevée à la température de l'azote liquide, nous avons dû refroidir le cryostat au moyen d'hydrogène liquide (20°K environ). Nous avons superposé plusieurs couches évaporées pendant des temps connus et en utilisant une réserve de gaz de volume suffisamment grand pour que la pression reste sensiblement constante pendant la durée de l'évaporation (quelques secondes à deux minutes environ); le volume de gaz débité par l'éjecteur est donc en principe proportionnel au temps.

Les résultats obtenus dans ces conditions peuvent être résumés comme suit :

Le spectre d'absorption dans la région 2400-1600 Å se compose d'une unique bande continue ne présentant pas de fluctuations et dont le maximum se trouve au voisinage de 2100 Å. Cette bande est très intense : un calcul approximatif de l'épaisseur des couches évaporées montre qu'une densité optique d égale à 1 au voisinage du maximum est obtenue pour une épaisseur de 0,02 μ. Sur la figure 1, nous avons porté d en fonction de λ pour une des couches obtenues (100 Å environ).

Nous remarquons particulièrement la disparition des bandes électroniques de NO gazeux, β, γ, δ, ε; or la fréquence fondamentale de NO (1876 cm^{-1}) est peu modifiée par le passage à l'état condensé : 1862 cm^{-1} ([1]), ([2]). Un calcul fait à partir de l'épaisseur approximative de la couche solide, montre que pour l'épaisseur correspondante du gaz, les bandes des systèmes γ et δ devraient encore être observables du moins au-dessous de 1850 Å, région où l'absorption continue ne peut plus les masquer. L'état de base étant peu modifié, d'après ce que nous venons de dire, les états excités de la molécule doivent donc être fortement perturbés. Un déplacement d'ensemble des bandes électroniques semble impossible car ce déplacement vers les grandes fréquences devrait être beaucoup trop grand : au moins 19000 cm^{-1}.

Notons que dans le gaz le début d'une très faible bande continue a déjà été observée ([1]), ([6]) entre 2600 et 2100 Å; l'intensité de cette bande augmentant

---

([1]) J. MAYENCE, *Thèse*, Paris, 1950; *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 453.

([2]) A. L. SMITH, W. E. KELLER et H. L. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 189.

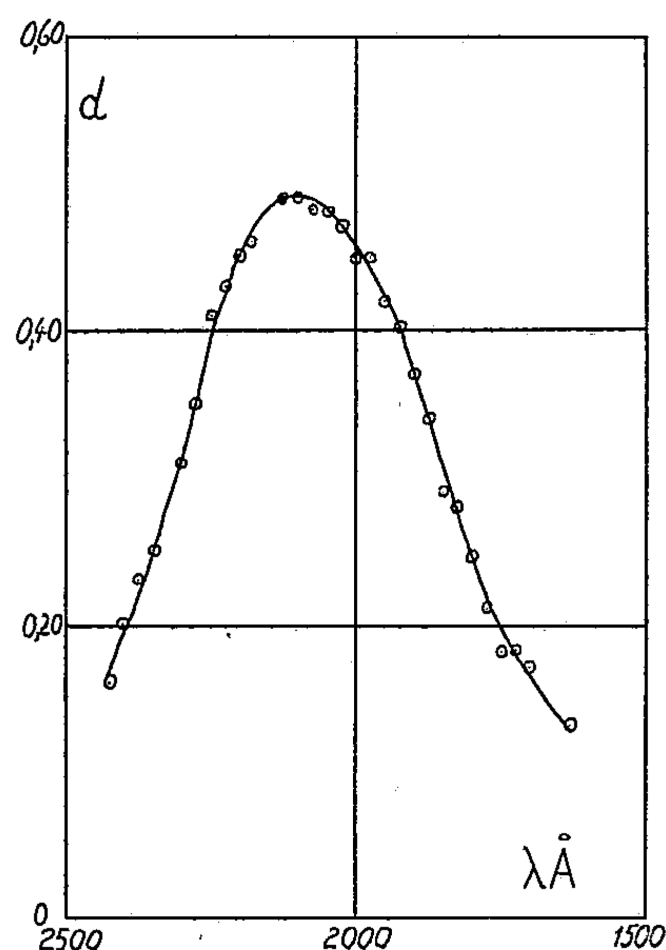
([3]) W. J. DULMAGE, E. A. MEYERS et W. N. LIPSCOMB, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1432.

([4]) B. VODAR, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1467.

([5]) J. ROMAND et J. GRANIER-MAYENCE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1023.

([6]) H. J. BERSTEIN et G. HERZBERG, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 77.

lorsque la température diminue (⁷). On a suggéré que cette bande était due au très faible pourcentage de molécules N_2O_2 existant dans NO gazeux. Dans le liquide on observe également une absorption continue très intense (⁴) qui présente un minimum vers 4600 Å mais croît ensuite très rapidement dans



l'ultraviolet et que l'on attribue également à N_2O_2. La bande que nous observons sur le solide doit avoir la même origine; cette bande s'étend également au delà de 40 000 cm^{-1}, et ne peut s'expliquer par une transition entre les états connus de la molécule NO, l'énergie de dissociation de cette dernière étant trop élevée. Il faut donc admettre l'existence de nouveaux niveaux appartenant à la molécule N_2O_2, car dans le cas de NO comprimé par un gaz étranger transparent (argon ou azote), la même bande n'apparaît pas. On peut penser que la bande continue est due à une transition entre un état de base et un état excité dont l'énergie de dissociation serait l'énergie de la liaison N—N(4000 cal).

Notons qu'une indétermination subsiste sur l'épaisseur des couches évaporées. Le calcul a été fait à partir d'hypothèses déjà admises pour d'autres corps (⁸), mais alors la densité optique ne varie pas proportionnellement aux épaisseurs ainsi calculées. Différentes possibilités ont été envisagées; il est certain que dans le cas de NO les couches sont beaucoup plus minces que dans le cas de N_2O par exemple, et par suite les conditions expérimentales plus délicates. Il est possible que la structure de la couche soit discontinue et intro-

(⁷) L. D'Or, A. De Lattre et P. Tarte, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 1064.
(⁸) J. Romand et B. Vodar, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 950.

duise une variation anormale de la densité avec l'épaisseur ([9]). L'étude du spectre du liquide dans la même région apporterait des précisions intéressantes.

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Montée initiale de la brillance de produits électroluminescents sous l'action d'un champ alternatif.* Note (*) de Mme FRANÇOISE VIGEAN, présentée par M. Jean Cabannes.

La brillance d'un produit électroluminescent, aussitôt après l'application du champ alternatif, part d'une valeur faible, croît très rapidement, puis plus lentement, pour n'atteindre sa valeur définitive qu'au bout de plusieurs minutes. On propose une explication appuyant les hypothèses actuelles sur le mécanisme de l'électroluminescence.

1. J'ai étudié l'établissement de la brillance B à partir de l'instant t d'application du champ, utilisant une cellule à électrode transparente du type décrit par G. Destriau ([1]) et mesurant la brillance au moyen d'une cellule photoélectrique à couche d'arrêt.

B croît d'abord très rapidement pendant les dix premières secondes, puis n'augmente que beaucoup plus lentement pour n'atteindre sa valeur d'équilibre qu'au bout d'un temps de l'ordre de 10 mn, variable suivant le produit utilisé. En voici deux exemples :

t	5 s.	15 s.	30 s.	1 mn.	2 mn.	5 mn.	10 mn.
ZnS(Cu) bleu : B	104	113	115	116	118	121	121
ZnS(Mn) bleu : B	99	114	121	125	133	134	135

Parfois la brillance décroît ensuite légèrement pour des durées de fonctionnement plus élevées.

2. Afin d'étudier l'évolution de la brillance dans les premières fractions de seconde qui suivent immédiatement l'application du champ, G. Destriau et moi-même avons utilisé un multiplicateur d'électrons associé avec un oscillographe cathodique à deux courbes. On cinématographie l'écran de l'oscillographe dès l'instant où le champ est appliqué. Quelques enregistrements reproduits ci-dessous représentent les premières pulsations de B pour un champ alternatif de 50 p/s. La brillance s'élève progressivement et les pulsations vont rapidement en croissant.

On constate : *a.* une montée progressive de la brillance entre les maxima,

(9) D'autre part, il semble improbable qu'une structure de vibration non résolue par le spectrographe soit la cause de cette variation anormale car la fréquence devrait être inférieure à 40 cm^{-1}, valeur correspondant au pouvoir de résolution de notre appareil.

(*) Séance du 2 mars 1953.

(1) *Philosophical Mag.*, 7e série, 38, 1947, p. 713 et 720.

due au remplissage des pièges, analogue à la montée observée avec d'autres modes d'excitation; *b*. se superposant à cette montée, une augmentation de l'amplitude des pulsations des ondes de brillance; la première demi-onde est extrêmement faible.

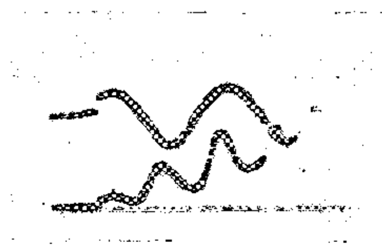


Fig. 1. — Mise du champ.

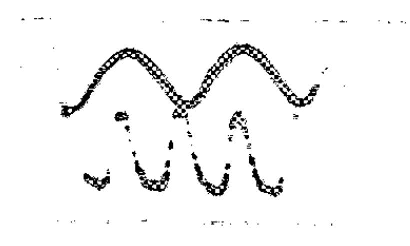


Fig. 2. — Quelques secondes après.

3. L'explication qui nous paraît à l'heure actuelle la plus probable est la suivante : l'électroluminescence (effet Destriau) fait intervenir l'excitation des centres luminogènes par des électrons de la bande de conductibilité ayant acquis une énergie suffisante ([1]). Ces électrons seraient amenés dans cette bande à partir de niveaux donneurs d'électrons d'une profondeur de quelques dizièmes d'électrovolts et accélérés ensuite ([2]).

De tels niveaux donneurs, responsables du départ du phénomène, existent dans le ZnS et sont pleins dès avant l'excitation (niveaux électroniques de surface et aussi niveaux d'impuretés comme ZnO de type *n*). Mais de plus, dès l'électroluminescence amorcée, des pièges à électrons initialement vides se remplissent fournissant ainsi des niveaux donneurs supplémentaires également susceptibles d'alimenter la bande de conductibilité.

L'effet *b* sur les ondes de brillance est dû à l'augmentation du nombre de centres excités, résultant de l'augmentation du nombre des électrons accélérés; c'est une fluorescence due au champ. L'effet *a* sur la composante non périodique de la lumière émise est dû à deux causes : vidage normal des pièges dans les centres, c'est-à-dire phosphorescence normale excitée par l'électroluminescence et surtout vidage de ces pièges par les électrons accélérés qui, s'ils sont capables d'exciter les centres, sont capables *a fortiori* de vider les pièges. Ce dernier processus est une sorte d'effet Gudden-Pohl perpétuel ([3]), les pièges étant alimentés sans interruption pendant toute la durée d'application du champ.

4. J'ai observé des effets analogues sur l'effet Gudden-Pohl d'électrophotoluminescence. On peut annuler cet effet par vidage thermique ou

---

([2]) D. Curie, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 135.

([3]) Dans l'effet Gudden-Pohl proprement dit, le remplissage préalable des pièges est obtenu par insolation. Ici ce remplissage provient d'électrons amenés par le champ dans la bande de conductibilité.

infrarouge des milieux donneurs. Il ne réapparaît que progressivement après plusieurs illuminations successives.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des rayonnements émis par* $^{126}_{53}I$. Note (*) de Mmes **Nadine Marty**, **Hélène Langevin** et M. **Pierre Hubert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

^{126}I de période 13 jours a été étudié par Mitchell [1] qui indique deux spectres β d'énergies maxima, 1,268 et 0,85 MeV et d'intensités respectives 27 et 73 %, et un rayonnement γ de 0,395 MeV.

Perlman et Friedlander [2] d'autre part ont mis en évidence, en plus des résultats trouvés par Mitchell, des photons d'annihilation provenant de l'émission d'un spectre β^+ d'intensité environ 2 % de celle des β^-, une capture électronique telle que le rapport capt. électr./$\beta^- = 1,44$ et un rayonnement γ faible de 640 keV qui se placerait, sans doute, dans la branche capture K. Ils signalent, en outre, l'existence de coïncidences Xγ et γγ.

Nous avons repris l'étude des rayonnements de cet isotope à l'aide du spectromètre à lentille magnétique du laboratoire de Synthèse atomique [3] et à l'aide d'une installation de compteurs à scintillations mise au point par Michel Langevin au laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France. L'analyse des photons était faite avec un cristal de INa (activé au Tl) monté dans une boîte hermétique sur un photomultiplicateur E. M. I. 5311. Les impulsions, après passage dans un amplificateur proportionnel étaient analysées par un sélecteur à une bande. Des coïncidences βγ étaient étudiées en ne déclenchant l'amplificateur que pour des impulsions en coïncidence avec les impulsions produites dans un compteur cloche à fenêtre de mica de 2 mg/cm². De même, dans le cas des coïncidences γγ ou γX, le sélecteur ne comptait que les rayons γ ou X en coïncidence avec des photons γ détectés avec un deuxième ensemble cristal INa, photomultiplicateur E. M. I. suivi d'un discriminateur.

Les sources préparées par réaction (*d*, *dn*) sur ^{127}I sous forme de INa à l'aide de deutons de 28 MeV, nous ont été fournies par l'équipe du synchrocyclotron Philips d'Amsterdam; elles contenaient environ 5 μc pour 15 mg de I.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° Au spectromètre à lentille magnétique, avec une source intense mais épaisse nous avons mis en évidence un spectre d'électrons positifs d'énergie maxima $1,21 \pm 0,05$ MeV, le rapport β^+/β^- étant $(2,7 \pm 0,2)$ %.

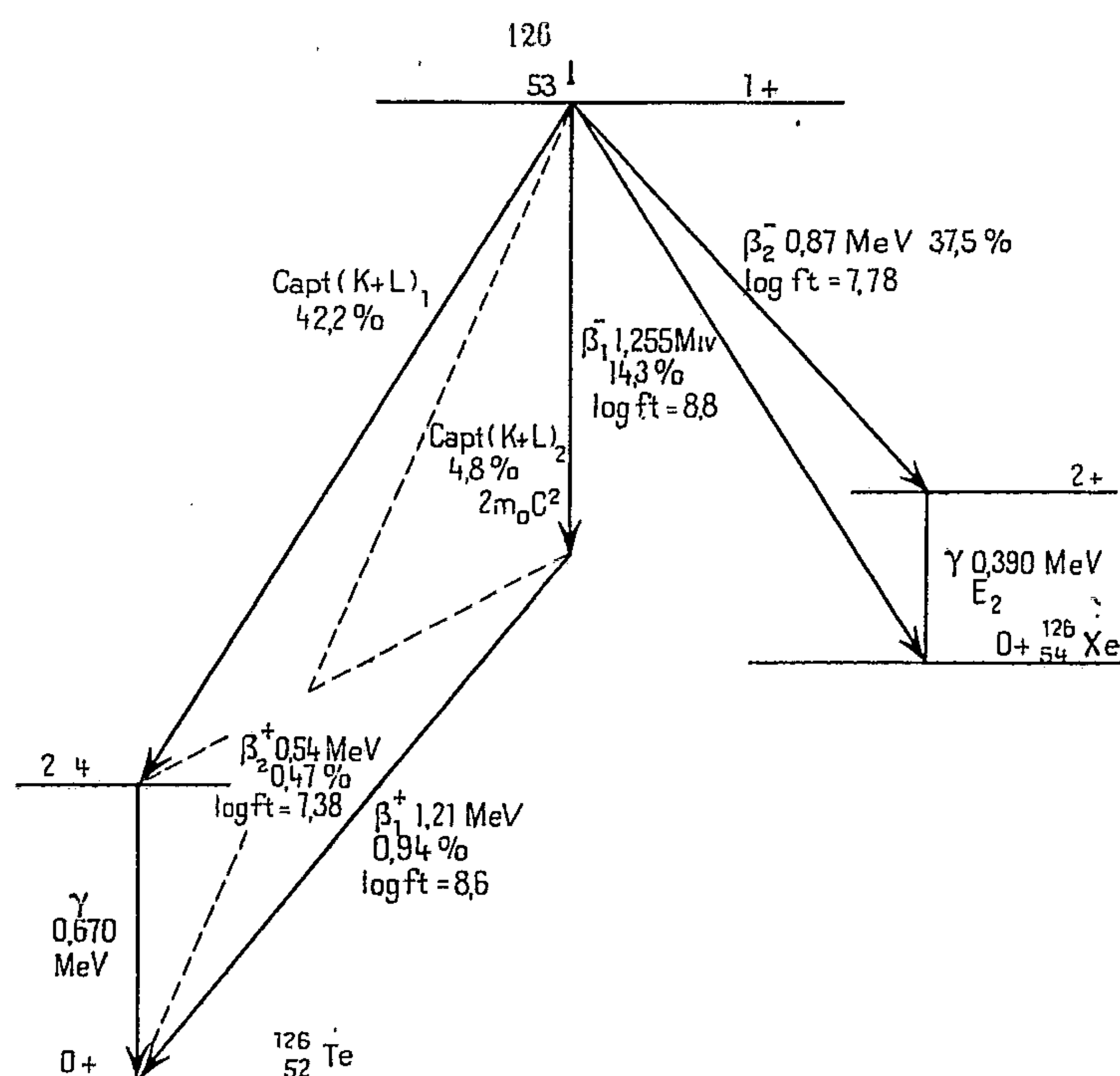
(*) Séance du 9 mars 1953.

(1) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1450; 77, 1950, p. 744.

(2) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 449.

(3) Hubert, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 763.

Avec une source plus mince d'environ 4 mg/cm², nous avons étudié la forme du spectre β^-; le spectre total peut être décomposé en deux spectres partiels d'énergie maxima $1,255 \pm 0,01$ et 0,87 MeV, d'intensités relatives 27,5 et 72,5 %, semblant avoir une forme permise.



Une raie de conversion correspondant à un γ de 390 ± 2 keV donne comme coefficient de conversion pour le γ, si l'on admet (comme nous l'avons vérifié à l'aide des compteurs à scintillation) qu'il est émis en cascade avec le spectre β^- le plus mou $\alpha_k = 1,63 \pm 0,2 . 10^{-2}$, le rapport α_k/α_l étant supérieur à 8; ceci nous conduit à lui attribuer le caractère de quadrupôle électrique.

Par effet photoélectrique on a mis en évidence le photon de 393 ± 6 keV et un autre γ d'énergie 662 ± 12 keV d'intensité sensiblement égale au précédent.

2° A l'aide des compteurs à scintillations, par comparaison avec le rayonnement X de ${}^{137}_{55}Cs$, nous avons mis en évidence un rayonnement d'énergie $27 \pm 0,5$ keV provenant bien d'une capture K de ${}^{126}I$; nous avons aussi détecté des rayonnements γ de 392 ± 5 keV et $672 \pm$ keV, les intensités relatives de ces photons, obtenues en tenant compte de l'intensité des raies photoélectriques et du fond Compton par comparaison avec les photons de 661 keV de ${}^{137}Cs$ et de 411 keV de ${}^{128}Au$, et en calculant l'efficacité relative du cristal de INa pour des γ de 670 et 390 keV donne la valeur $I\gamma 670/I\gamma 390 = 0,98 \pm 0,1$.

D'autre part, nous avons obtenu le rapport $I\gamma 27/I\gamma 670 = 1,25 \pm 0,2$, en

comparant les hauteurs des raies X et γ de 670 keV de ^{126}I et des raies X et γ de 661 keV de ^{137}Cs et en tenant compte du coefficient de conversion bien connu de la raie de 661 keV de ^{137}Cs.

Nous avons pu montrer que seul le γ de 390 keV était en coïncidence avec des électrons et seulement avec une partie des électrons d'énergie maxima de l'ordre de 900 keV; que le photon de 670 keV était en coïncidence avec les photons X.

Les résultats obtenus peuvent, en tenant compte de la capture L et de la possibilité d'une capture électronique aboutissant au niveau fondamental et d'une émission β^+ aboutissant au niveau excité de 670 keV se grouper dans le schéma ci-contre, en accord avec le modèle en couche de M. Mayer.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectrométrie par scintillations (avec mesures de coïncidences $\beta-\gamma$) des γ consécutifs à la radioactivité β^- de* ^{46}Sc. Note (*) de MM. **Stevan Koicki**, **René Ballini** et **Robert Chaminade**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Des travaux de Nag, Sen et Chatterjee (1) ont pour conclusion le schéma de la figure 1. Par contre, d'autres travaux attribuent à cet état une période très courte (2), (3), les spins et parités des états de ^{46}Ti (4) étant reportés

12 μs ✳ — 0,36 Mev — γ_1 1,12 Mev — 4 — γ_2 0,89 Mev — 0 — $^{46}Sc^{25}_{21}$ — $^{46}Ti^{24}_{22}$

Fig. 1.

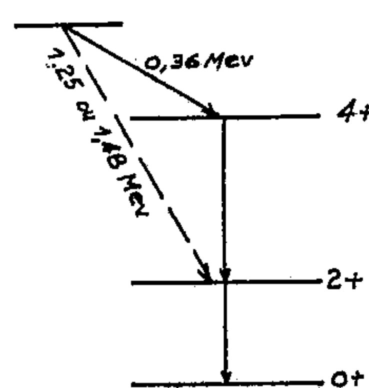


Fig. 2.

sur la figure 2. L'abondance et l'énergie de la composante dure du spectre β sont mal définies (1), (5) et son existence même est discutée (2).

Le but du présent travail est d'étudier ce rayonnement à l'aide d'une

(*) Séance du 9 mars 1953.

(1) *Nature*, 164, 1949, p. 1001; *Indian J. Phys.*, 24, 1950, p. 261 et 24, 1950, p. 479.

(2) B. N. Sorensen, B. M. Dale et J. D. Kurbaton, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 1007.

(3) R. Ballini, *Ann. Phys.* (à paraître) (2e partie).

(4) F. Metzger et M. Deutsch, *Phys. Rev.*, 78, 1950 p. 551.

(5) F. T. Porter et C. S. Cook, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 640.

technique de coïncidences avec sélection d'énergie ([6]), ([7]), les γ étant analysés par un compteur à scintillations.

La figure 3 donne une représentation schématique du montage utilisé. Une impulsion du compteur à scintillations n'est enregistrée par le sélecteur d'amplitudes que si elle est produite entre les instants t_1 et t_2, l'instant zéro correspondant à une impulsion du compteur G. M.; $t_1 = 0$, $t_2 = 2\,\mu s$, pour les mesures de coïncidences « instantanées »; $t_1 = 4\,\mu s$, $t_2 = 17\,\mu s$ pour les mesures de coïncidences différées. La source n'est pas canalisée.

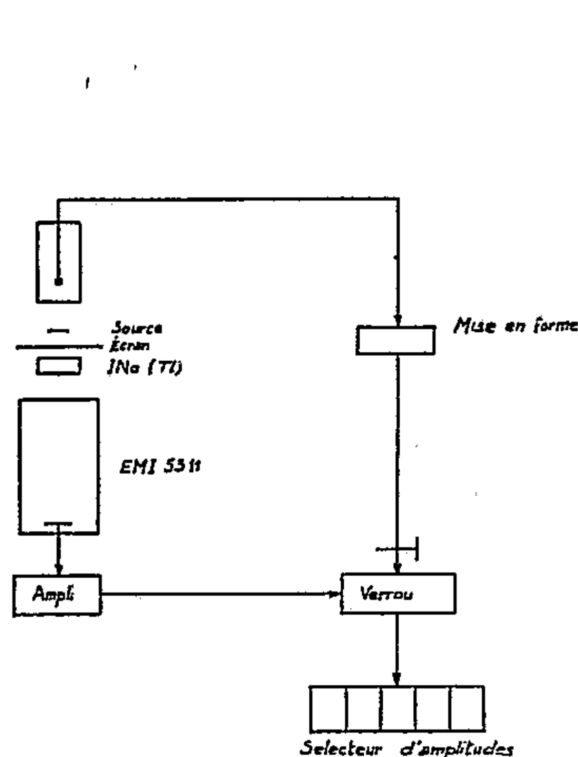


Fig. 3.

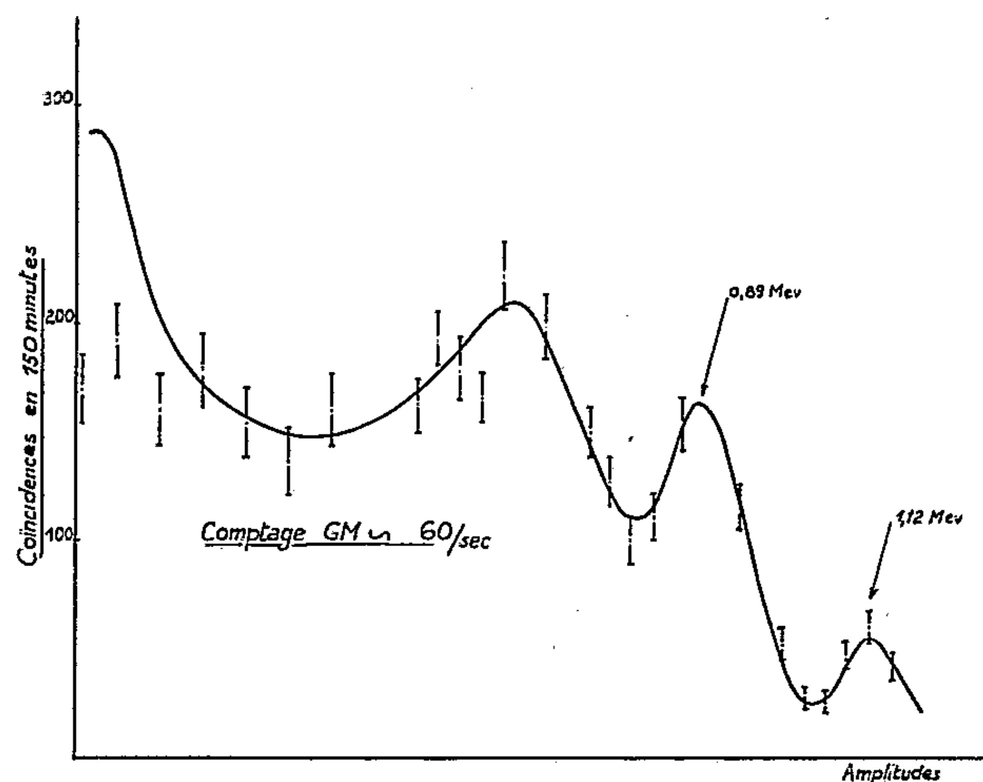


Fig. 4.

Coïncidences instantanées. — La figure 4 résume les résultats de mesures effectuées avec une source peu intense. La proportion des coïncidences fortuites est négligeable. Les traits verticaux correspondent aux mesures de coïncidences instantanées et se trouvent au milieu des canaux correspondants. La courbe continue représente le spectre dû à l'enregistrement de tous les γ émis par le détecteur : la multiplication, par un facteur voisin de 5 %, des taux de comptage correspondant à cette courbe permet de la faire passer par les points qui représentent les mesures de coïncidences instantanées (sauf pour les faibles amplitudes).

Le spectre γ total et le spectre des γ en coïncidences instantanées (à $2\,\mu s$ près) avec des β se recouvrent donc, *ce qui suffit à infirmer le schéma de la figure* 1. Dans la région des faibles amplitudes, la forme de la courbe en trait plein peut être expliquée par la détection de γ diffusés par le compteur β, où ils ont produit une impulsion : cette explication est rendue plausible par les positions des détecteurs et de la source, beaucoup plus rapprochés que dans d'autres expériences de ce type ([6]).

([6]) R. Ballini, *Ann. Phys.* (à paraître) (3e partie).

([7]) R. Chaminade et J. Quidort (à paraître).

En tout cas, nous verrons plus loin qu'il ne s'agit pas là d'un rayonnement différé de quelques microsecondes.

Coïncidences différées. — Ces mesures ont été effectuées avec la même source et la même géométrie. Elles n'ont jamais manifesté la moindre tendance à excéder, dans une région quelconque du spectre, le nombre calculé de coïncidences fortuités (quelques unités pour chaque mesure dans un canal donné, soit environ 8.10^{-4} du taux de comptage total dû aux γ dans le canal correspondant). Ce résultat négatif ne permet pas toutefois, de chiffrer avec précision la proportion maxima des désintégrations de ^{46}Sc qui se produiraient par l'intermédiaire d'un processus encore inconnu. Nous avons particulièrement étudié le cas où le spectre β énergique (controversé) de 1,2 ou 1,5 MeV, dont l'abondance probable est de quelques pour mille, aboutirait à un état métastable voisin du premier état excité connu de ^{46}Ti, émettant un rayonnement peu converti d'énergie de l'ordre du mégaélectron-volt. Nos mesures citées plus haut permettent de fixer à 1 % environ la limite supérieure de la proportion d'un tel processus et ne permettent donc pas d'éliminer l'hypothèse de son existence. Une série de mesures a été effectuée, dans la région des « pics photoélectriques » des deux γ connus de ^{46}Sc, avec la même source et la même géométrie que ci-dessus, un écran de 130 mg/cm² d'aluminium étant interposé entre la source et le compteur G.M. Les nombres observés de coïncidences différées n'excèdent pas les nombres calculés de fortuites, qui sont de même ordre de grandeur (1 environ par canal, soit 10^{-5} de l'ensemble des impulsions γ) que ce qu'on pourrait attendre pour les coïncidences différées spécifiques dans l'hypothèse examinée (en admettant 10^{-3} comme proportion du γ hypothétique et 1 % comme rendement de détection du spectre β énergique).

Conclusions. — Le schéma de la figure 1 est infirmé. D'autre part, dans aucun des cas étudiés, des coïncidences différées spécifiques n'ont pu être observées. Il paraît alors fort improbable que le dispositif de Nag, Sen et Chatterjee ait pu permettre d'en observer avec une source de ^{46}Sc sans impureté radioactive, mais les renseignements publiés par eux ne permettent pas de conclure avec certitude dans ce sens. Il y a lieu d'envisager l'hypothèse d'une impureté radioactive (d'ailleurs non identifiable à partir des connaissances actuelles sur les états métastables de période courte).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la résonance quadripolaire électrique du chlore dans* Cl_2Hg. Note (*) de MM. **Maurice Buyle-Bodin** et **André Monfils**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons évalué expérimentalement le degré d'ionicité de la liaison Hg-Cl dans la molécule de Cl_2Hg à environ 55 %. Simultanément, nous avons déterminé et interprété l'effet de la température sur les fréquences de résonance.

(*) Séance du 9 mars 1953.

Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé dans ce but un oscillateur à superréaction modulé en fréquence ([1]) et fonctionnant en autodécoupage. Afin de pouvoir repérer avec certitude la raie centrale du spectre, nous avons réalisé un dispositif permettant de modifier la fréquence de découpage sans altérer celle du circuit d'accord. Ce procédé élimine toute indétermination dans le choix des raies du spectre de modulation. Une précision de 1 ‰ au moins dans la mesure de la fréquence peut être obtenue ainsi par comparaison avec un générateur H. F. étalonné.

Les fréquences ont été mesurées à quatre températures différentes : celle du laboratoire (20° C), celle d'ébullition de l'azote (— 196° C), celle de fusion du sulfure de carbone (— 112° C), et celle d'ébullition de l'eau (100° C). Les dispositifs thermostatiques employés sont essentiellement intérieurs à la self; celle-ci reste blindée et les connexions à la capacité d'accord sont courtes, ce qui maintient la qualité du circuit d'accord aux environs de $Q = 150$.

Résultats expérimentaux. — Ces résultats sont résumés dans le tableau. L'erreur affectant la détermination des fréquences est d'environ 10 KHz.

	^{35}Cl.			^{37}Cl.		
t (°C).	ν_1 (MHz).	ν_2 (MHz).	$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ (kHz).	ν_1 (MHz).	ν_2 (MHz).	$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$ (kHz).
—196........	22,52	22,87	350	17,76	18,04	280
—112........	22,35	22,64	290	–	–	–
20........	22,07	22,26	190	17,41	17,56	150
100........	21,88	22,01	130	–	–	–

Le graphique de la figure montre la variation des fréquences correspondant à ^{35}Cl en fonction de la température absolue.

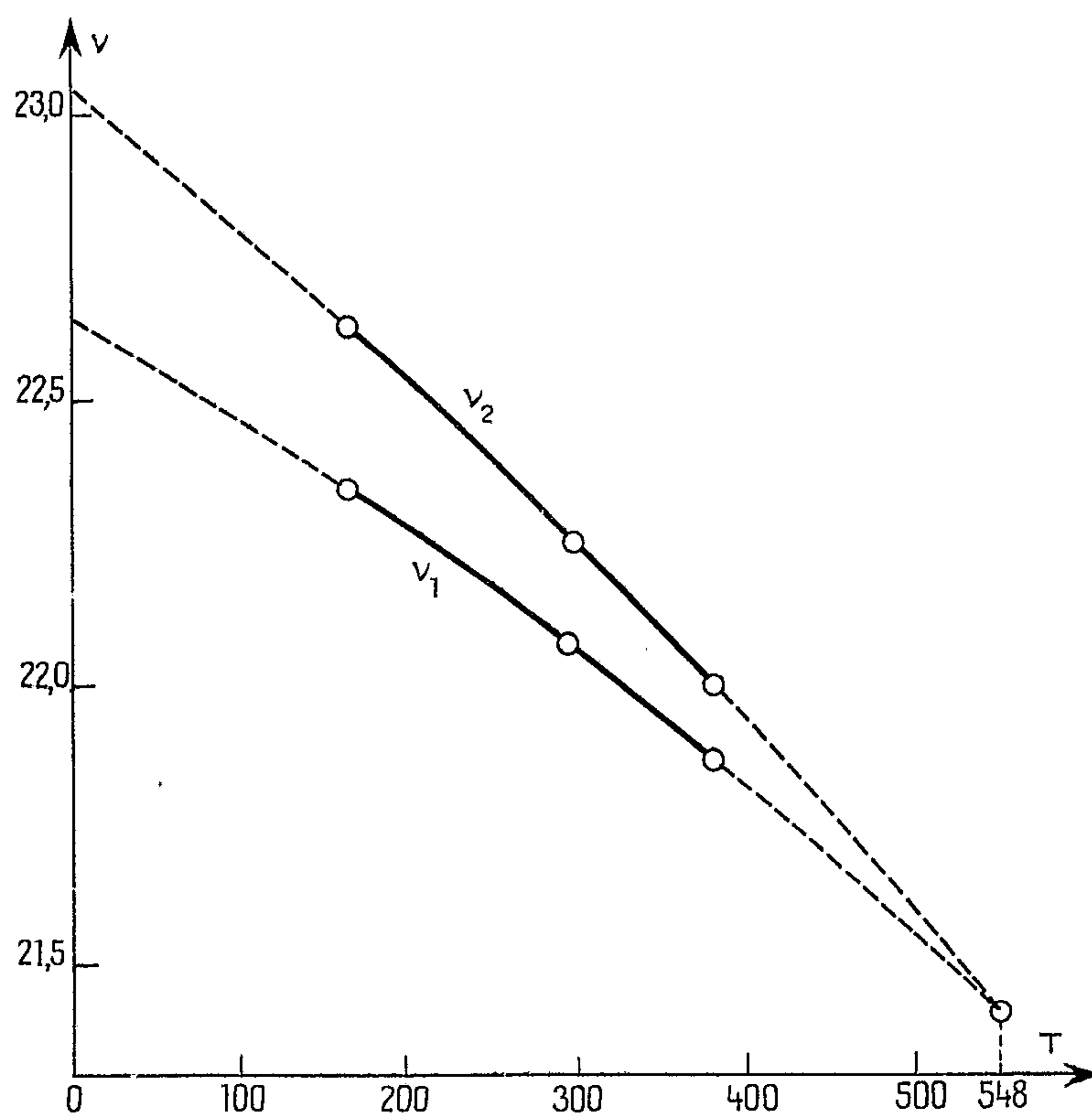
L'observation des transitions de ^{37}Cl à —196°C et 20°C nous a permis de montrer que le rapport $\nu_{35}/\nu_{37} = Q_{35}/Q_{37}$ est indépendant de la température et identique pour les deux fréquences ν_1 et ν_2. La valeur commune trouvée est $\nu_{35}/\nu_{37} = Q_{35}/Q_{37} = 1,268 \pm 0,001$.

Discussion des résultats. — Nos courbes montrent que chacune des deux transitions relatives à ^{35}Cl et ^{37}Cl est dédoublée; non seulement la fréquence de chacun des éléments du doublet, mais encore leur différence, varient en fonction de la température. Il est intéressant de remarquer qu'en extrapolant à zéro la différence $\Delta\nu$ en fonction de la température, on aboutit vers 275°C, point de fusion du chlorure mercurique. On interprète cet effet en supposant que les deux raies ν_1 et ν_2 peuvent être attribuées à deux positions différentes des deux atomes de chlore d'une molécule dans le cristal.

De faibles interactions supplémentaires, différentes pour les deux chlores, seraient ainsi introduites et la disparition progressive de leur effet lorsqu'on

([1]) M. Buyle-Bodin et D. Dautreppe, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1101.

s'approche de la température de fusion expliquerait que les deux courbes se rejoignent à cette température.



La variation des fréquences en fonction de la température n'est pas simple dans ce cas. C'est bien ce que l'on observe : l'application de la formule de Bayer (²)

$$\nu(T) - \nu(0) = -\frac{3}{2}\nu_Q \frac{kT}{4\pi^2\nu_l^2\theta}$$

donne deux valeurs différentes $2,11.10^{-12}$ et $1,60.10^{-12}$ pour $4\pi^2\nu_l^2\theta$, ce qui est difficilement admissible, les mouvements des deux chlores étant liés aux mêmes modes de vibration. On peut toutefois remarquer que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle trouvée pour le dichloréthylène (²). La différence $\Delta\nu$ est, à l'approximation obtenue pour les mesures, linéaire en fonction de la température; cette différence peut en effet s'écrire

$$\Delta\nu_{\text{kHz}} = 411 - 0,75\,T.$$

Les résultats obtenus nous renseignent sur l'ionicité de la liaison. Si nous négligeons en première approximation les autres effets susceptibles de faire

---

(²) *Z. Phys.*, **130**, 1951, p. 227.

varier la fréquence de résonance, nous pouvons fixer l'ionicité par comparaison avec les fréquences de résonance de ClNa (ionique) et Cl_2 (covalent) (3). Ce qui donne pour la liaison Cl-Hg dans Cl_2Hg un taux d'ionicité compris entre 50 et 60 %.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, à la périodicité, de l'influence mutuelle des diffusions dans les gels*. Note de Mlle **Suzanne Veil**, présentée par M. Charles Mauguin.

De précédentes recherches (1) ont montré que les rythmicités de précipitation sont applicables au déchiffrage du mécanisme intime des doubles décompositions. De la même manière, on pouvait se proposer d'élucider certaines circonstances de la diffusion pure par la considération d'une rythmicité de diffusion, telle que celle antérieurement reconnue à CO_3Na_2 (2). En cette voie, l'influence mutuelle des diffusions dans la gélatine à été examinée ici, en l'absence de toute réaction chimique. Les données du milieu aqueux ont été rendues tangibles, tandis que des aspects nouveaux se sont en outre révélés.

1. *Contrôle direct de l' « effet Graham »*. — En milieu aqueux, les altérations de vitesse que s'infligent mutuellement les diffusions simultanées sont depuis longtemps enregistrées. Entrevues au siècle dernier par Graham (3), elles ont, plus près de nous, fait l'objet de mesures de Mc Bain et Dawson (4). La substitution, au milieu aqueux, d'une couche de gel, a l'avantage de permettre des inspections visuelles, inspections d'autant plus fructueuses qu'il s'agit d'auréoles plus caractéristiques. Dans la gélatine, pour la diffusion de CO_3Na_2 dont il a été question ci-dessus, c'est par de simples déformations d'anneaux que se traduisent les « effets Graham » imposés par d'autres diffusions.

Le mode opératoire choisi est celui de l'essai à deux gouttes, par transposition d'une technique proposée (5) pour la prospection des rythmicités de précipitation. Sur une couche de gélatine pure, on dépose, distantes de quelques centimètres, deux gouttes respectivement saturées de CO_3Na_2 et de son antagoniste. Dans l'intergoutte, les déformations observées pour les anneaux varient avec la nature du perturbateur. Par exemple, c'est respectivement un gonflement ou un refoulement que subissent les anneaux devant le ferro-

---

(3) C. H. Townes et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 782.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 45; 234, 1952, p. 726.
(2) *Ibid.*, 196, 1933, p. 109.
(3) *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 1850, p. 805.
(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1934, p. 52.
(5) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1854.

cyanure ou devant le bichromate de potassium. On en conclut que $Fe(CN)_6K_4$ favorise la diffusion de CO_3Na_2, tandis qu'au contraire $Cr_2O_7K_2$ la freine.

2. *Effet connexe. Appel d'un des électrolytes au centre de diffusion de l'autre.* — Ce n'est pas seulement au contrôle direct de l'effet Graham et de sa spécificité qu'ont conduit les examens en couche de gel. Un phénomène nouveau a été mis en évidence, l'appel d'un des antagonistes par la goutte de l'autre.

Dans la dernière expérience, confrontation CO_3Na_2 — $Cr_2O_7K_2$, il y a appel de $Cr_3O_7K_2$ par la goutte de CO_3Na_2, qui signale son envahissement par un virage progressif au jaune.

Des indications plus complètes sur l'effet d'appel sont recueillies à la périodicité, dans la confrontation CO_3Na_2 — SNa_2. Autour de la goutte SNa_2, dont la propre auréole ([6]) reste peu perceptible, on constate à partir d'un moment donné, l'apparition d'anneaux plus ou moins complets évoquant les anneaux caractéristiques de CO_3Na_2 lui-même. En résumé, tout se passe comme si CO_3Na_2 s'était accumulé dans la goutte adverse pour en diffuser à son tour.

La considération de la diffusion rythmique de CO_3Na_2 aide donc à préciser les circonstances de l'effet d'appel comme celles de l'effet Graham. En dépit des difficultés de contrôle des diffusions non rythmiques, il ressort des présentes observations que pour un effet comme pour l'autre, aucune réciprocité entre antagonistes ne serait à présumer, au moins dans le cas général.

RADIOCHIMIE. — *Réduction des sels cériques et oxydation du sulfate ferreux par les rayons α du polonium.* Note (*) de M. **Moïse Haïssinsky** et Mme **Maria do Carmo Anta**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les expériences sur la formation et la décomposition de l'eau oxygénée sous l'action des rayons α du polonium ([1]) nous ont amenés à examiner les effets éventuels de ce rayonnement sur les solutions cériques et de $FeSO_4$. Comme dans l'étude précédente, le sel de polonium a été toujours dissous dans un acide minéral 0,8 N, afin d'assurer une distribution homogène du rayonnement. L'intensité de celui-ci a été déterminée en mesurant l'ionisation d'une partie aliquote dans une chambre à rayons α par la technique usuelle de notre laboratoire. Les solutions cériques ont été dosées, soit par le sulfate ferreux avec ó-phénanthroline comme indicateur, soit par spectrophotométrie ($\lambda = 320\ m\mu$). Etant donnée la lente décomposition photochimique des solutions, nous les avons toujours conservées à l'abri de la lumière. La quantité de Fe^{+++} formée

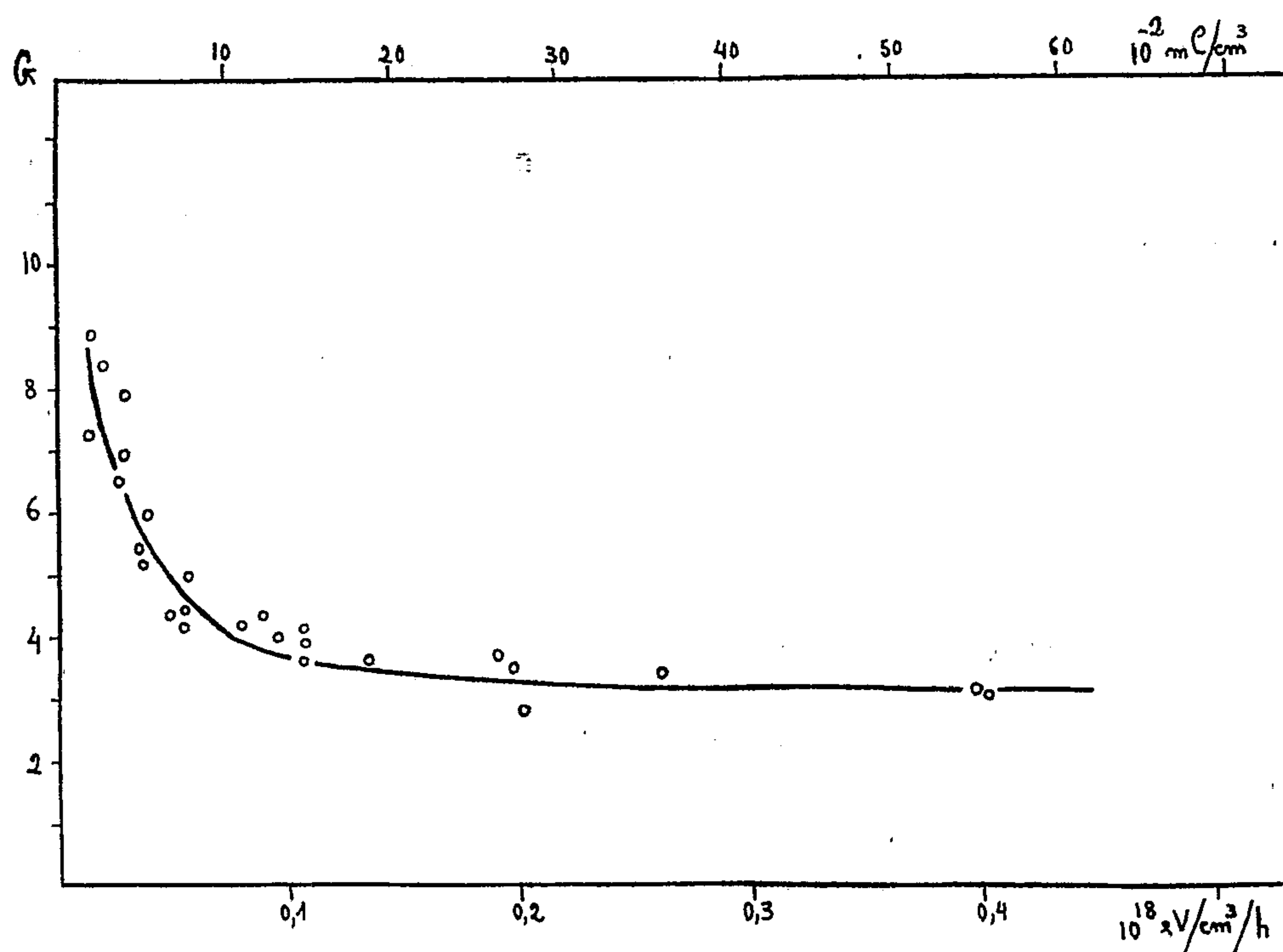
([6]) *Comptes rendus*, 197, 1933 p. 756.

(*) Séance du 9 mars 1953.

([1]) M. C. Anta et M. Haïssinsky, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 170.

dans les solutions de $FeSO_4$ a été également déterminée au spectrophotomètre ($\lambda = 304\,m\mu$).

Nos mesures ont montré que, comme dans le cas des rayons α de Rn, la réduction de Ce^{IV} en solution acide, sulfurique, perchlorique ou nitrique, est totale pour une dose suffisante. Le rendement de la réduction, pour des concentrations entre 10^{-4} et 3.10^{-3} M, en solution sulfurique, est proportionnel à la dose jusqu'à la réduction presque totale. Il est indépendant de la concentration de Ce^{IV} entre les limites indiquées. Il varie cependant avec la nature de l'anion et avec la concentration de Po dissous. Cette dernière variation est représentée par la courbe de la figure 1, où le rendement G (nombre des molécules réduites par 100 eV d'énergie absorbée) est exprimé en fonction de la concentration de Po, laquelle est donnée en millicuries par centimètre cube; les doses correspondantes en électrons-volts par centimètre cube et par heure, sont indiquées au bas de la figure. On voit que le rendement est très élevé ($G = 8$ pour $1,86.10^{-2}$ mC/cm^3) pour les faibles quantités de Po, diminue rapidement avec l'augmentation de celles-ci et tend vers une valeur limite, voisine de 3. Ces expériences sont poursuivies afin de voir si cet effet est dû à la variation de l'intensité du rayonnement " dose rate " ou à quelque autre facteur.



La vitesse de réduction augmente par l'addition de $HClO_4$ ou de HNO_3

aux solutions sulfuriques; le rendement G étant alors presque le double pour une dose de $11,2.10^{-2}$ mC/cm³. En milieu perchlorique cependant, les résultats paraissent être moins reproductibles. Le rendement diminue, par contre, par addition de H_3BO_3, conformément aux observations déjà faites pour la réduction de Ce^{IV} par les rayons α de Rn ou du rayonnement corpusculaire ($\alpha + {}^7Li$) provenant de la réaction nucléaire ${}^{10}B + n$ (²).

Nous pouvons, d'autre part, confirmer l'observation de Miller (³), selon laquelle l'oxydation de $FeSO_4 10^{-3}$ M en solution H_2SO_4 0,8 N sous l'action des rayons α de Po ne varie pas avec l'intensité. En faisant varier la concentration de Po entre $1,86.10^{-2}$ et $74,6.10^{-2}$ mC/cm³ nous avons obtenu toujours une valeur de G sensiblement égale à 6. Ce résultat enlève l'incertitude laissée par Miller quand à la valeur précise du rendement. Cet auteur, en effet, a dosé le polonium par l'ionisation dans l'argon. Or, les valeurs données par divers auteurs pour l'énergie de production d'une paire d'ions dans ce gaz varient entre 24,9 et 28,9 eV. Nos mesures basées sur l'ionisation produite par le polonium dans l'air montrent implicitement que cette énergie est de 27,9 eV.

CHIMIE NUCLÉAIRE. — *Séparation chromatographique du francium.* Note (*) de Mlle **Marguerite Perey** et M. **Jean-Pierre Adloff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le but de ces recherches est l'obtention, dans le temps minimum, d'actinium K (${}^{223}Fr$) pur, exempt de tout dérivé de la famille de l'actinium, sans entraîneur ni sel. On a appliqué la méthode de chromatographie sur papier.

Techniques expérimentales. — La technique ordinaire a dû être adaptée au cas particulier de la séparation de substances radioactives de courtes périodes ($T_{AcK} = 21$ mn, $T_{AcC''} = 4,76$ mn).

Le produit à étudier, amené à un faible volume (0,1 cm³) est déposé au point zéro, à 2,5 cm de l'extrémité d'une bande de papier Schleicher et Schüll de 15 cm de long sur 1 cm de large, qui plonge de 2 cm dans l'éluant : solution $CO_3(NH_4)_2$ à 10 %. Le tout est maintenu dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à 60°. La solution se déplace de 10 à 12 cm pendant le temps choisi : 15 mn. Après ces 15 mn, la bande de papier (paraffinée lorsqu'il y a un corps dégageant de l'actinon) est déplacée de 0,5 en 0,5 cm devant un canaliseur en plomb muni d'une fenêtre de 0,5 cm de largeur située devant un compteur G. M.

(²) M. Haïssinsky et J. Pucheault, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 294.
(³) *Discuss. Far. Soc.*, 12, 1952, p. 110.

(*) Séance du 9 mars 1953.

Les essais préliminaires ont été faits au moyen du ^{134}Cs. Le Cs est entraîné par le $CO_3(NH_4)_2$ et présente un maximum d'activité à 1,5 cm de la trace inférieure du liquide. Dans les mêmes conditions, AcX reste exclusivement dans les cinq premiers centimètres de la bande.

Résultats expérimentaux. — 1° AcK ayant subi trois purifications par précipitation par $CO_3(NH_4)_2$. Le produit de carbonate de lanthane actinifère est mis en suspension dans une solution de $CO_3(NH_4)_2$. La solution ne devrait contenir que AcK et AcC'', mais par suite du phénomène de recul et de la solubilité de l'actinon, on trouve également une partie de AcX et AcB, ce qui nécessite pour l'obtention d'AcK pur, soit l'emploi de lanthane actinifère exempt de dérivés, soit dans le cas qui nous intéresse ici où tous les dérivés sont présents, un minimum de trois précipitations à chaud de carbonate de lanthane, baryum et plomb (Ac, AcX, AcB). Sur cette solution purifiée, amenée à un faible volume, on effectue parallèlement deux chromatographies pendant 15 mn. Une des bandes mesurée dans les conditions indiquées, montre (*fig.* 1) que AcK, comme Cs, est entraîné par $CO_3(NH_4)_2$ et présente un maximum d'activité dans la partie terminale de la bande. AcC'' ($T = 4,76$ mn), isotope de Tl^+, suit AcK tandis que AcX et AcB ne subissent pas ou peu de déplacement. La partie terminale de la seconde bande est coupée entre les positions 5,5 et 9,5 et mesurée en fonction du temps. On constate pendant les premières minutes la présence d'une petite quantité d'AcC'', puis l'activité décroît suivant la période de 21 mn. La faible activité résiduelle correspond à une proportion d'AcX de 0,2 % dans AcK.

La durée totale des purifications chimiques et chromatographique est de 42 mn.

2° AcK ayant subi deux purifications par précipitation par $CO_3(NH_4)_2$.

Le produit contient beaucoup plus d'impuretés, néanmoins AcK et AcC'' se séparent nettement de AcB et AcX (*fig.* 2). Durée totale des purifications : 33 mn; 0,4 % d'AcX dans AcK.

3° Élimination d'AcC'' après une purification par $CO_3(NH_4)_2$.

La deuxième expérience montre qu'il n'y a pas de séparation nette entre AcK et AcC'' et que ce dernier peut être gênant si l'on diminue le temps des séparations chimiques, et que, d'autre part, il y a une grande quantité d'AcB.

La solution d'AcK est soumise à une seule précipitation par $CO_3(NH_4)_2$ puis d'hydrogène sulfuré en sulution acétique (pH 2 à 3), en présence de traces de Pb : AcB et AcC'' précipitent dans ces conditions. On effectue la chromatographie sur la solution filtrée (*fig.* 3). AcX et ce qui reste d'AcB ne subissent

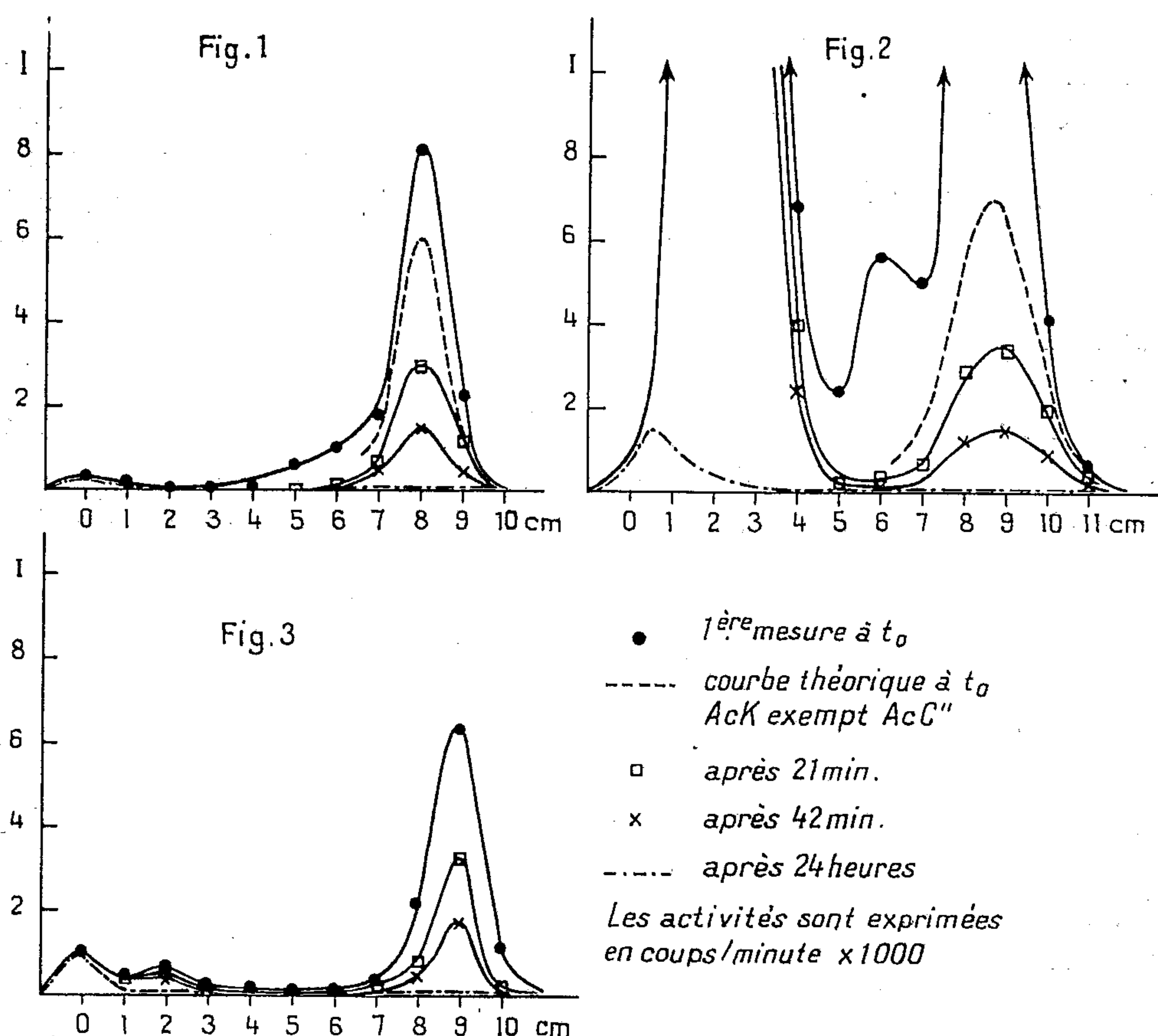
(1) M. Perey, *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 152.

(2) M. Perey et A. Chevallier, *C. R. Soc. Biol. Fr.*, 145, 1951, p. 1205.

pas de modification tandis que AcK exempt d'AcC″ se trouve dans la partie terminale. Durée totale des purifications : 35 mn; 0,2 % d'AcX dans AcK.

La variation des surfaces délimitées par la partie du radiogramme comprise entre 6 et 10 cm (*fig.* 3), en fonction du temps, se faisant selon une loi exponentielle correspondant exactement à la période d'AcK, confirme la pureté du produit.

Les quantités ainsi mesurées sont de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-14} g d'AcK.



Conclusions. — Par différence de solubilité des dérivés de l'actinium dans le carbonate d'ammonium, il est possible par chromatographie sur papier de séparer AcK de AcX et AcB, tandis que AcC″ suit de très près AcK. En éliminant chimiquement AcC″ ou en attendant sa destruction il est possible d'obtenir AcK pur. Cette méthode ne représente pas de gain de temps par rapport à la méthode classique, (¹), (²), par contre elle donne plus aisément un produit de grande pureté tant du point de vue radioactif que chimique.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Identification polarographique et spectrographique du cadmium dans les produits sidérurgiques.* Note (*) de Mme **Christiane Gandon** et M. **Émile Jaudon**, présentée par M. Albert Portevin.

Après électrolyse sur cathode de mercure de solutions chlorhydriques de fonte de fer, l'examen spectrographique de la fraction convenable de mercure a confirmé la présence de cadmium que laissait prévoir la polarographie.

Au cours de recherches sur le dosage polarographique du plomb contenu dans les fontes, nous avons constaté que certains polarogrammes présentaient, en milieu chlorhydrique, une vague dont le potentiel de demi-palier autorisait à penser qu'il s'agissait de cadmium, élément dont la présence dans la fonte semble n'avoir jamais été caractérisée avec certitude. Nous nous sommes attachés à vérifier cette hypothèse en confrontant les examens polarographiques et spectrographiques.

Une addition de chlorure de cadmium à une solution chlorhydrique de la fonte présentant la vague à identifier, augmentait la hauteur de ladite vague; c'était une très forte présomption en faveur de la présence de cadmium, mais ni la recherche spectrographique sur la fonte elle-même ou sa solution, ni la recherche chimique par voie humide ou sèche ne confirmaient la présence de cadmium.

Nous avons cherché à isoler et à concentrer l'élément inconnu en combinant l'électrolyse de la solution chlorhydrique sur cathode de mercure avec le contrôle des potentiels suivant la technique indiquée par Lassieur (1). Le montage expérimental a consisté à adapter le schéma Lassieur à une cellule électrolytique de Cariou (2) dans laquelle le mercure cathodique est éliminé au fur et à mesure de la formation de l'amalgame et remplacé par du mercure frais que débite un capillaire.

La difficulté de prise de potentiel auxiliaire a été heureusement levée par la constatation qu'un barbotage d'azote permettait d'éloigner sensiblement l'extrémité du pont de jonction sans que la valeur des potentiels auxiliaires soit modifiée.

Après électrolyse sous potentiel auxiliaire de 500 mV, la solution était débarrassée de cuivre et de plomb, la fraction de mercure cathodique correspondant à l'électrolyse sous potentiel auxiliaire compris entre 500 et 720 mV contenait l'élément à caractériser; celui-ci fut concentré en distillant sous vide le mercure recueilli dans plusieurs opérations.

(*) Séance du 9 mars 1953.

(1) *Électroanalyse rapide*, p. 731, Presses Universitaires, Paris, 1927.

(2) Cariou, Guéron, Hering et Lévêque, *J. Chim. Phys.*, 1951, n°s 1-2.

L'examen spectrographique des oxydes résultant de la calcination de la solution nitrique du résidu de distillation révéla, effectivement, par comparaison avec des produits purs, la présence de l'élément cadmium.

Certains produits sidérurgiques peuvent donc contenir du cadmium bien que les températures de changement d'état de cet élément soient basses, ce qui rend vraisemblable l'existence d'une combinaison fer-cadmium. Les teneurs seraient de l'ordre de 0,05 %, la présence de cadmium dans les minerais de fer de Lorraine n'a pas été signalée ([3]), mais dans une étude en cours, il a été remarqué que certaines cendres de pyrite en renfermaient.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques propriétés du système* P_2O_5—CaO *et la préparation de phosphates assimilables par traitement à haute température.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

La préparation de phosphates assimilables par traitement thermique, calcination ou fusion, des phosphates apatitiques naturels a, généralement, pour objet, d'une part, la destruction à l'aide de silice et de vapeur d'eau, du complexe apatitique fluoré difficilement assimilable pour les plantes et, d'autre part, l'obtention, grâce à une trempe finale, de la forme la plus assimilable du phosphate tricalcique.

Mais le problème est certainement plus complexe que ne semblerait l'indiquer le schéma précédent. En effet, des phosphates de diverses provenances ayant subi des traitements identiques et ainsi convenablement défluorés présentent des caractères d'assimilabilité très différents.

Nous avons essayé d'éclaircir cette question par une étude systématique de la solubilité du système P_2O_5—CaO dans le réactif de Wagner (acide citrique à 2 %), méthode utilisée comme test d'assimilabilité des scories de déphosphoration Thomas.

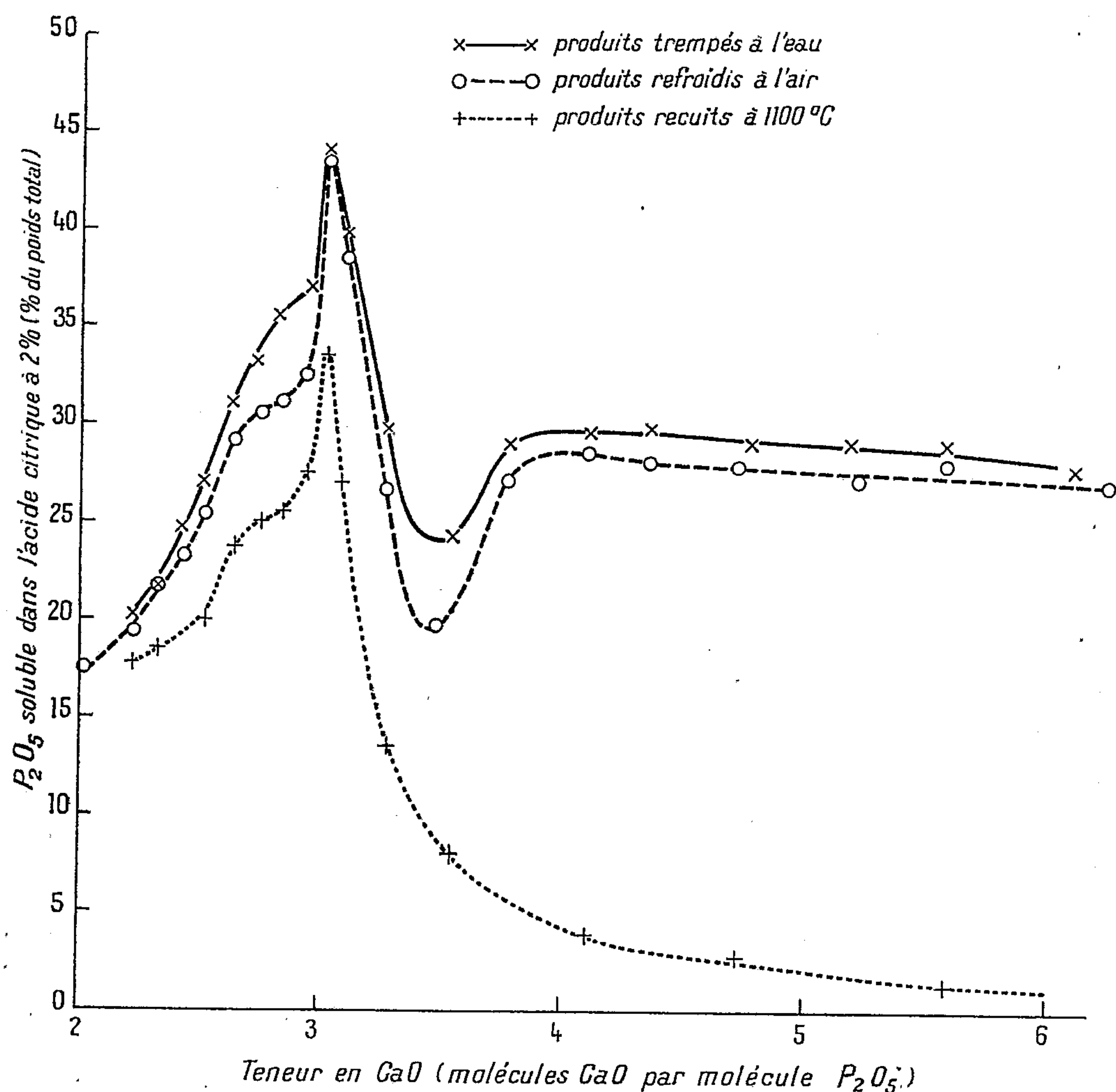
Les produits ont été fondus en présence d'air à l'aide d'un four solaire de 2,5 kW. Les masses traitées reposant sur de la poudre en excès, ne subissent aucune contamination de la part de supports étrangers et les pertes en anhydride phosphorique sont très faibles.

Les courbes de la figure ci-jointe donnent la proportion d'anhydride phosphorique (pour-cent du poids total des échantillons fondus) soluble dans l'acide citrique à 2 % en fonction de la teneur en chaux des produits. La courbe en trait plein est relative aux produits trempés dans l'eau, celle

([3]) G. Laplace, *Dosage de quelques éléments rares dans les minerais de fer de Lorraine* (I. R. S. I. D., série A, n° 41, 1952).

(*) Séance du 9 mars 1953.

en tirets aux produits refroidis à l'air et celle en pointillés aux produits recuits à 1100° C et refroidis lentement. Ces courbes mettent essentiellement en évidence les particularités suivantes :



1° La solubilité passe dans tous les cas par un maximum très accusé pour une composition correspondant sensiblement à celle du phosphate tricalcique P_2O_5, $3\,CaO$. Dans les meilleures conditions, 96,5 % du P_2O_5 total sont solubles.

2° La solubilité est d'autant plus grande que le refroidissement du produit après fusion est plus rapide.

3° La solubilité, notamment pour les produits plus riches en chaux que le phosphate tricalcique, est encore considérablement diminuée par un recuit à 1100° C.

Si l'on rapproche ces observations de celles que permettent les spectres

de rayons X que MM. Rose et Rerat ont bien voulu faire réaliser pour nous à Bellevue, il est possible de déduire de notre étude les conclusions suivantes :

a. Pour les maxima de solubilité correspondant à la composition analytique P_2O_5, 3 CaO, les spectres de rayons X donnent bien uniquement des raies caractéristiques des phosphates tricalciques : une forme de haute température (produits trempés et produits refroidis à l'air) et un mélange des deux formes (produits recuits).

b. Vers les produits les plus riches en P_2O_5 apparaît le spectre du phosphate bicalcique. La solubilité est limitée par la présence de ce phosphate, mais on sait que, en raison de son hydrolyse, il n'en est pas forcément de même de son assimilabilité par les plantes.

c. Vers les produits plus riches en chaux que P_2O_5, 3 CaO, apparaît l'influence de composés de structure apatitique [1] (hydroxyapatite ou solutions solides d'oxyapatite et d'hydroxyapatite dues à l'action de la vapeur d'eau atmosphérique sur les phosphates à haute température). Pour les produits trempés et refroidis à l'air, les spectres X sont complexes (phosphate tricalcique, phosphate tétracalcique et structure apatitique), mais la solubilité dans l'acide citrique reste grande. Pour les produit, recuits, les spectres X donnent pratiquement la structure apatitique et la solubilité devient très faible et même presque nulle. On observe d'ailleurs un effet analogue en ajoutant au phosphate tricalcique avant fusion du fluorure de calcium.

D'après ce qui précède, le traitement à haute température des phosphates naturels doit évidemment comporter une trempe et une action simultanée de silice et de vapeur d'eau pour éliminer le fluor, mais également conduire à un produit final aussi riche que possible en phosphate tricalcique.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesure de la conductibilité électrique à basse température de différents échantillons d'aluminium de haute pureté.* Note (*) de M. **Michel Caron**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que le libre parcours moyen des électrons, dans un réseau métallique, est limité par l'agitation thermique et par les imperfections. La conductibilité électrique croît donc très rapidement à basse température et sa variation doit permettre de suivre la restauration ou la recristallisation d'un réseau perturbé. On peut penser que la recristallisation sera plus parfaite dans le cas d'un métal de très haute pureté. Nous avons donc utilisé cette méthode pour classer des aluminiums de titres conven-

---

(1) R. Walleys, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808.

(*) Séance du 9 mars 1953.

tionnels 99,99; 99,996 et 99,998 qui ont été analysés dans notre laboratoire par différentes méthodes [1], [2].

Pour préparer les fils utilisés on découpe, sur le lingot brut de coulée, une tranche transversale d'une épaisseur de 10 mm que l'on lamine en passes croisées jusqu'à une épaisseur de 0,4 mm, ce qui correspond à un taux d'écrouissage de 96 %. On découpe ensuite des bandes que l'on passe au laminoir à cannelures de façon à leur donner une section circulaire d'un diamètre convenable pour le passage à travers la première filière. On tréfile jusqu'à un diamètre de 0,43 mm. Les recuits ont été effectués de manière à éviter aussi rigoureusement que possible toute introduction d'impuretés. Les mesures de conductibilité ont été faites au moyen du montage de Mc Donald et Mendelsohn [3], dans lequel on utilise un amplificateur galvanométrique à cellules en opposition.

Nous avons mesuré le rapport $C_T = R_0/R_T$ de la résistance à la température de 290° K à la résistance à la température T_0 K. Le rapport C_T est donc une mesure de la conductibilité à la température T.

Les valeurs de C_T obtenues à quatre températures fixes pour des aluminiums 99,998 et 99,99 recuits à 400° C sont indiquées dans le tableau suivant :

Température absolue		78° K.	63° K.	20,4° K.	14,0° K.
Rapport C_T	99,99 %	11,7	23,4	563	720
	99,998 %	12,35	26,0	1050	1530

Les quatre températures fixes correspondent au point d'ébullition de l'azote sous la pression atmosphérique (78° K), au point triple de l'azote (63° K), au point d'ébullition de l'hydrogène sous la pression atmosphérique (20,4° K), au point triple de l'hydrogène (14° K).

La figure 1 montre une différence très nette de la variation de la conductibilité électrique avec la température, pour les deux aluminiums étudiés.

Par des mesures à la température de l'hydrogène liquide, nous avons tracé les courbes de recuits isochrones (*fig.* 2) pour les aluminiums 99,99, 99,996 et 99,998 en portant en ordonnées la conductibilité $C_{20,4°K}$ et en abscisses la température centigrade d'un recuit de quatre jours. Quelques essais isothermes ont montré qu'une durée de quatre jours est suffisante pour obtenir la conductibilité maximum donnée par un aluminium 99,998 recuit à 70° C et à des températures supérieures. L'examen de la figure 2 montre, comme la figure 1, la différence très nette entre les divers aluminiums.

---

(1) F. FAHRAN, *Thèse*, Paris, 1950.
(2) PH. ALBERT, M. CARON et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1108.
(3) *Proc. Roy. Soc.*, London, A 202, 1950, p. 103.

L'aluminium le plus pur se signale par une nouvelle montée de la conductibilité après recuit à 400° C. Il pourrait s'agir, soit d'une nouvelle réorganisation du réseau, soit, comme paraissent le montrer nos analyses par

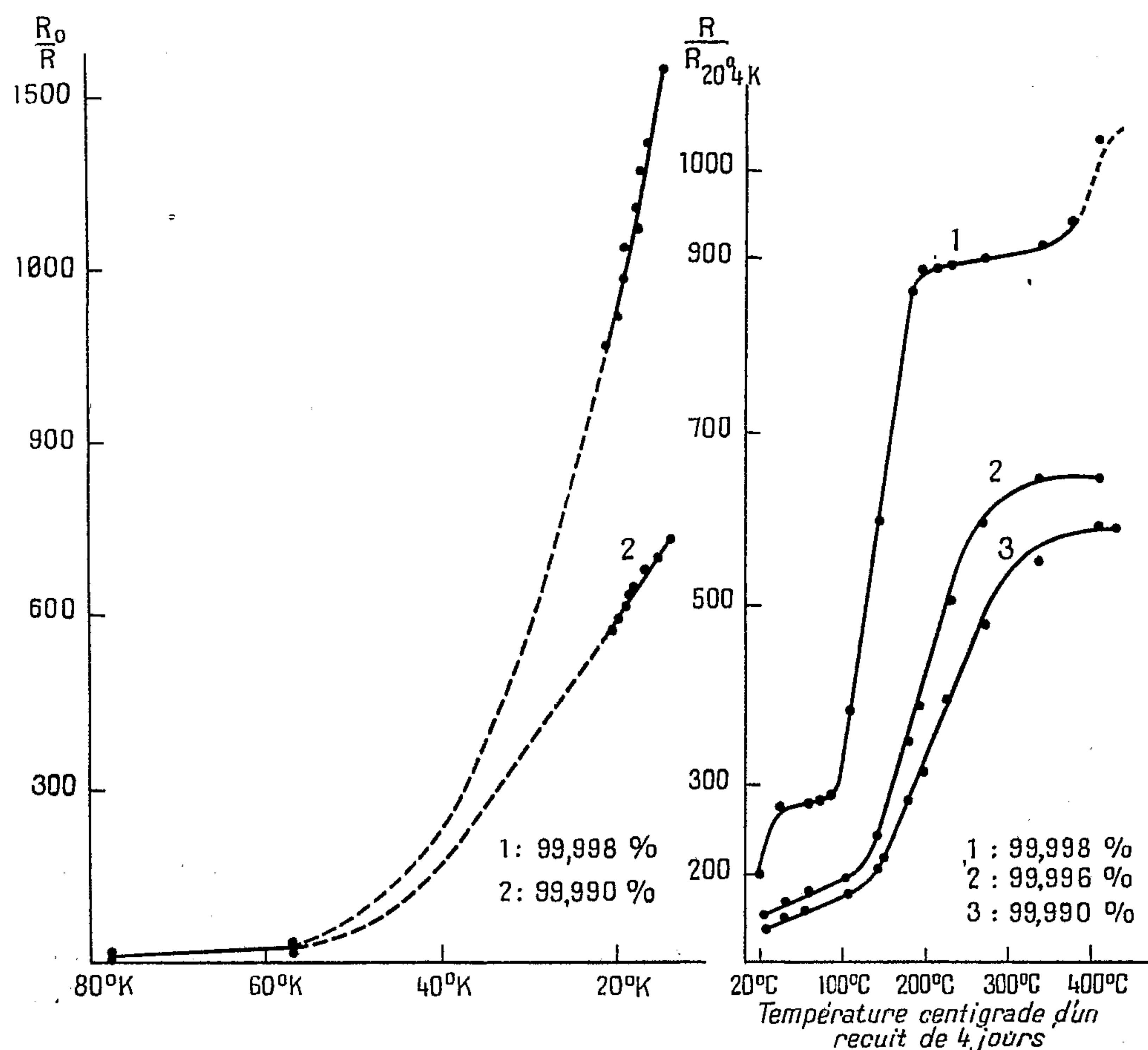


Fig. 1. Fig 2.

Fig. 1. — Variation de la conductibilité relative, aux basses températures, de deux échantillons d'aluminium très pur.

Fig. 2. — Variation de la conductibilité relative à 20°K, 4, après différents recuits isochrones, pour différents échantillons d'aluminium très pur écrouis par tréfilage.

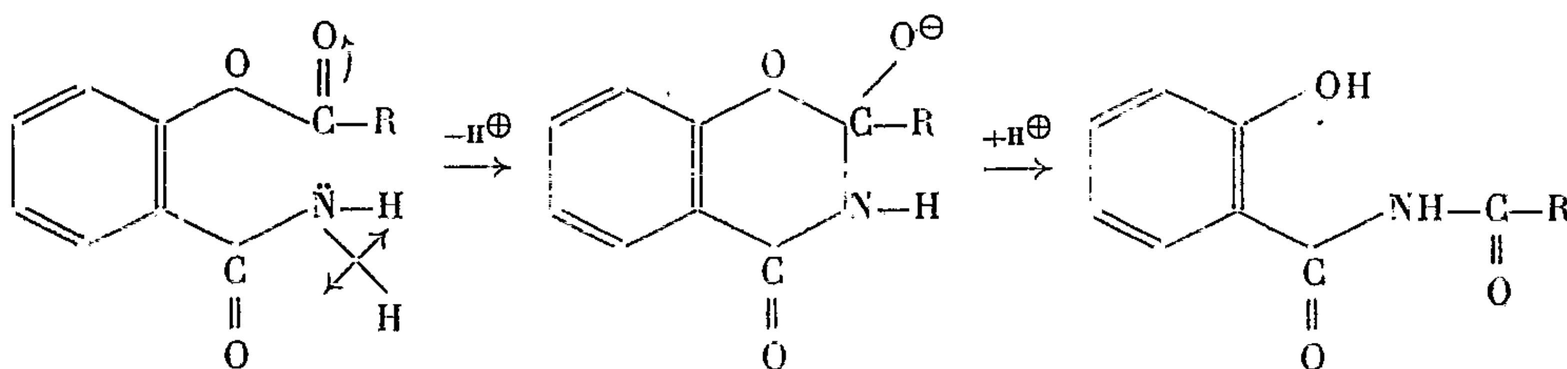
activation à la pile atomique, faites en commun avec MM. Albert et Chaudron ([2]), de l'élimination d'une impureté volatile, par exemple de une ou deux parties par million de sodium.

Ces résultats nous engagent à poursuivre notre étude en effectuant nos mesures à des températures encore plus basses grâce à l'emploi de l'hélium liquide.

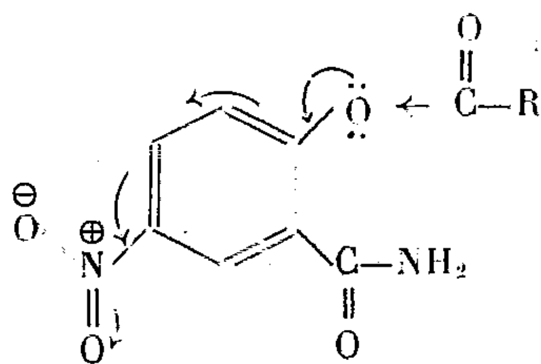
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acylation des nitro-4 et nitro-5 salicylamides.*
Note (*) de M. **Robert Granger**, Mlle **Monique Corbier** et M. **Jacques Vinas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les nitro-4 et nitro-5 salicylamides réagissent différemment avec les chlorures d'acides. Tandis que le nitro-4 salicylamide donne naissance à des dérivés acylés à l'oxygène ou à l'azote, le nitro-5 salicylamide ne conduit qu'aux isomères N-acylés.

Les O-acylsalicylamides se transposent en N-acylsalicylamides par action de la pyridine ou de l'ammoniac. Cette isomérisation, qui fait intervenir une structure cyclique intermédiaire, est conditionnée par l'importance de la charge positive de l'atome de carbone du radical acyle et par celle de la charge négative de l'atome d'azote. Lorsque la différence d'électronégativité de ces atomes est élevée, la transposition ne peut plus être évitée, si bien que le dérivé O-acylé n'est pas isolable.



L'introduction d'un groupement NO_2 en 4 ou en 5, agissant par induction ou par mésomérie, modifie les charges de ces atomes. Toutefois, si l'on tient compte du fait que les constantes de dissociation des acides *m*- et *p*-nitrobenzoïques sont voisines (3,4 et 4,0.10^{-4}), tandis que celles des *m*- et *p*- nitrophénols sont au contraire différentes (1,0 en 6,5.10^{-8}), on peut prévoir que l'influence de la position de NO_2 se manifestera essentiellement sur la fonction ester phénolique.



Les dérivés O-acylés du nitro-5 salicylamide seront donc peu stables par rapport à ceux du nitro-4 salicylamide et du salicylamide. Les expériences ci-dessous, qui ont également l'intérêt de faire connaître quelques dérivés acylés des nitrosalicylamides, confirment pleinement cette hypothèse.

1° En milieu pyridinique à —15°, le chlorure d'acétyle réagit avec le nitro-4

(*) Séance du 2 mars 1953.

salicylamide pour former le O-acétyl nitro-4 salicylamide F 165°; le nitro-5 salicylamide n'est pas acétylé.

2° En opérant à +80°, tous deux donnent les dérivés N-acylés : N-acétyl nitro-4 salicylamide, F 210°, et N-acétyl nitro-5 salicylamide, F 245°. Le nitro-5 salicylamide est acétylé sur les deux fonctions par chauffage avec le chlorure d'acétyle et l'anhydride acétique : *bis*-O-N-acétylnitro-5 salicylamide F 142°.

3° Les dérivés O-acétylé et *bis*-O-N-acétylé du nitro-5 salicylamide sous l'influence de NH_4OH conduisent au dérivé N-acétylé.

4° Les chlorures des deux acides O-acétyl nitro salicyliques sont traités par NH_3 en milieu éthéré; l'un donne naissance, par réaction normale, au O-acétyl nitro-4 salicylamide, l'autre, par transposition, au N-acétyl nitro-5 salicylamide.

5° La formation des dérivés diéthylacétylés des deux nitrosalicylamides est absolument superposable à celle des dérivés acétylés, le radical diéthylacétyle, quoique beaucoup moins favorable à la transposition, ne pouvant compenser l'action de NO_2 en 5. Ainsi ont été isolés, le O-diéthylacétyl nitro-4 salicylamide F 110°, le N-diéthylacétyl nitro-4 salicylamide F 205° et seulement le N-diéthylacétyl nitro-5 salicylamide F 155°.

6° Le radical chloracétyle, qui favorise si fortement la transposition avec le salicylamide (1), intervient de la même manière. Le chlorure de chloracétyle et le nitro-4 salicylamide donnent uniquement, à —15° dans la pyridine, le N-chloracétyl nitro-4 salicylamide F 205° et, à chaud sans pyridine, le *bis*-O-N-chloracétyl nitro-4 salicylamide F 155°. Seul, le dérivé N-chloracétylé F_{inst} 225° est obtenu à partir du nitro-5 salicylamide.

Le *bis*-O-N-chloracétyl nitro-4 salicylamide est très peu stable puisque, en solution hydro-alcoolique, il s'hydrolyse très rapidement en dérivé N-chloracétylé.

Tous ces faits montrent la différence de comportement des deux nitrosalicylamides, le nitro-4 subit les mêmes transformations que le salicylamide, tandis que le nitro-5 présente une fonction phénol pratiquement non estérifiable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés mixtes mésodihydroanthracéniques : acides carbinols*. Note (*) de MM. **Jean Rigaudy** et **Jean Marie Farthouat**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par condensation avec les magnésiens l'anhydride interne des acides dihydroanthracène mésodicarboxyliques conduit à de nouveaux dérivés mixtes : les acides carbinols. Ceux-ci sont également obtenus par action du phényllithium sur les céto-acides dihydroanthracéniques. Au cours de cette action une isomérisation inattendue est observée.

(1) R. Granger, Mlle M. Corbier et J. Vinas, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 578.

(*) Séance du 9 mars 1953.

L'anhydride interne des acides dihydroanthracène mésodicarboxyliques I, constitue *a priori* une matière première de choix pour l'obtention des dérivés mixtes en méso du dihydroanthracène. En fait la structure dihydro suscite des irrégularités dans les réactions normales de la fonction anhydride comme on l'a montré dans le passage aux céto-acides II : la condensation sur les hydrocarbures aromatiques simples se trouve limitée aux dérivés alcoxylés du benzène ([1]), ([2]), la condensation sur les organozinciques selon Blaise s'accompagne de rendements modestes ([1]), ([3]). Ces observations nous ont incités à examiner en dernier lieu l'action des magnésiens sur cet anhydride.

On constate que les organomagnésiens réagissent à froid sur l'anhydride I, en solution dans l'anisole, en donnant les acides carbinols IV, conformément au mode normal de réaction. Toutefois une différence marquée dans le rendement distingue les magnésiens aliphatiques des magnésiens aromatiques; tandis que le carbinol diméthylé IV ($R = CH_3$), $C_{18}H_{18}O_3$, F_{inst} 194° se forme par action de CH_3MgI avec 70 % de rendement, le carbinol diphénylé IV ($R=C_6H_5$), $C_{28}H_{22}O_3$, F_{inst} 265-267°, s'obtient par C_6H_5MgBr souillé de résines et on n'en isole que 15 à 20 % de la théorie.

Cette différence entre les deux types de magnésiens devient plus frappante encore lorsqu'on dilue de plusieurs parties d'éther l'anisole qui a servi à dissoudre l'anhydride; rien n'est changé dans le comportement du magnésien aliphatique, tandis qu'avec le magnésien aromatique il précipite un sel mixte qui conduit par traitement ultérieur au phényl céto-acide II ($Ar = C_6H_5$), en quantité représentant 75 % de la théorie. Le rendement élevé obtenu dans ces conditions et que l'on a retrouvé avec les magnésiens du *p*-bromotoluène et du *p*-bromanisole, fait de ce procédé la meilleure méthode de préparation des céto-acides II, inaccessibles par condensation de Friedel et Crafts.

Les carbinols diarylés se formant avec de faibles rendements dans l'action directe des magnésiens sur l'anhydride, il était logique de chercher à les obtenir à partir des céto-acides II. Il résulte de nos essais que contrairement à C_6H_5MgBr qui laisse le phényl céto-acide II ($Ar=C_6H_5$) inchangé, le phényllithium donne bien le carbinol diphénylé IV ($R = C_6H_5$), mais toujours souillé de résines et en quantité qui ne dépasse pas 30 % de la théorie.

L'explication de la modicité des rendements en carbinol diphénylé doit être recherchée dans l'apparition d'une forme énolique magnésienne VI, analogue à celle postulée par Julian et ses collaborateurs ([4]) dans le cas très voisin de la phényldihydroanthraphénone VII. Ces formes énoliques sont très facilement

---

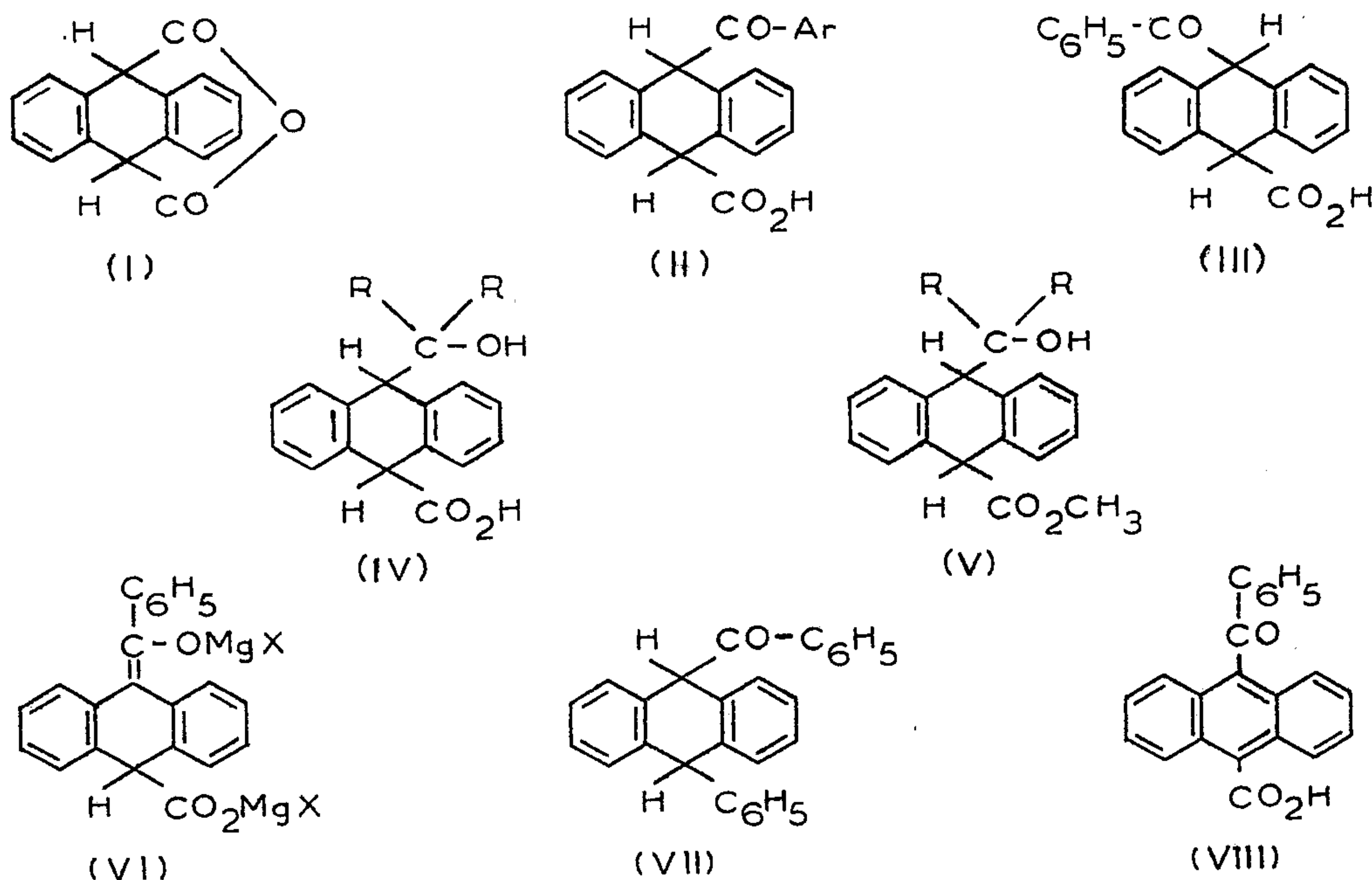
([1]) J. Rigaudy, *Ann. Chim.*, 5, 1950, p. 398.

([2]) J. Rigaudy et J. M. Farthouat, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1064.

([3]) J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 662.

([4]) P. L. Julian, W. Cole et T. F. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2508.

autoxydables et, comme ces auteurs, nous avons observé un pourcentage important de déshydrogénation en composé anthracénique, ici l'acide benzoyl-9 anthracènecarboxylique-10 VIII, lorsque nous négligions de nous prémunir contre l'oxygène de l'air.



La facilité d'énolisation des céto-acides II, se manifestait, en outre, par une isomérisation inattendue dans l'action du phényllithium sur le phényl céto-acide de structure *trans* III. Le carbinol diphénylé IV ($R=C_6H_5$), qui se forme dans cette réaction est le même que celui qui provient du phényl céto-acide *cis* II ($Ar = C_6H_5$), les rendements sont du même ordre. Cette anomalie s'explique probablement par la possibilité de passage d'un céto-acide isomère à l'autre dans le milieu réactionnel énolisant.

Les alcalis aqueux provoquent du reste, eux aussi, l'isomérisation *cis-trans*. On l'a utilisée dans la préparation du phényl céto-acide *trans* III, $C_{22}H_{16}O_3$, F_{inst} 186°, que l'on a obtenu par traitement aux alcalis du phényl céto-acide *cis* II ($Ar=C_6H_5$). Un comportement analogue avait déjà été signalé pour le *p*-tolyl II ($Ar= C_6H_4-CH_3$), (1) et le *p*-anisyl céto-acide II ($Ar=C_6H_4-OCH_3$), (2).

L'isomérisation qui se produit dans l'action du phényllithium a évidemment pour conséquence de rendre indéterminée la nature *cis* ou *trans* des acides carbinols obtenus.

Nous nous proposons d'étudier plus avant ces nouveaux dérivés mixtes mais nous signalerons dès maintenant qu'ils réagissent à froid sur le diazométhane en donnant les esters méthyliques correspondants V.

Ester méthylique de l'acide (diméthylméthylol)-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 V ($R = CH_3$), $C_{19}H_{20}O_3$, F_{inst} 78°.

Ester méthylique de l'acide (diphénylméthylol)-9 dihydro-9.10 anthracène carboxylique-10 V ($R = C_6H_5$), $C_{29}H_{24}O_3$, F_{inst} 184-185°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation du dérivé* trans *dans la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2.diol-1.4*. Note de M. **René Romanet**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Dans une Note récente [1], j'ai signalé que la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2 diol-1.4 donnait une certaine quantité de *trans*-butène-2 diol-1.4 à côté du dérivé *cis* attendu. En vue d'élucider l'origine de la formation du dérivé *trans*, j'ai réalisé les expériences suivantes :

1. Le *cis*-butène-2 diol-1.4 précédemment obtenu a été distillé de nouveau, exactement dans les mêmes conditions distillatoires que dans la première distillation [1]. Cette nouvelle distillation n'a pas donné trace de dérivé *trans*, donc la production de *trans*-butènediol n'est pas due à une *cis* → *trans* conversion thermique causée par le chauffage prolongé nécessité par la distillation analytique.

2. 50 g de *cis*-butène-2 diol-1.4 dissous dans 400 cm³ d'alcool absolu ont été mis en présence de 1 g de Ni de Raney [alcool et catalyseur identiques à ceux utilisés précédemment [1] et en mêmes quantités relatives], avec agitation de temps en temps, pendant deux mois à la température et à la lumière du laboratoire.

Après filtration du catalyseur, on a recueilli par distillation :

3 g environ d'acétaldéhyde provenant de la déshydrogénation de l'éthanol sous l'action du nickel;

30 % de dihydrofuranne (évalués en butènediol);

1 % de produits non identifiés et distillant environ 45° plus bas que le *cis*-butènediol;

68 % de *cis*-butènediol non transformé.

On n'a pas décelé de *trans*-butènediol.

Donc la formation du dérivé *trans* n'est pas due à une action isomérisante du Ni de Raney postérieure à la semi-hydrogénation. On ne peut invoquer la nécessité d'avoir de l'hydrogène adsorbé sur le nickel car, quelle que soit la technique utilisée pour préparer le Ni de Raney, ce dernier retient toujours une importante quantité d'hydrogène adsorbée.

3. 10 g de *trans*-butène-2 diol-1.4 traités dans les mêmes conditions que celles de l'expérience 2 n'ont pas donné de dihydrofuranne. A 1 % près, le *trans*-butènediol a été récupéré en totalité. Donc le dihydrofuranne est formé uniquement à partir du *cis*-butènediol par action du Ni de Raney.

---

(1) R. Romanet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1044.

4. La semi-hydrogénation du butyne-2 diol-1.4 a été reprise exactement dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment ([1]), mais après fixation de 2 H par mole de butynediol plus 2 %, l'arrivée d'hydrogène est arrêtée et l'agitation poursuivie pendant 48 h. Après quoi, le catalyseur est séparé par filtration et l'étude du produit obtenu est effectuée comme précédemment.

On a recueilli la même quantité relative de *trans*-butène-2 diol-1.4, soit 13-14 %. Ce résultat confirme les conclusions tirées de l'expérience 2 et montre, de plus, que la formation du *trans*-butènediol n'est pas due à l'action isomérisante d'une impureté du milieu réactionnel.

En résumé, on peut dire que la formation du *trans*-butène-2 diol-1.4 dans la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2 diol-1.4 n'est pas due à une quelconque isomérisation ultérieure du *cis*-butène-2 diol-1.4 considéré comme produit primaire unique de la semi-hydrogénation; le dérivé *trans* se forme au cours même de la semi-hydrogénation suivant un mécanisme qui reste à expliquer.

Autrement dit, la règle de *cis*-addition dans la semi-hydrogénation catalytique des liaisons acétyléniques n'est pas rigoureuse.

MINÉRALOGIE. — *Analyse thermique de la bétafite, minéral métamicte.* Note (*) de MM. **Jean Orcel** et **Claude Lévy**, présentée par M. Charles Mauguin.

L'analyse thermique différentielle des bétafites montre que l'intensité du phénomène de recristallisation varie suivant leur gisement alors qu'elle devrait être constante, puisque leur teneur en uranium et leur âge devraient les avoir rendues complètement amorphes, (plus précisément métamictes). La forme des courbes suggère deux interprétations susceptibles de vérifications expérimentales.

On sait que certains minéraux radioactifs passent à l'état métamicte ([1]), ([2]), ([3]). Récemment, l'intensité d'irradiation par les rayons α nécessaire à la transformation de certains minéraux, a même été calculée ([4]). Trois facteurs interviennent dans le phénomène : 1° la teneur en éléments radioactifs; 2° l'âge du minéral; 3° des facteurs propres à sa structure.

Après chauffage, ces minéraux reprennent, de façon plus ou moins hétérogène, leur structure cristalline. Nous avons procédé à l'analyse thermique différentielle systématique de la bétafite. Sa teneur en uranium très forte (26,6 à 28,6 %) ([5]) et son âge (au moins 500 millions d'années

(*) Séance du 9 mars 1953.

([1]) T. Liebisch, *Sitzber. Akad. d. Wissenschaften*, Berlin, 1, 1910, p. 350-364.

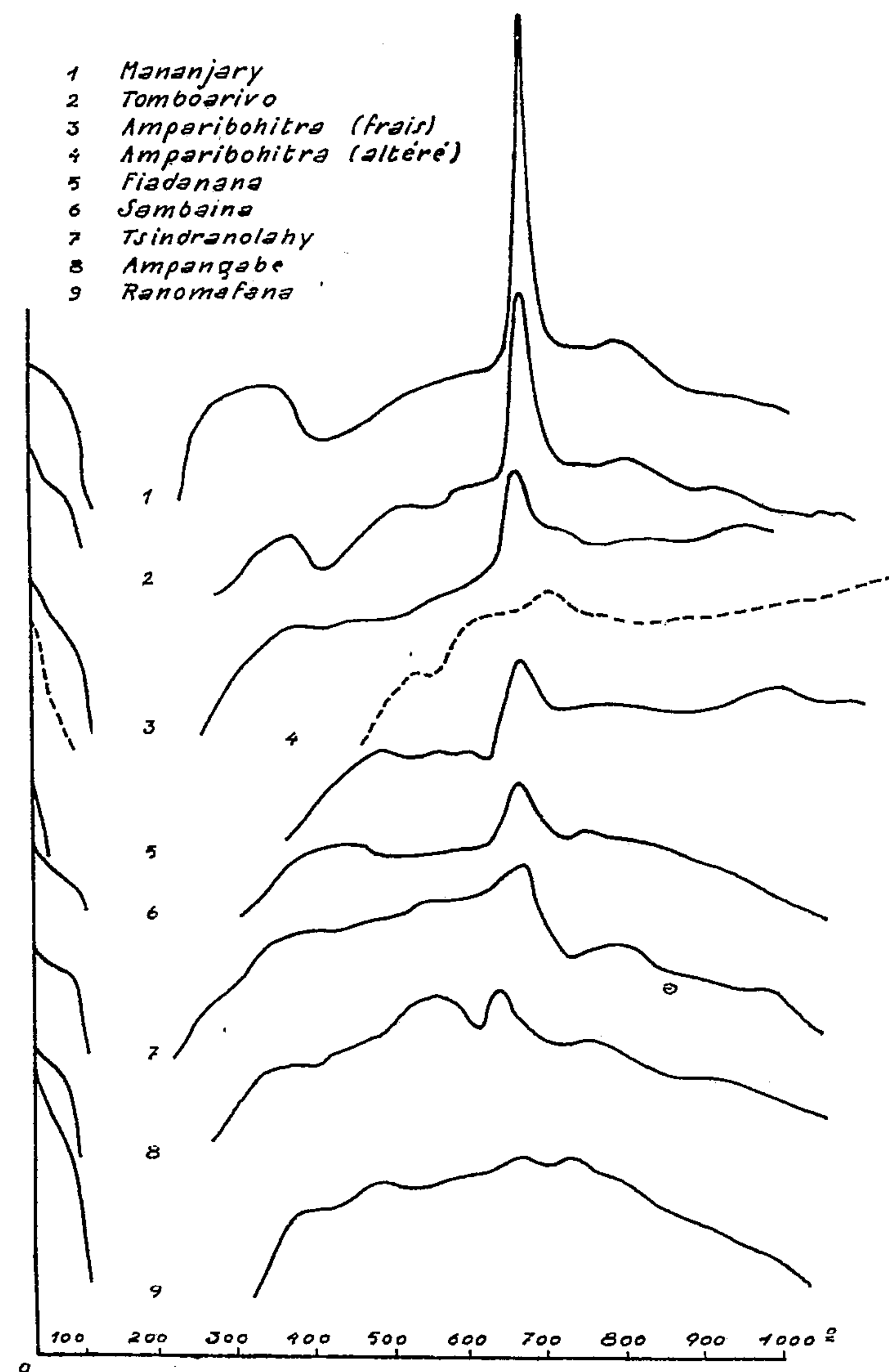
([2]) A. Pabst, *Amer. Min.*, 37, 1952, p. 137.

([3]) J. Orcel, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1052.

([4]) P. Pellas, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1369.

([5]) A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar*, 1, p. 384.

pour les échantillons de Madagascar étudiés) (⁶) devaient en principe l'avoir rendue complètement amorphe (métamicte). Il était impossible d'appliquer ici les méthodes optiques d'examen de la biréfringence, car la bétafite cristallise dans le système cubique.



Les neuf courbes publiées ici (obtenues à partir d'échantillons provenant de gisements différents), présentent un phénomène exothermique correspondant à la recristallisation, confirmé par l'analyse radiocristallogra-

(⁶) Lacroix considère le socle cristallin de Madagascar comme datant du Paléozoïque ancien.

phique (7). L'intensité du phénomène de recristallisation varie considérablement d'un gisement à l'autre. D'autre part, on voit nettement, sur les courbes 1, 2, 3, 5, 6, 7, que la recristallisation a eu lieu à la même température, environ 680°. Le léger décalage observé sur les autres (4, 8, 9) s'explique peut-être par une différence de conductivité thermique, due à une altération plus poussée. Les branches rapprochées du crochet pour 1, 2, 3, 5, 6, 7, suggèrent, d'autre part, une recristallisation isotherme.

Pour expliquer cette différence des énergies mises en jeu lors de la recristallisation, nous avons songé à deux hypothèses : Ou bien les bétafites étaient à des stades métamictes différents, par suite d'une teneur différente en uranium. Ou bien l'état amorphe a facilité une altération chimique individualisant les oxydes composant le minéral, les empêchant de participer en partie à la reconstitution du motif cristallin originel.

La première hypothèse est peu probable étant donnée la teneur supposée en uranium et leur âge. Cependant, la connaissance de la teneur en uranium de chaque échantillon permettra d'établir le lien existant entre celle-ci et les variations de la quantité d'énergie dégagée lors de la recristallisation. Signalons déjà que sur un spectre Debye-Scherrer d'un produit non calciné, on a décelé quelques raies d'intensité très faible, dues soit à un produit d'altération chimique, soit à une fraction de bétafite restée cristalline. Des essais systématiques aux rayons X sur d'autres bétafites trouvées dans les pegmatites les plus récentes sont à poursuivre (8).

La seconde hypothèse s'appuie sur l'analyse thermique de deux échantillons provenant du même gisement (Amparibohitra, courbes 3 et 4), mais présentant une différence d'altération nettement visible à l'œil nu. Le produit altéré a libéré une quantité d'énergie beaucoup moins grande que le produit relativement frais.

En conclusion, de nouveaux problèmes semblent posés par l'étude des vieux minéraux primaires riches en U, dont le passage à l'état métamicte demanderait en principe une durée très inférieure à leur âge actuel. Et il s'agit de déterminer les rôles respectifs joués par la « métamictisation » proprement dite et l'altération chimique dans l'évolution du minéral.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur une cause nouvelle de ponctuation des raies des diagrammes X de poudres.* Note de MM. **André Boullé** et **Michel Mariée**, présentée par M. Pierre Jolibois.

La ponctuation des raies des diagrammes X de poudres peut avoir deux causes :

(7) L'analyse thermopondérale d'autre part ne signalant aucune variation de poids à cette température.

(8) On n'a jamais obtenu de spectre interprétable de bétafite non calcinée.

1° Une granulation de la poudre supérieure à une certaine limite, assez mal définie (comprise entre 10 μ et 50 μ suivant les auteurs); l'intensité de la ponctuation ne peut d'ailleurs servir à évaluer la dimension moyenne des cristallites.

2° Une orientation privilégiée, dans une certaine direction, des cristaux tels que ceux des métaux étirés ou des substances fibreuses.

Au cours d'une étude sur des échantillons de chlorure de potassium naturel d'une part, et recristallisé d'autre part, nous avons mis en évidence une possibilité nouvelle de ponctuation. D'un premier examen, il résulte que les diagrammes X de certains chlorures recristallisés présentent une ponctuation anormalement élevée lorsqu'on les compare avec les diagrammes d'échantillons de sylvine de même granulation. Cette sylvine est choisie comme produit de référence car les diagrammes X correspondants n'indiquent pas d'évolution avec le temps des diverses fractions granulométriques obtenues, d'abord par tamisage (jusqu'au tamis Tyler 350 laissant passer des grains de 40 μ), puis par triage par courant d'air (quatre fractions : 35 μ, 28-30 μ, 20 μ et 13 μ); l'homogénéité de fractions est vérifiée par examen microscopique. Cette vérification est indispensable; on sait, en effet, et nous l'avons observé, que, suivant le mode de broyage, les quantités de fines produites (grains < 10 μ) peuvent être très variables; or, nous avons constaté que la présence de ces fines, même en quantités jugées petites au microscope, est susceptible d'atténuer fortement la ponctuation que devrait provoquer l'existence dans l'échantillon étudié d'une proportion prépondérante de gros cristaux.

La comparaison des diagrammes X, pour être valable, exige que ceux-ci soient réalisés dans des conditions aussi identiques que possible [1], les produits étant traités d'une manière précise aux points de vue séchage, temps s'écoulant entre les tamisages, les prises de clichés, etc.

Toutes les précautions énumérées ci-dessus étant respectées, il est possible d'observer l'influence de la granulation *seule* sur la ponctuation des raies, ponctuation qui apparaît dans le cas de la sylvine pure pour la fraction 28-30 μ.

C'est alors que la comparaison, à granulation égale, des diagrammes de sylvine et de chlorure de potassium recristallisé fin met en évidence, pour ce dernier, une ponctuation excessive des clichés; de plus, cette ponctuation varie avec le temps de repos après tamisage.

Ces constatations résultent du dépouillement d'un grand nombre de diagrammes classés d'une manière précise et détaillée en douze catégories;

---

[1] Nous avons opéré avec le rayonnement monochromatique K_α du cuivre, une chambre Seemann-Bohlin de 60 mm de diamètre, un temps de pose de 5 h pour un débit de 5 mA sous 35 000 V.

la ponctuation augmente régulièrement depuis l'échelon 1, pour lequel on observe des raies à tracé continu et homogène, jusqu'à l'échelon 12, pour lequel on observe des raies à tracé discontinu, formé d'un alignement de quelques taches de dimensions notables. On sait que la condition nécessaire à l'observation de raies parfaitement continues est une distribution au hasard des orientations des microcristaux amenés à des dimensions convenables. Si un phénomène vient perturber cette distribution au hasard, il aura sur la ponctuation des diagrammes un effet analogue à une augmentation de la granulation de l'échantillon. Un tel phénomène peut consister dans la formation de petits agglomérats à l'intérieur desquels les cristaux présentent une orientation particulière. Or, l'examen microscopique révèle que les cristaux de chlorure de potassium peuvent adhérer entre eux par leurs faces naturelles et jamais par leurs faces de cassures. Ainsi n'observe-t-on pas de tendance à l'agglomération sur les échantillons de sylvine naturelle ne présentant, après broyage, que des faces de cassures, alors que les microcristaux déposés à partir des solutions sont toujours cubiques aux plus fines granulations; dans ce dernier cas, la formation des agglomérats, par la mise en place des cristaux (si leur mobilité est assez grande lors de vibrations de la masse par exemple) et leur accolement ultérieur par les faces naturelles, limite les possibilités d'orientations au hasard des cristaux. Nous proposons le nom « d'orientations localisées » pour cette cause nouvelle de ponctuation des raies des diagrammes de poudres.

Le phénomène est particulièrement net avec un sel recristallisé fin et il s'intensifie avec le temps de repos du sel. Ainsi pour des grains de taille inférieure à 50 μ : à la sylvine correspond l'échelon 7 de notre classification, et à un sel recristallisé fin et tamisé depuis deux mois correspond l'échelon 12. De plus, pour ce dernier produit, la ponctuation, de l'échelon 7 aussitôt après tamisage, passe à l'échelon 9 après un mois de repos et à l'échelon 12 après deux mois de repos.

Les forces d'adhérence mises en jeu dans l'accolement des cristaux sont très faibles; aussi est-il facile de provoquer la disparition, ou du moins l'atténuation, du phénomène des orientations localisées. Ainsi un simple retamisage avec le tamis correspondant à la limite granulométrique supérieure de l'échantillon rend de nouveau indépendants les uns par rapport aux autres les cristaux constituant les agglomérats friables, sièges du phénomène étudié. Le sel classé précédemment, après deux mois de repos, à l'échelon 12 (pas de raies sous-jacentes aux taches) se classe après tamisage à l'échelon 6 (raie sous-jacente très nette). On s'assure que le tamisage ne provoque aucun broyage, aucune fracture d'un cristal; ceci exclut que la ponctuation soit due à la formation de gros cristaux uniques aux dépens des plus petits.

En résumé, nous avons mis en évidence, dans le cas du chlorure de

potassium, une cause nouvelle de ponctuation des raies des diagrammes X de poudres; nous présumons que le phénomène des orientations localisées doit présenter une certaine généralité.

GÉOLOGIE. — *Loess et limons anciens du Lyonnais.* Note de MM. **Marcel Thoral** et **Henri Gauthier**, présentée par M. Charles Jacob.

En 1949, dans les limons et loess du Mont d'Or lyonnais, nous ([1]) avions distingué : des formations loessiques d'âge würmien, d'autres plus anciennes à bancs durcis, enfin des limons fendillés et des calcaires variés dont les relations avec les loess restaient incertaines. De nouvelles observations mènent à des conclusions plus précises.

I. A 500 m au Nord de *Champagne au Mont d'Or*, un puits a traversé successivement :

0,4 m de terre végétale loessique; 1,2 m de loess fossilifére, d'abord à plaquettes, puis à bancs durcis séparés par de minces lits tendres; 1,6 m d'un sable argileux, fin, gris-jaunâtre, taché de rouille, non calcaire; 1,2 m de loess à bancs durcis, fossilifère; 4,9 m de limon fendillé, d'abord un peu sableux, puis plus argileux, avec taches et grains d'hydroxydes de fer et de manganèse; 2,7 m de marnes gris-blancs ou blanc-jaunâtre à débris végétaux et concrétions calcaires fissurées. L'ouvrage, stérile, ne fut pas descendu jusqu'au socle gneissique proche.

Des échantillons de marnes lavés et tamisés ont fourni des tests d'Ostracodes (*Cyprididæ*), des fragments de tiges et des fructifications de Characées : il s'agit d'un *dépôt d'origine lacustre.*

Le limon fendillé paraît peu différent de celui jadis exploité à la base des carrières de Champagne; il est seulement moins graveleux, mais la comparaison est malaisée entre des fragments remontés d'un puits et des échantillons recueillis sur un front de carrière. Peut-être faudra-t-il distinguer, dans les deux gîtes, un horizon inférieur plus argileux d'un supérieur plus sableux.

Compte tenu du fait qu'un gisement à *Tryptichia terveri* Mich. est à quelques centaines de mètres seulement plus au Nord et, selon toute probabilité, en continuité avec les bancs durcis du puits, la succession stratigraphique s'établit ainsi de bas en haut :

a. Sur un *socle* gneissique ou granitique repose un résidu de *cailloutis siliceux* enrobé dans un limon argileux et ferrugineux.

b. Dans les dépressions d'une ancienne topographie, viennent *diverses formations lacustres :* argiles et calcaires cristallins en dalles de Saint-Didier, marnes à Ostracodes et Characées et calcaires concrétionnés de Champagne.

([1]) M. Thoral et H. Gauthier, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 441.

c. Au-dessus, de Limonest à Champagne, des restes de *limons fendillés* avec granules de quartz, fer et manganèse, dérivant, peut-être, pour partie d'anciens loess et pour le reste d'anciennes colluvions.

d. Encore plus haut, sur tout le versant occidental du Mont-d'Or, de Chasselay à Saint-Cyr, est le *loess à bancs durcis* dont l'épaisseur varie de 0 à 25 m, soit à cause même des conditions de dépôt, soit, surtout, à cause des érosions ultérieures. Il repose fréquemment sur le socle par l'intermédiaire d'une lame graveleuse, voire d'un poudingue à ciment loessique. Une stratigraphie s'y confirmera peut-être; les fossiles paraissent localisés près de la base : traces de racines et de rhizomes dans le banc inférieur; Mollusques et calcaire concrétionné dans le deuxième banc. Quelle que soit leur épaisseur, les horizons tendres restent toujours fortement calcaires.

e. Par dessus et ayant une extension manifestement différente avec maximum d'épaisseur à l'Est du Mont-d'Or, viennent *les loess* et *les lehms plus récents* dont l'étude de détail est encore à faire.

La faune des bancs durcis est moins rare qu'on ne le croyait; malheureusement, il s'agit presque toujours de moules d'une détermination malaisée. Un premier examen a montré nombre de petites formes analogues à des espèces connues dans les loess récents, mais il s'y ajoute de grands Hélicidés et surtout de grandes Clausilies (*Tryptichia terveri* Mich., *T. sinistrorsa* M. de Serres) inconnues dans le Quaternaire d'Europe occidentale. La présence de ces fossiles prouve l'âge villafranchien des loess à bancs durcis et fixe la limite supérieure des formations sous-jacentes.

II. Dans la Drôme, *à Saint-Vallier et environs*, nous avons observé une succession analogue : sous le complexe à bancs durcis contenant les Mammifères villafranchiens décrits par J. Viret, est une couche de galets essentiellement siliceux noyé dans un limon rubéfié (= sommet du Chambaran); entre ces deux formations, à l'Ouest du principal gisement, s'intercale un limon argileux avec nodules d'hydroxydes de fer et de manganèse : l'aspect est celui du fendillé inférieur de Champagne. Dans les bancs durcis du gîte à Mammifères et en d'autres affleurements, près la Croix de Thoré, nous avons retrouvé les grandes Clausilies du groupe *terveri* et les petites formes associées.

III. L'examen de cinquante lames minces taillées dans les bancs et les concrétions de *divers gisements rhodaniens ou drômois*, a donné des résultats uniformes : une poussière d'éclats de quartz de 1/10 à 1/100 de millimètre, de sections géométriques, souvent à faces courbes, vraisemblablement due aux variations de température, est noyée dans une matrice calcaire, limonitique et micacée, localement recristallisée; partout, près de la base, les quartz sont plus gros et la roche passe à un calcaire gréseux.

En résumé, ces observations font connaître la présence de dépôts lacustres à la base de limons fendillés eux-mêmes surmontés des loess à bancs durcis

dont l'âge villafranchien est paléontologiquement démontré dans le Lyonnais comme à Saint-Vallier. Partout l'intervention du gel paraît nécessaire pour la genèse de la poussière quartzeuse qui sera ensuite transportée par le vent. Ainsi de nouveaux arguments sont apportés en faveur de *la liaison des loess à bancs durcis avec un premier Glaciaire villafranchien* et pour le rattachement de cet étage au Quaternaire.

GÉOLOGIE. — *Un phénomène de néotectonique à l'embouchure de la Medjerda.* Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Paul Fallot.

La Medjerda joue un rôle majeur dans le réseau hydrographique de l'Algérie orientale et de la Tunisie du Nord. Vers son embouchure, outre des changements du rivage, l'on observe des plissements sensibles dont on peut évaluer l'importance depuis la période historique.

La Medjerda atteint la mer, en traçant sa vallée dans l'axe d'un bassin synclinal de Pliocène marin. A son embouchure, une plaine sans relief porte la marque d'une régression marine rapide, dont l'histoire ancienne précise la date. Le port phénicien, puis romain, d'Utique est situé aujourd'hui à 11 km à l'intérieur des terres; il devait fonctionner à l'époque byzantine, ce qui accorde entre 1000 et 2 000 ans à cette transformation.

Les sondages et les puits traversent les sédiments déposés au fond de cette mer d'Utique, et maintenant recouverts par quelques mètres de limons fluviatiles; il s'agit de vases emballant une faune actuelle peu variée. On peut citer un hexacoralliaire dont les colonies forment des récifs fragiles, *Cladocora cæspitosa* Linné. Une forme écologiquement convergente, un serpulien d'eau saumâtre, *Mercierella enigmatica* Fauvel, peuple aujourd'hui la lagune devant Tunis et contribue à son comblement. *Cladocora*, dont les squelettes ont été trouvés également au fond de la lagune de Tunis, pouvait tenir ce rôle dans la mer d'Utique, qui devait être comme elle une lame d'eau sans profondeur, en communication sans doute restreinte avec la Méditerranée.

La faible épaisseur de cette sédimentation constitue son caractère remarquable; après quelques mètres, on retrouve des dépôts fluviatiles à galets, alors que les sondages dans les formations lagunaires de Tunis en découvrent 300 m. C'est un épisode éphémère dans la paléogéographie régionale, une brève incursion marine à travers de basses terres. Ce niveau caractéristique, exactement daté, constitue un banc-repère idéal.

Les parois de certains puits des bordures de la plaine offrent des coupes des sédiments de la mer d'Utique; ils débutent au niveau de la mer, tandis qu'au centre, à 3 m au-dessous du zéro, ils n'apparaissent pas encore. Mais il y a plus remarquable. Un petit anticlinal affectant le Pliocène marin allonge un promontoire un peu surélevé. Il est occupé par un village

appelé Galaat El Andleuss, ou El Andelouss, c'est-à-dire la forteresse des Andalous. Sur un rivage décidément imprégné de souvenirs historiques, une telle toponymie évoque un moyen-âge hispano-mauresque et s'appliquait peut-être encore à une île. En 1952, un sondage implanté presque au droit de l'anticlinal a traversé les stratifications de la mer d'Utique sur une épaisseur de 3 m entre 1 et 4 m au-dessus du niveau de la Méditerranée contemporaine. Grâce à un nivellement très serré, ces données altimétriques peuvent être considérées comme précises à 1 m près.

Ce déplacement positif là, négatif ici, interdit toute explication eustatique. C'est un phénomène de déformation plastique. Le soulèvement qui s'est produit à l'emplacement de l'anticlinal et qui s'accompagne d'un affaissement synclinal, implique un réajustement actuel. La rigueur du cadre chronologique le rend spectaculaire, la flèche ayant dépassé 7 m en un millier d'années. On peut remarquer que l'axe du plissement est orthogonal au rivage et qu'il reste étranger à la « flexure continentale ».

Si l'on examine en détail le style tectonique de l'anticlinal pliocène de Galaat El Andleuss, on le découvre faillé parallèlement à l'axe, faille bien soulignée par une dalle de grès rigide de 20 m d'épaisseur. Le Pliocène a d'abord subi un plissement souple plus ou moins contemporain de la sédimentation, qui lui a conféré un pendage variant entre 30 et 75°. Au cours des phases plus récentes, il s'est cassé, se comportant comme un socle vis-à-vis des nouveaux dépôts plastiques.

Ce mouvement s'accorde aux évènements tectoniques tardifs rajeunissant la bordure Nord du continent africain. Pour ne citer que quelques effets de cette orogénie, le rajeunissement post-pliocène du pli-de-fond anti-atlasique, les accidents tardifs de l'Atlas saharien, la flexure quaternaire de Seba-Aioun dans le Saïs, le soulèvement quaternaire probable des *horst* oranais, l'accentuation pliocène et quaternaires du synclinal de la Mitidja, la flexure bordière de la Tunisie orientale, enfin la discordance entre Acheuléen et Moustiérien reconnue vers Gafsa, ont prouvé la généralité des très récentes déformations. L'exemple de l'embouchure de la Medjerda montre que leur ère n'est pas close, et présente l'intérêt particulier de fournir, pour la première fois, une donnée rapportée à la chronologie non plus seulement géologique mais historique.

GÉOLOGIE. — *Nouvelles observations sur la tectonique du Djebel Ouach et des environs de Constantine*. Note de M. **Maurice Mattauer**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des observations précises permettent de rejeter l'hypothèse des nappes de Joleaud. Celles-ci deviennent des structures enracinées n'ayant que des complications de bordure.

La structure des environs de Constantine (Djebel Ouach, Mansourah) a fait l'objet d'interprétations divergentes. En 1908, L. Joleaud [1] y a figuré un empilement de plis représentant le front de vastes nappes s'enracinant à une trentaine de kilomètres plus au Nord. Savornin et Dalloni [2] s'opposèrent à cette interprétation. Faute d'arguments décisifs et de nouveaux levers, la question resta en suspens.

Les levers exécutés par nous au 1/50 000 ont profondément modifié les contours de Joleaud. Les klippes de cet auteur sont des couches visiblement enracinées. Ses contacts anormaux sont, la plupart du temps, subverticaux. Dans les « nappes » de Joleaud, nous n'avons plus distingué que les trois unités suivantes :

1° La masse de marnes barrémo-aptiennes et les grès en plaquettes (d'âge indéterminé) du Djebel Ouach butent par faille contre une série Crétacé supérieur-Éocène. Celle-ci repose directement, à l'Ouest, sur le Crétacé néritique du rocher de Constantine.

2° Au point 764, un ensemble de couches marneuses et gréseuses, avec fossiles barrémiens à la base, forme un petit lambeau de recouvrement sur la série Crétacé supérieur-Éocène.

3° Sur cette langue, au point 764, repose un bloc jurassique de quelques dizaines de mètres cubes.

Ces trois unités peuvent être interprétées sans faire intervenir de grands chevauchements. L'argument de Joleaud, s'appuyant sur une variation probable de faciès au Barrémo-Aptien entre la première et la deuxième unité, n'est plus suffisant. On ignore, en effet, quel est le faciès du Barrémo-Aptien sous le rocher de Constantine. De plus, P. Deleau [3] a montré, dans les régions voisines, que des variations de faciès importantes se produisent sur quelques centaines de mètres seulement. Comme la masse barrémo-aptienne est presque entièrement encadrée par des failles subverticales, il est plus logique d'admettre son autochtonie relative.

Le lambeau du point 764 nettement chevauchant, sur 500 m, se raccorde à cette masse barrémo-aptienne. Il représente une simple bavure de celle-ci, comme il s'en produit au voisinage de masses plastiques, correspondant à des anticlinaux encadrés par des failles. On en connaît dans beaucoup de régions et notamment dans le Jura, où ce type de structure a été décrit sous le nom de failles-plis [4]. En plus de l'effet disharmonique de compression, il a dû se produire des phénomènes d'écoulement par gravité.

---

[1] *Thèse Sciences*, Paris, 1912.

[2] *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 6, 1924, p. 208.

[3] *Thèse Sciences*, Paris, 1938, Monographie n° 13, Alger, 1952.

[4] L. Glangeaud, *Ann. Soc. géol. Belgique*, 73, 1949, p. 57-132.

Comme l'avaient déjà admis Dalloni (*loc. cit.*) et Deleau ([5]), le bloc jurassique du Djebel Ouach paraît appartenir à une masse d'éboulis anciens ayant glissé sur le flanc marneux de cette montagne. En effet, à 1 km au Nord-Est, il existe une masse d'éboulis incontestables. Sur tout le pourtour du point 764, j'ai trouvé de nouveaux blocs du même genre et, parmi eux, un bloc de Numidien. Or, le Numidien, qui n'affleure qu'à 3 km à l'Est, ne peut se trouver à la base d'une « nappe » anténumidienne. L'origine des blocs jurassiques reste inconnue. D'autre part, les blocs marqués en Lias par Joleaud près de la maison du Caïd m'ont fourni *Hoplites Deshayesi* de l'Aptien (dét. P. Deleau). Ils sont enracinés et appartiennent au horst du Mansourah.

Une tectonique locale, avec jeux disharmoniques de masses plastiques et des écoulements par gravité, explique donc les complications du Djebel Ouach. Le « lambeau » barrémo-aptien du Mansourah est, lui aussi, enraciné. Il est limité par des failles verticales (celle du couvent est injectée de Trias).

La masse barrémo-aptienne du Djebel Ouach présente, dans l'ensemble, une structure anticlinale découpée de failles Est-Ouest. Elle butte à l'Est par une faille verticale contre le massif numidien. A l'Ouest, elle offre en dehors du lambeau du point 764, des complications locales (anticlinal renversé au Bordj ben Tarzi).

Les structures apparaissent plus cohérentes si l'on sépare les différentes phases de plissements de cette région. Certaines failles, comme celles qui font buter le Barrémo-Aptien contre le Numidien sont postnumidiennes. Nous avons signalé, par ailleurs, les déformations quaternaires post-moustériennes. La phase principale est anténumidienne, car le Numidien, de structure relativement simple, est transgressif sur le Barrémo-Aptien. Il est orienté NE-SW. Donc la structure anticlinale NS, les écailles de Crétacé supérieur-Éocène et le chevauchement du Barrémo-Aptien doivent être anténumidiens (Éocène supérieur). Au cours de ces phases tectoniques, il s'est certainement produit une évolution morphologique complexe accompagnée de glissements locaux.

De tels glissements locaux ont déjà été décrits dans le Constantinois, par P. Deleau (oued Zénati) et Van de Fliert (Aïn Smara). Il est probable, d'après ce dernier auteur ([6]) que le Trias du Chettaba, à l'Ouest de Constantine, se trouve également à la base d'une nappe de glissement avec écoulement vers l'Est. On aurait ainsi, de part et d'autre du rocher de Constantine, suivant deux directions opposées, des glissements, l'un vers l'E et l'autre vers l'W, dans une même fosse d'âge Éocène supérieur.

([5]) *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1938, p. 209.

([6]) Renseignement oral.

On doit souligner la présence de trois directions de plissements et de fractures : E-W, NE-SW et N-S. Elles peuvent s'expliquer plus facilement par l'existence de plusieurs phases successives.

PALÉONTOLOGIE. — *L'habitat saisonnier du Renne paléolithique.* Note de M. **Yves Guillien**, présentée par M. Charles Jacob.

Les travaux consacrés aux migrations saisonnières du Renne paléolithique n'ont pas tenté, semble-t-il, d'utiliser la dentition. C'est aussi que manquaient presque entièrement les données sur la dentition du Renne actuel. On doit donc une reconnaissance particulière aux auteurs qui m'ont communiqué des études encore inédites en 1952 (1); rapprochées ainsi pour la première fois, les dates de sortie des dents sont apparues à peu près constantes de l'Eurasie à l'Amérique, comme aussi celles du rut et de la mise-bas. Or, un examen des bandes dentaires du Renne paléolithique conduit à retrouver toujours et dans tous ses détails le même ordre de naissance et le même rythme d'usure, donc à supposer très ancienne cette fixité exceptionnelle de l'espèce. Dès lors, on est tenté de rechercher en quelle saison furent tués les Rennes paléolithiques, ceux du moins dont l'âge ne dépassait pas 20 ou 25 mois.

Une première tentative, faite en collaboration avec J. Bouchud, n'utilisait encore que les dents jugales de la mandibule et les incisives de lait (2). Depuis lors quelques précisions supplémentaires ont été acquises. Les incisives permanentes, si leurs racines sont calcifiées entièrement et si leur couronne est intacte, correspondent au deuxième été. Le développement des bourgeons des prémolaires inférieures, beaucoup plus précoce que celui des bourgeons supérieurs, rend compte de l'évolution morphologique si caractéristique des prémolaires de lait au cours du second été. L'usure des M^3, qui permet de reconnaître le deuxième hiver, est rendue possible par l'usure beaucoup plus rapide des prémolaires définitives qui pourtant sont sorties après les M^3, aussi bien que par l'usure surtout des M^1 et des M^2. L'abrasion de la cuspide antérieure interne de la M^1 supérieure et la première atteinte subie par la cuspide postérieure externe de la M^3 supérieure marqueraient à peu près le début du troisième été.

Sur ces bases, il semble que l'on puisse admettre que des Rennes ont été

(1) MM. A. W. F. Bansfield, de Banff (Alberta); C. H. D. Clarke, de Toronto; E. Mc Ewen, d'Aklavik (Territoire du Nord-Ouest); J. P. Kelsall, de Yellowknife (Territoire du Nord-Ouest); Folke Stuncke, de Stockholm; M. T. E. Armstrong, de Cambridge, m'a communiqué la traduction du livre de Zhigunov et Terent'Yev sur l'élevage du Renne.

(2) A. Cheynier, J. Bouchud et Y. Guillien, *Les mandibules de Badegoule*, Communication de la Société préhistorique de France, mars 1952.

abattus à peu près en toutes saisons, et *même en été*, par les Moustériens de la Quina (Charente), de la Chaise (Charente), d'Arcy-sur-Cure (Yonne), de Roc-en-Pail (Maine-et-Loire), par les Aurignaciens de la Quina, par les Magdaléniens de Saint-Marcel (Indre), comme par les Solutréens de Badegoule (3). Des bandes dentaires provenant de la Salpétrière (Gard) paraissent témoigner que les Rennes vécurent en été presque jusqu'au bord de la Méditerranée; elles sont d'ailleurs fortement marquées par le gel quaternaire (4).

De la présence à peu près continue du Renne-gibier, là où celle-ci serait établie, devra-t-on toujours conclure à l'occupation permanente des habitats humains ? Quand il ne s'agit pas d'abris largement ouverts et bien exposés, mais de vestibules un peu plus profonds où le séjour d'été est peu vraisemblable, on pourra se demander si la brèche osseuse s'est constituée sur place; ou encore si elle ne serait pas le témoignage de visites accidentelles, de cérémonies rituelles par exemple.

GÉOPHYSIQUE. — *Position au 1er janvier 1952 du pôle magnétique Sud.* Note de M. **Pierre-Noël Mayaud**, présentée par M. Charles Maurain.

De septembre à décembre 1951, nous avons effectué des mesures de la composante horizontale $\vec{H}$ du champ magnétique terrestre en 19 stations de la Terre Adélie, réparties dans un secteur de 100 km de rayon; nous avons de plus réoccupé Cap Denison, station magnétique de l'A. A. E. (1). Ces mesures ont été ramenées à l'époque du 1er janvier 1952, en les réduisant par rapport aux enregistrements continus de Port-Martin (2). Nous avons vérifié qu'une telle réduction était justifiée en observant le parallélisme des variations rapides du champ à Port-Martin (66°49'S, 141°24'E) et à Cap Denison (67° S, 142°40' E). Comme toutes ces stations sont pratiquement situées à l'intérieur de l'isocline de 89°, les anomalies locales sont souvent du même ordre de grandeur que le champ H *régional* (entre cinq stations secondaires proches de Port-Martin, la déclinaison varie de 50° et l'inclinaison de 30') et il devient difficile de déterminer ce dernier, par lequel le pôle réel (et non

(3) Déjà des bois recueillis dans le Solutréen de Badegoule avaient été rapportés à des femelles tuées au moment de la mise-bas, A. Cheynier, J. Bouchud et Y. Guillien, *Les Bois de Renne de Badegoule* (*Bull. Soc. Préhist. Franç.*, janvier-février 1952).

(4) Mlle Henri-Martin, MM. David, Leroy-Gourhan, Gruet, Allain, Cheynier, Marcellin ont bien voulu mettre à ma disposition les pièces des gisements cités ci-dessus. Un premier examen des pièces de la Chaise, de Saint-Marcel, de Roc-en-Pail a été fait en collaboration avec Jean Bouchud.

(1) E. N. Webb, *A. A. E. Reports*, séries B, I, Part I.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 954.

des pôles locaux) répondant à la condition $H = 0$ pourra être défini. Cependant, pour éliminer les anomalies locales, nous disposons d'un réseau magnétique effectué dans cette région par Mawson en 1908 et par Webb en 1912 [1] qui couvre une superficie beaucoup plus grande que le nôtre et qui a permis à Webb d'obtenir une excellente définition du pôle pour 1912, à partir d'un système d'isoclines et de lignes de force très cohérent. Considérant la valeur du champ horizontal à la baraque absolue de Cap Denison en 1911-1913, soit $H = 3100\ \gamma$ et $D = 6°32'W$, et la manière dont elle se situe dans le « système » de Webb (valeur de H correcte, mais déclinaison Ouest trop faible), nous ferons trois hypothèses sur la valeur du *champ régional* à Cap Denison en 1912 : H restant toujours égal à 3 100 γ, D serait égal à : *a.* 32'W; *b.* 15°W; 3° 20° W, ce qui correspondrait à des anomalies locales dont l'ordre de grandeur serait respectivement de 0, 500 et 800 γ. La réalité se situe probablement entre les hypothèses *b* et *c*.

D'autre part, notre réoccupation de Cap Denison donne pour 1952 à la baraque absolue : $H = 1469\ \gamma$, $D = 32°30'E$, alors que Kennedy avait obtenu en 1931 [3] : $H = 2455\ \gamma$, $D = 6°40'W$.

Une première approximation pour définir la position du Pôle consisterait à supposer que les isoclines autour de ce point sont des cercles. Nous préférons utiliser d'une part le système d'isoclines déterminé expérimentalement par Webb [(1), p. 55], en supposant que ce système s'est déplacé sans se déformer (selon Vestine la variation séculaire des isoclines proches du pôle porte plus sur leur déplacement que sur leur forme [(4), p. 263], d'autre part, le système d'isoclines calculé par Vestine pour 1945; la forme exacte actuelle se situe sans doute entre les deux. Notre méthode sera la suivante : étant donné un réseau d'isoclines et le réseau de lignes de force correspondant, nous faisons coïncider avec la position de Cap Denison un point A quelconque de l'isocline définissant une valeur d'inclinaison égale à celle de Cap Denison, et nous orientons le réseau en sorte que la ligne de force passant par A soit tangente à la direction du champ de Cap Denison; le centre ω du réseau est alors sur la carte en un point P qui est une « position possible » du pôle; répétant cette opération pour tous les points A de l'isocline, on aura un lieu de ces « positions possibles » du pôle.

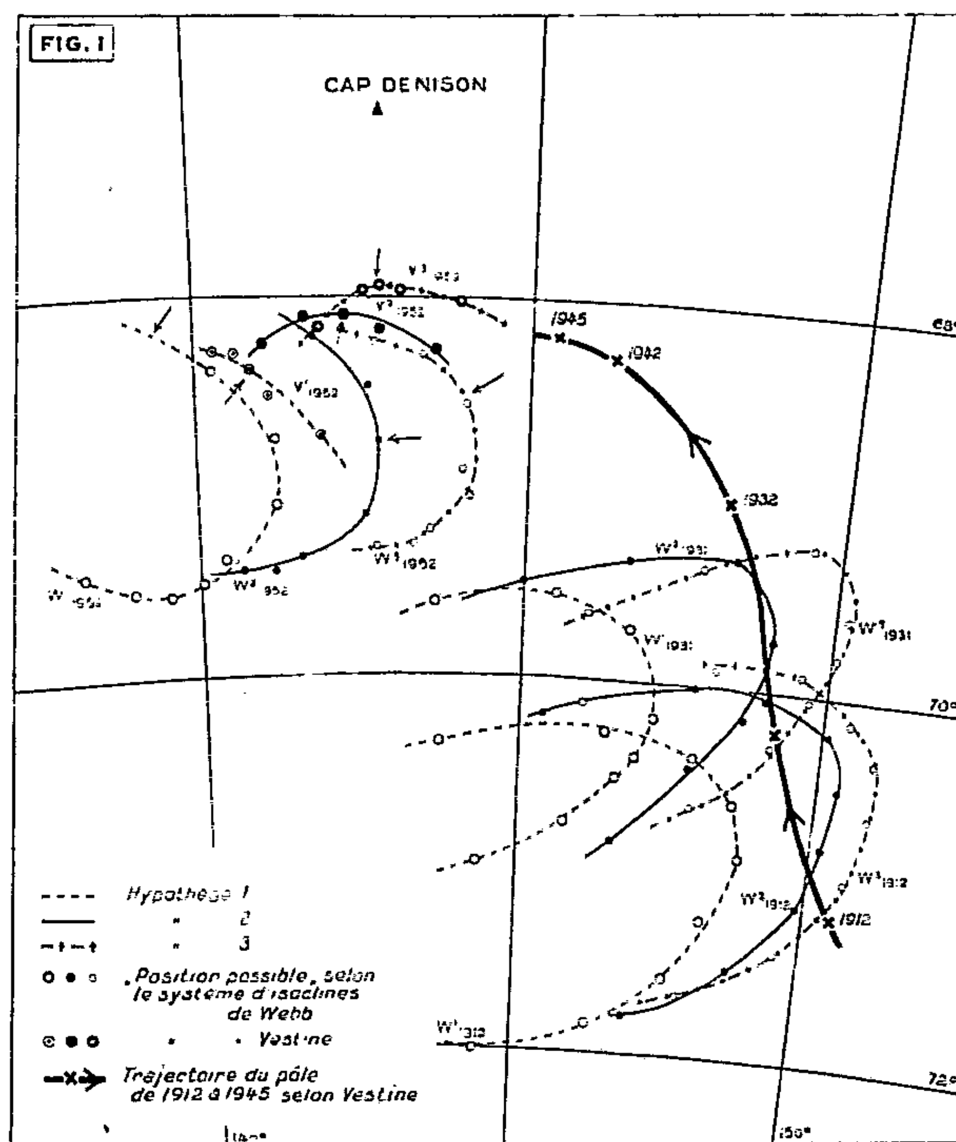
La figure 1 donne les lieux obtenus pour les trois époques, 1912, 1931 et 1952, selon les trois hypothèses concernant le champ régional à Denison. On voit que pour 1912, seul le lieu correspondant à l'hypothèse *c* passe par la position de Webb. Pour 1952, chacune des flèches jointes aux lieux tracés dans le système de Webb (W^i_{1952}) et celui de Vestine (V^i_{1952}) indique

(3) *B. A. N. Z. A. R. E. Reports*, séries A, IV, Part I.

(4) E. H. Vestine, *The main magnetic fields*, Carnegie Institution, 1947.

la position du pôle sur son lieu pour une orientation générale du réseau semblable à celle résultant des calculs de Vestine.

Le pôle se situerait selon la figure 1, entre le 68° et le 68°30′S dans la région où conduit l'extrapolation pour 1952 de la trajectoire du pôle de 1912 à 1945 calculée par Vestine (cf. *fig.* 1). Cependant la position que



ce dernier assigne au pôle en 1945 est très excentrée dans l'isocline de 89°; il en résulte que le centre ω du système d'isocline « Vestine » qui a servi à tracer les lieux V^i_{1952} est également très excentrée. Nous pensons que ceci provient des extrapolations faites par Vestine et qu'il convient d'utiliser une position moins excentrée, ce qui reviendrait à faire subir une translation Nord-Sud de 0,5° de latitude aux lieux V^i_{1952}. C'est en fonction de cette correction que nous donnerons comme position du pôle magnétique Sud pour 1952 : 68°7′S et 143°E.

GLACIOLOGIE. — *Les pénitents de glace et la transformation de la neige en glace dans les Andes de Santiago.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, présentée par M. Maurice Gignoux.

Observations de pénitents et micropénitents de glace. L'étude de la constitution des pénitents de neige montre qu'il se dépose plusieurs bandes brunes de poussières par an, et qu'en une année une partie de la neige se transforme en glace, fait confirmé par l'étude des glaciers Olivares.

(*) Séance du 9 mars 1953.

Sur les glaciers peu crevassés, et en l'absence de tout sérac, on observe normalement dans les Andes de Santiago des pénitents de glace pure, renfermant très peu de bulles d'air, souvent de plusieurs mètres de haut, plus longs que des pénitents de neige de même hauteur. Les couloirs entre eux sont occupés par autant de bédières et baignoires d'eau, gelées la nuit. Lorsque l'eau peut s'en échapper, elle va se figer sur les barres rocheuses en grandes cascades de glace.

Troll suppose que ces pénitents se forment comme prolongements inférieurs de pénitents de névé. En réalité, ils peuvent se former directement à partir d'une surface unie de glace, suivant le processus indiqué dans une Note antérieure [1], comme le prouvent les micropénitents que j'ai observés à deux reprises, en janvier, vers 4 600 m, sur la glace de lacs gelés. C'étaient des sillons Est-Ouest grossièrement réguliers, de par exemple 3 cm d'écartement, 5 cm de profondeur et plusieurs décimètres de long.

A. Maas [2] suppose que les pénitents de neige peuvent se transformer en pénitents de glace sans perdre leur forme. Pour préciser cet hypothétique processus, j'ai, en janvier 1953, étudié des champs de pénitents qui n'existaient pas en mars 1952, au Sud du Cerro Negro (Massif du Juncal), à 4 600 m d'altitude. J'ai été aidé dans ce travail par G. Melcher et Y. Schroeder, étudiants de l'Institut Pédagogique de l'Université du Chili.

La hauteur de ces pénitents de l'année variait de 1,80 à 2,50 m, leur écartement de 0,40 à 1 m. Presque partout les couloirs entre eux atteignaient le sol, de terre et menu gravier. La densité de la neige augmentait du sommet à la base de 0,57 à 0,67. Par contre, la grosseur du grain, mis à part les bandes de glace, augmentait de la base au sommet de 1 à 3 et même 5 mm. Ils avaient tous des constitutions analogues à la suivante :

Le bas, sur 10 cm, en glace compacte, jaunâtre, due au regel de l'eau d'infiltration. Au-dessus, à 68 et 115 cm environ de la base, deux bandes de glace impure. L'impureté avait diffusé d'une dizaine de centimètres de part et d'autre de la bande, et corrélativement le grain de la neige avait grossi de 0,5 mm. Au-dessus on observait quatre bandes de glace pure, nettement tranchées sur la face inférieure, se transformant progressivement en neige granuleuse sur la face supérieure. Les pénitents penchaient de 9° vers le Nord et, comme d'habitude, les faces Sud étaient verglacées, ce qu'on peut attribuer à une plus grande irradiation de ces faces, ainsi qu'à l'abaissement de la hauteur méridienne du Soleil depuis le moment de leur formation.

---

(1) Lliboutry, *Comptes rendus*, 235, 1953, p. 952.

(2) Cité par Troll dans *Petermanns Mitt.*, n° 240.

Deux conséquences se déduisent de cet examen :

1° Les bandes brunes dans les pénitents et les glaciers ne sont pas forcément des bandes annuelles. Elles correspondent à des périodes sans précipitations et avec tempêtes de vent.

De fait l'examen d'une chute du glacier Olivares Beta à côté du col du Cerro Negro montre une ou plusieurs bandes brunes régulières alternant au hasard avec une ou plusieurs bandes brunes très irrégulières. Les premières doivent correspondre à des hivers très neigeux, à des bandes que la formation de pénitents n'a pas altérées, les autres à des bandes perturbées par les pénitents.

2° La transformation de neige en glace dans les Andes de Santiago ne se fait pas toujours dans les couches profondes d'un névé. Elle peut se faire en surface, par infiltration d'eau de fusion (base des pénitents), ou par distillation de l'eau de la base vers la crête, à travers la masse du pénitent. Toutefois la rapidité de cette transformation n'est pas suffisante pour qu'on puisse adopter l'hypothèse de Maas. Mais elle explique le fait suivant :

Les trois glaciers Olivares, dont l'exploration s'est terminée ces dernières années, et dont j'ai fait le premier relevé, couvrent par 33°10′ de latitude Sud, 50 km au Nord-Est de Santiago, une surface d'environ 40 km² et d'inclinaison moyenne 6°. A l'exception de quelques bras secondaires de très faible étendue, ils se trouvent en entier sous la ligne de névé (4 600 m dans cette région). Bien qu'il n'existe pas à proprement parler de névé d'alimentation et qu'à la fin de presque tous les étés leur surface soit en glace vive jusqu'à la rimaye, l'examen de leurs bords et l'absence de moraines superficielles excluent l'idée que ces glaciers soient morts. La ligne d'équilibre entre l'alimentation et l'ablation (sur le glacier) étant bien au-dessous de la ligne de névé, il faut admettre qu'une partie importante de la neige de l'année se transforme en glace.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelle constatation de l'inertie des soi-disant initiales axiales dans le méristème radiculaire de* Triticum vulgare. Note de M. **Roger Buvat** et Mlle **Odette Liard**, présentée par M. Raoul Combes.

L'examen de la répartition des mitoses dans les sections longitudinales axiales de 20 méristèmes radiculaires de Blé, prélevés sur des germinations en croissance active, montre que les cellules apicales axiales ne prolifèrent pas, et ne sont donc pas histogènes.

L'un de nous a fait connaître antérieurement, en collaboration avec M. L. Genevès [1], la rareté des mitoses dans les quelques cellules axiales du méristème radiculaire d'*Allium cepa*, cellules ordinairement considérées

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1579.

comme les *initiales* de la racine. Le caractère hétérodoxe de ces résultats nous a incité à reprendre une étude analogue sur une autre espèce. Nous avons choisi le Blé pour des raisons de commodité, notamment parce que l'on trouve, dans la colonne centrale de grandes cellules qui matérialise l'axe de la racine, un repère facile et précis des coupes rigoureusement axiales.

Deux séries de racines prélevées sur des germinations débutantes ont été fixées et coupées. Dix-neuf sections longitudinales axiales ont été repérées. Une vingtième, légèrement détériorée à l'étalement du ruban, a pu être jointe à ce lot.

Nous avons reporté, sur 20 dessins différents, à la chambre claire, l'emplacement de la cellule la plus apicale de la colonne centrale, l'axe de la racine, matérialisé par cette file de cellules, le contour de la section, et la position des mitoses qui s'y trouvent. Les 20 reports ont ensuite été superposés en un seul diagramme, en faisant coïncider les cellules apicales des colonnes centrales et les axes des racines. La figure ci-dessous reproduit ce diagramme.

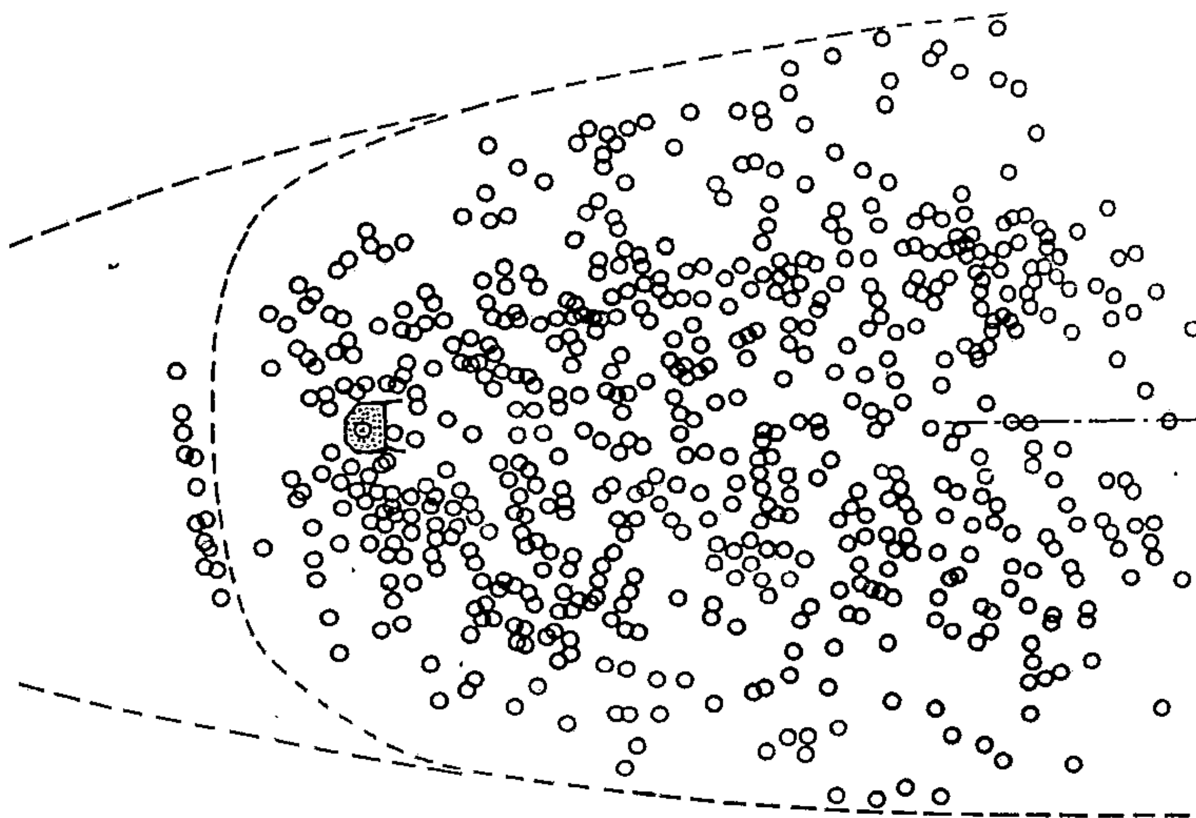


Diagramme de la répartition des mitoses dans la section longitudinale axiale de 20 racines de Blé.

On y voit nettement que les initiales supposées, qui devraient se situer entre la cellule terminale de la colonne axiale (cellule figurée) et la coiffe, n'ont montré aucune mitose dans ces 20 échantillons, alors que les mitoses sont très nombreuses, d'une part dans les territoires latéraux et postérieurs à ces prétendues initiales, d'autre part dans la bordure interne de la coiffe, où se produit la prolifération d'entretien de cet organe. Nous indiquerons ici que les limites internes de la coiffe des divers échantillons se superposent avec précision et que les mitoses les plus apicales de la figure se trouvaient bien toutes dans la coiffe.

Remarquons que, à la différence de ce qui se passe dans les méristèmes caulinaires, il n'y a pas de zone latérale à mitoses plus fréquentes, définissant l'*anneau initial*. La coiffe mise à part, la racine, dépourvue d'organes latéraux exogènes et à symétrie bilatérale, paraît manquer de tissus homologues de ceux qui, dans la tige, produisent les feuilles et les segments foliaires.

Ainsi, sous réserve de nous être trouvés par malechance en présence de deux cas d'exception, nous sommes amenés à conclure, de ces travaux et d'autres concernant les points végétatifs [2] que, pas plus chez les méristèmes radiculaires que chez les méristèmes caulinaires des Angiospermes, la croissance en longueur, après la germination, n'est due à la prolifération de cellules initiales axiales de l'apex. Le rôle organogène et physiologique des cellules, apparemment inactives, qui existent en ce lieu, doit être remis en question. Dans le cas des méristèmes caulinaires de Dicotylédones à fleurs ou inflorescences terminales, nous en avons précisé la signification histogénique, en montrant que ces cellules entrent tardivement en activité, pour édifier le méristème reproducteur.

PHYSIOLOGIE. — *Activité narcobiotique de dérivés de la Phénothiazine et son importance thérapeutique*. Note de M. **Philippe Decourt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des corps, dérivés de la phénothiazine, possèdent une action narcotique qui porte sur l'ensemble des organismes vivants, y compris les infusoires, les champignons microscopiques et les bactéries, mais qui disparaît brusquement pour certains ultra-virus. Cette propriété « narcobiotique » pourrait servir de réactif de la vie et explique certaines propriétés thérapeutiques de ces corps.

Claude Bernard a montré que des vapeurs d'éther et de chloroforme agissent aussi bien chez les végétaux que chez les animaux. Il a supposé que cette action est universelle sur les organismes vivants et qu'on pourrait probablement les considérer comme des « réactifs de la vie » [1].

Partant du principe général que les cellules vivantes sont d'autant moins sensibles aux agressions toxiques ou physiques que leur activité est moins grande, j'ai entrepris, avec divers collaborateurs, une étude systématique des substances capables de provoquer la narcose cellulaire en vue de trouver un moyen de diminuer le danger des agressions sur les organismes vivants.

Les corps trouvés les plus actifs sont le chlorhydrate de chloro-3 (dimé-

---

[2] *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 1952 (sous presse) et *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 813.

[1] Cl. Bernard, *Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux* (Baillère, Paris, 1878).

thylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine et le chlorhydrate de chloro-3 (diéthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine et, à un moindre degré, le chlorhydrate de (diméthylamino-2′ propyl-1′)-N phénothiazine et aussi le chlorhydrate de (diéthylamino-2′ propyl-1′) N-phénothiazine. Ces corps sont doués d'une activité narcotique non seulement chez les animaux et les végétaux supérieurs, comme Claude Bernard l'avait montré pour l'éther et le chloroforme, mais aussi sur les infusoires, sur les champignons microscopiques et sur les bactéries. A des concentrations et avec des méthodes expérimentales appropriées, ils déterminent une diminution réversible de l'activité cellulaire; à des concentrations plus fortes, l'inhibition devient irréversible; c'est alors une propriété antibiotique au sens strict, nettement distincte de l'action antibactérienne qui a fait donner, d'une façon un peu abusive, le nom d'antibiotiques à certaines substances élaborées par des champignons.

L'action (réversible, puis irréversible) que nous avons étudiée se caractérise par le fait que l'activité inhibitrice sur les cellules vivantes est sensiblement du même ordre de grandeur, dans toute l'étendue des règnes végétal et animal, ainsi que chez les êtres microscopiques. Par exemple, pour le premier des corps cités plus haut, l'action inhibitrice devient irréversible à des concentrations voisines de 2 ou 3.10^{-4}, aussi bien sur une plante, comme *Lepidium sativum*, sur un infusoire, comme *Tetrahymena piriformis*, sur un champignon, comme *Sterigmatocystis nigra*, ou sur une bactérie comme le streptocoque.

Par contre, l'action disparaît brusquement sur des ultravirus (rabique, d'Aujesky, de Carré, de la mosaïque du tabac). Ce fait vient à l'appui de l'opinion que les ultravirus, ou tout au moins certains d'entre eux, ne constituent pas des êtres vivants. Il est d'autant plus intéressant que nous avons ainsi pu aller jusqu'aux confins de la vie, ce dont Claude Bernard n'avait pas eu les moyens, et l'on pourrait sans doute faire la distinction entre les micro-organismes vivants et les ultravirus non vivants d'après l'activité ou l'inactivité de ces produits sur les virus.

Pour désigner ce type d'action, on ne peut pas conserver le terme « anesthésique » utilisé par Claude Bernard puisque l'on ne peut, par exemple, parler de la sensibilité chez des bactéries. Le terme « narcobiotique » correspond exactement, puisqu'il traduit une action narcotique (dérivé du terme grec νάρκη qui signifie engourdissement et est applicable à n'importe quel type de cellule vivante) sur l'ensemble des organismes et tissus vivants.

Nous avons trouvé une action narcobiotique semblable dans de nombreux corps en dehors de la série de la phénothiazine, mais à un degré nettement moindre. Elle est indépendante des actions physiologiques que les corps présentent par ailleurs : les plus actifs sont classés pharmacologiquement,

tantôt parmi les antihistaminiques, tantôt parmi les inverseurs de l'adrénaline, tantôt parmi les anti-Parkinsoniens.

L'adjonction d'une fonction ammonium quaternaire diminue fortement l'action narcobiotique comme le montre la comparaison avec les bases tertiaires correspondantes. On ne peut s'en étonner puisque l'on sait que l'ion ammonium agit habituellement comme l'ion potassium qui est un excitant général de l'activité cellulaire.

La même action narcobiotique s'accompagne de la propriété générale d'augmenter la durée de conservation du sang et des tissus organiques *in vitro*.

Ces considérations permettent certainement des interprétations logiques de la méthode thérapeutique actuellement désignée par l'expression impropre mais commode : hibernation artificielle. L'action inhibitrice du froid n'est pas sans se rapprocher de l'action « narcobiotique » dont il vient d'être question; mais cela demanderait des explications supplémentaires qui pourront être développées ultérieurement.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Premiers résultats d'une analyse de l'activité électrique du cortex cérébral du Chat par microélectrodes intracellulaires.* Note de M. PIERRE BUSER et Mme DENISE ALBE-FESSARD, présentée par M. Robert Courrier.

Un certain nombre d'auteurs ([1]), ([2]) ont tenté d'analyser les potentiels corticaux à l'aide d'électrodes fines, isolées sauf à la pointe et introduites dans les couches corticales. Les résultats ainsi obtenus ne fournissent pas, en général, d'arguments décisifs en faveur de l'existence, dans le cortex, d'activités neuroniques unitaires lentes. Un nouveau progrès devait conduire à utiliser pour cette analyse fine des électrodes de diamètre suffisamment réduit pour en permettre l'introduction, sans trop de dommages, à l'intérieur des péricaryones des neurones corticaux. A cet effet, nous avons appliqué au cortex du Chat la technique d'exploration endosomatique déjà utilisée par Brock, Coombs et Eccles ([3]) pour étudier les motoneurones de la moelle de cet animal, et par nous-mêmes ([4]) dans un récent travail sur le lobe électrique de la Torpille.

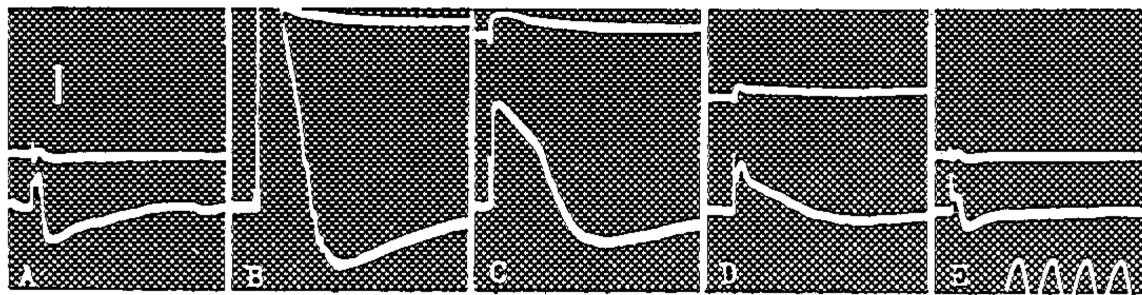
Les expériences portent sur le gyrus sigmoïde du Chat légèrement anesthésié au nembutal. Cette région renferme des cellules pyramidales de grande taille (30 à 40 μ). Il est nécessaire, afin d'obtenir des pénétrations

([1]) B. RENSHAW, A. FORBES et B. R. MORISON, *J. Neurophysiol.*, 3, 1940, p. 74-105.
([2]) CHOH-LUH LI, H. JASPER et H. MC LENNAN, *Rev. Neurol.*, 87, 1952, p. 149-151.
([3]) *J. Physiol. Lond.*, 117, 1952, p. 431-460.
([4]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1688.

sans altération trop rapide, que l'électrode (micropipette) ait un diamètre sensiblement inférieur au micron. Le test de pénétration à l'intérieur d'une cellule repose sur l'observation, en dérivation continue, du potentiel de la microélectrode par rapport à celui d'une électrode indifférente, le passage de l'extérieur à l'intérieur du péricaryone s'accompagnant d'une variation brusque de ce potentiel, qui persiste à sa nouvelle valeur tant que la cellule reste vivante et que l'électrode est maintenue en place.

Une chaîne à liaison continue renseigne, à faible amplification, sur le potentiel permanent de l'électrode; l'autre, à liaison par capacités, indique uniquement, à plus forte amplification et avec une légère distorsion, l'allure des phénomènes transitoires.

Dans les expériences préliminaires qui sont rapportées ici (17 chats utilisés), il y avait intérêt à activer le plus grand nombre possible de cellules corticales : aussi nous sommes-nous limités jusqu'à présent à



Succession des phénomènes lors de la pénétration d'une microélectrode dans une cellule corticale (gyrus sigmoïde antérieur du Chat; stimulation directe). Enregistrements simultanés, à deux amplifications différentes, l'une à liaison continue (*tracé supérieur*), l'autre à liaison capacitive. — A : réponse extracellulaire immédiatement avant la pénétration; B : immédiatement après pénétration; noter le déplacement permanent du spot supérieur; C : même phénomène, l'amplification du tracé inférieur étant divisée par 2,5; D : 15 s plus tard, diminution du potentiel constant, diminution concomitante de la réponse; E : immédiatement après la sortie de l'électrode hors de la cellule. Temps : 50 c/s. Étalonnage d'amplification : le trait vertical correspond, pour le spot supérieur, à 10 mV; pour le spot inférieur, à 1 mV en A et B et 2,5 mV en C, D, E.

l'étude des réponses suscitées par une stimulation appliquée à la surface du cortex, au voisinage du point de dérivation. Lorsque la microélectrode se trouve juste au contact (surface du cortex), la réponse à un stimulus bref isolé consiste en une déviation diphasique, négative puis positive (non représentée sur la figure). Au fur et à mesure de la pénétration de l'électrode dans les couches corticales, on note une modification progressive de l'allure de cette réponse, dont les polarités s'inversent en profondeur. De telles inversions s'observeraient aussi bien avec des électrodes de diamètre plus important. Le fait nouveau, lorsque les micropipettes sont assez fines, est l'apparition, une ou plusieurs fois au cours d'une même descente, de changements brutaux qui signalent la pénétration intracellulaire recherchée. Ces manifestations ont lieu à une profondeur de 1-1,5 mm, à laquelle correspond une réponse extra-cellulaire à prédominance positive (*fig.*, A). Les phénomènes observés sont les suivants :

1° Le potentiel permanent de l'électrode varie brusquement et indique un potentiel de repos de l'ordre de 30-40 mV;

2° Des trains d'influx brefs, à fréquence pouvant aller jusqu'à 1 000 apparaissent parfois, juste au moment du percement, provoqués par l'irritation passagère de la cellule; leur polarité positive indique qu'il s'agit bien de potentiels d'action du soma recueillis de l'intérieur;

3° La réponse lente apparaît beaucoup plus grande et est toujours négative dans ces conditions de stimulation (tracés B, C et D). Sa durée, 40 à 80 ms, indique que la réponse unitaire d'une cellule nerveuse du cortex peut être aussi lente que les ondes d'activité périodique recueillies globalement. Sa polarité inattendue (une dépolarisation du soma devant normalement se traduire, en dérivation interne, par une déflexion positive) pose le problème de sa localisation dans le neurone et de sa nature.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *La neurosécrétion chez les Poissons téléostéens mugilides*. Note de M. **André Stahl**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

A la suite des travaux de Scharrer (1), Palay (2), Bargmann (3), Stutinsky (4) et d'autres auteurs, il paraît établi que les cellules nerveuses du noyau préoptique chez les Poissons, des noyaux supraoptiques et paraventriculaires chez les autres Vertébrés, présentent des fonctions glandulaires.

Nous avons repris cette étude chez les Mugilidés de l'étang de l'Olivier, en étudiant les aspects histologiques du complexe hypothalamo-hypophysaire en relation avec leurs activités biologiques : période de repos sexuel, période de reproduction coïncidant avec leurs migrations en mer où ils effectuent leur ponte. Les conditions du milieu environnant sont également étudiées, notamment la concentration saline et la température.

L'emploi des méthodes de Masson, de Gomori et de Mc Manus-Hotchkiss nous a permis de constater que le noyau préoptique des Mugilidés est constitué par de grandes cellules, parfois multinucléées. Souvent, le noyau présente une profonde encoche où s'insinue le cytoplasme, les bords de cette encoche étant très fortement basophiles. Il arrive que le noyau présente un aspect dentelé sur l'une de ses faces, comme s'il était profondément découpé par des incisions de nature cytoplasmique. Tous ces aspects sont conformes à ceux que Sharrer a décrits chez d'autres espèces et que Palay (1943) a également observés au niveau du noyau latéral du tuber.

(1) *Z. vergl. Physiol.*, 11, 1930, p. 767; *Physiol. Rev.*, 25, 1945, p. 171; *Z. Zellf.*, 37, 1952, p. 196.

(2) *J. comp. Neur.*, 82, 1945, p. 129.

(3) Bargmann, Hild, Ortmann, et Schiebler, *Acta Neurovegetativa*, 1, 1950, p. 16.

(4) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1357 et 145, 1951, p. 367.

Le cytoplasme présente un aspect granuleux. Dans quelques cellules, peu nombreuses dans notre matériel, il contient des gouttelettes fuchsinophiles. Mais la plupart des cellules montrent surtout de fines granulations colorées en bleu-noir par l'hématoxyline chromique de Gomori. Parfois, le cytoplasme en est rempli de façon homogène. Le plus souvent, ces granulations occupent des zones limitées dans la cellule. Signalons enfin que le cytoplasme de ces cellules donne souvent, mais non constamment, une réaction de Mc Manus positive, persistant après action de l'amylase salivaire.

Les axones des cellules nerveuses du noyau préoptique se réunissent pour constituer le faisceau préoptico-hypophysaire. Dans la plupart des cas, on y voit un grand nombre de gouttelettes arrondies ou ovoïdes, parfois disposées en rangs de perles. Ces gouttelettes sont très fortement fuchsinophiles. Elles nous ont paru particulièrement abondantes dans le seul de nos exemplaires (*Mugil capito*) dont les ovaires étaient remplis d'œufs. On peut suivre ces gouttelettes depuis leur origine dans le noyau préoptique jusqu'à la tige hypophysaire, où elles paraissent s'estomper. Elles sont colorables par l'hématoxyline de Gomori, mais ne donnent que faiblement la réaction de Mc Manus-Hotchkiss.

Finalement, le matériel Gomori-positif va s'accumuler dans la neurohypophyse où on le trouve surtout à la lisière du lobe intermédiaire, sous la forme de grosses gouttes, sphérules ou mottes plus ou moins irrégulières. Toutes ces formations donnent la réaction de Mc Manus, mais avec une intensité plutôt moyenne ou faible.

Ainsi donc, il existe une continuité totale, topographique, tinctoriale et histochimique, entre les granulations des cellules nerveuses du noyau préoptique et les masses granuleuses de la neurohypophyse.

Cependant, la partie supérieure, proximale, de la glande hypophysaire, montre un territoire nerveux, en continuité avec la tige, affectant la forme de digitations particulièrement fines, intriquées avec les travées cellulaires de l'adénohypophyse. Les ramifications de ce petit territoire nerveux contrastent, par leur étroitesse, avec les subdivisions beaucoup plus larges et plus développées de la masse principale de la neurohypophyse qui est plus profondément située et bordée par les cellules du lobe intermédiaire. Les fines digitations de tissu posthypophysaire dont il est question ici sont entourées de cellules acidophiles. Celles-ci s'ordonnent autour de ces ramifications posthypophysaires en prenant une allure palissadique régulière. Le pôle apical de ces cellules, contigu au tissu nerveux, est rempli de granulations fortement acidophiles; le pôle basal contient le noyau. Le tissu nerveux situé en regard de ces éléments est rempli de petites masses grenues prenant faiblement les colorants acides. Ces amas de substance interstitielle ne se colorent ni par la méthode de Gomori, ni par

celle de Mc Manus. De place en place seulement, on voit quelques granules ou amas de grains « Gomori-positifs ».

Comme ce matériel est « Gomori-négatif », il paraît peu vraisemblable qu'il provienne du noyau préoptique. Deux hypothèses peuvent expliquer son origine : 1° Ces masses granuleuses proviennent des cellules acidophiles de l'adénohypophyse (phénomène de neurocrinie); 2° Elles sont formées dans les cellules nerveuses du noyau latéral du tuber, qui sont également de type glandulaire. Cette dernière éventualité nous paraît la plus vraisemblable.

En conclusion, le noyau préoptique, le faisceau préopticohypophysaire et la neurohypophyse forment, chez les Mugilidés, un ensemble fonctionnel. Il joue sans doute un rôle essentiel dans les phénomènes de régulation du métabolisme hydrominéral, mais présente peut-être également des variations en rapport avec les fonctions de reproduction. Jusqu'à présent, ni Scharrer, ni Palay n'ont pu constater de rapports précis entre les phénomènes de neurosécrétion et le sexe ou l'âge des Poissons étudiés. Palay a, toutefois, signalé l'existence de variations saisonnières, confirmées par Mild (1950) pour le noyau tubérien chez la Tanche. Chez le Canard domestique, Assenmacher et Benoit ([5]) viennent de montrer le rôle du matériel « Gomori-positif » dans la gonadostimulation. Nous pensons qu'une étude parallèle de la neurosécrétion et de la reproduction (ainsi que des migrations éventuelles), chez les Poissons, est susceptible de mettre en évidence des faits analogues.

ZOOLOGIE. — *Mode de formation d'un kyste simple chez* Tunicamermis melolonthinarum *Cout. Nématode parasite des larves de* Melolonthinæ (*Coléoptères*). Note (*) de M. **Albert Couturier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons déjà fait connaître le mode de développement particulier de ce *Mermithidæ* enfermé à l'intérieur d'une poche aplatie située dans le corps des larves de *Melolonthinæ* ([1]). Dans les cas les plus simples, cette enveloppe se rattache à des organes baignant dans la cavité générale de l'hôte.

Un kyste encore jeune, inséré sur la panse rectale, s'est développé à partir d'un massif cellulaire compris entre la couche musculaire et le tissu épithélial. En relation avec un faisceau de petites trachées et présentant des adhérences avec l'hypoderme digestif, il se prolonge par un cordon

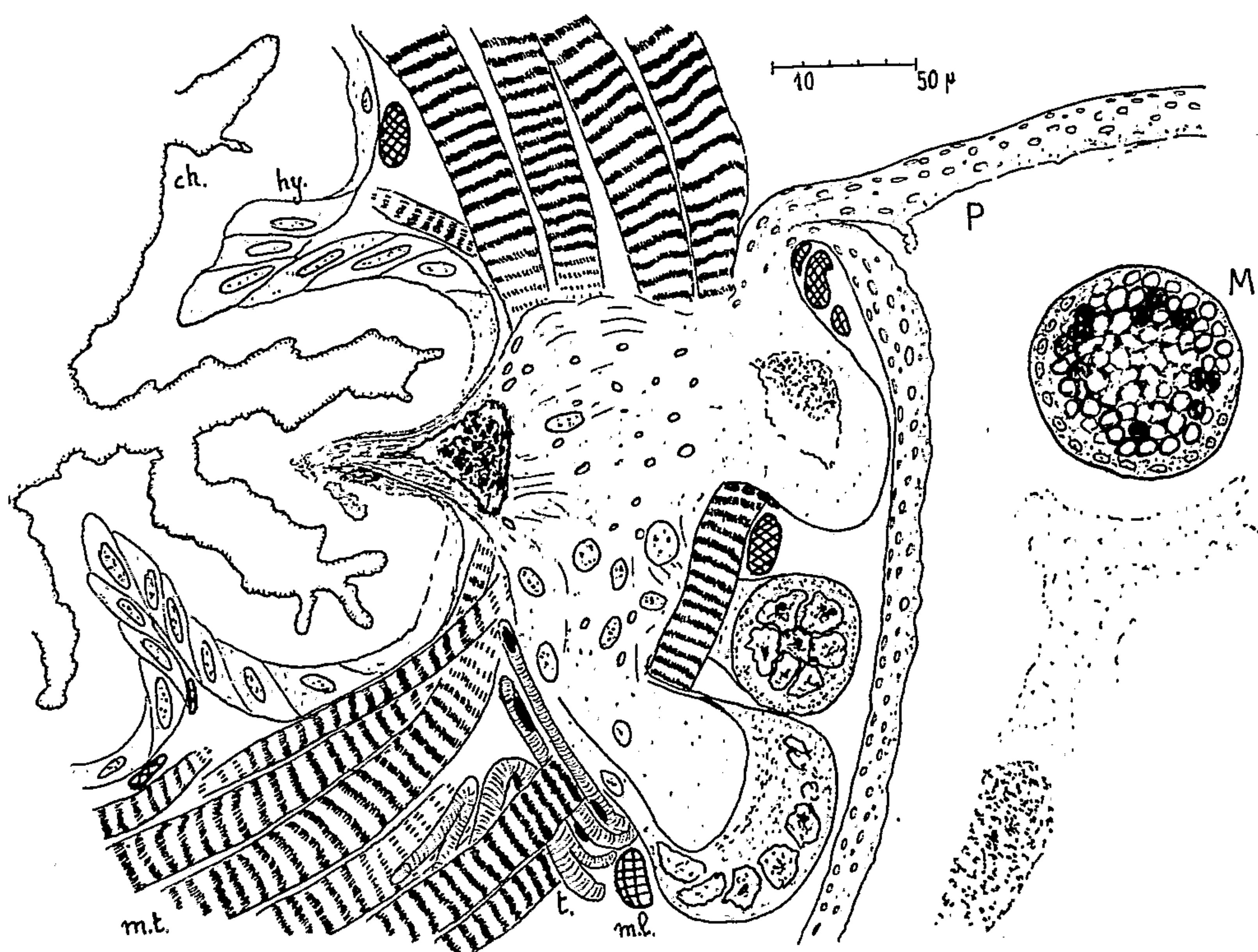
([5]) J. Assenmacher et J. Benoit, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 133.

(*) Séance du 9 mars 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 884.

creux anucléé qui traverse la musculature pour aboutir à la poche elle-même.

Des kystes très jeunes, mesurant seulement 1,2 × 0,9 mm selon les axes principaux, se rattachent à l'iléon de la manière suivante : un complexe fibrillaire formé dans l'épaisseur du tube digestif (quelquefois au voisinage d'un nœud de trachée), et en rapport avec des cellules hypodermiques, développe quelques nodules (75 à 100 μ de diamètre sur 150 μ de long), qui font saillie dans la cavité générale (*figure*). Ces nodules se présentent



Coupe au niveau de l'insertion d'un très jeune kyste de *Tunicamermis* sur l'iléon. Larve de *Melolontha melolontha* L. à la fin du dernier âge. Dissection, 30 juin 1952. Le Nématode a pénétré dans l'organisme par la villosité intestinale située au milieu, on voit encore des vestiges du premier manchon phagocytaire. La poche P s'est formée à partir du nodule supérieur, elle renferme le *Mermis* M et des débris plus ou moins chromatophiles. Les nodules « stériles » ont une masse polynucléaire. *ch*, chitine; *hy*, hypoderme; *mt*, muscles transversaux; *ml*, muscles longitudinaux; *t*, trachée. Fixation : Duboscq Brazil; coloration : hématoxyline phosphotungstique.

comme des cellules géantes ayant une grosse masse polynucléaire. L'un d'eux donne un pédicule extrêmement court qui conduit à la poche contenant le *Mermis*. Les parois de cette poche sont épaisses (9 à 15 μ) et criblées de petites alvéoles, elles se colorent comme le cytoplasme, mais aucun noyau n'est décelable; elles proviennent du protoplasme de la cellule géante dont elles constituent le prolongement naturel. Le Nématode

serait enfermé dans une énorme vacuole contenant des débris plus ou moins chromatophiles.

Enfin sur d'autres coupes, des larvules, ayant pénétré depuis peu à travers le revêtement chitineux de l'intestin postérieur, sont isolées chacune dans les parois de l'organe par un manchon volumineux de phagocytes qui ont émis des produits brunâtres à leur contact. Ce massif primaire de leucocytes doit probablement se développer au fur et à mesure que le parasite tend à gagner la cavité générale de l'hôte, il fait bientôt hernie à l'extérieur de l'iléon et apparaît comme un saccule enfermant le Nématode. A partir d'un certain moment, les cellules phagocytaires se désagrègent et la membrane périphérique, doublée de protoplasme, s'étend de plus en plus pour devenir le kyste proprement dit. Par suite de la croissance du *Mermis*, cette membrane atteint des dimensions considérables, le protoplasme s'amincit peu à peu puis disparaît, laissant seulement une enveloppe anhyste, transparente et excessivement ténue.

Certains nodules « stériles » ne sont pas en relation directe avec un *Mermis*; il s'agit peut-être de kystes avortés par suite du départ ou de la mort du parasite, mais nous les regardons plutôt comme résultant de l'expansion du complexe phagocytaire sous l'influence de l'excitation produite par le Nématode (*figure*).

Parfois un pédicule prend directement naissance à partir d'un faisceau de trachées, il se présente alors sous la forme d'un cordon fibrillaire qui s'évase en une vaste poche où se trouve le parasite.

De nombreux autres kystes aboutissent à la région sous-épidermique, leurs rapports avec les organes sont assez difficiles à interpréter et nous y reviendrons ultérieurement.

Toutes ces observations nous amènent à considérer la poche où se développe *Tunicamermis* comme dérivant d'un complexe phagocytaire susceptible d'entrer en relation avec l'hypoderme (trachéen, digestif, etc.); ce serait en dernière analyse une membrane cellulaire hypertrophiée et de dimensions gigantesques (elle peut atteindre jusqu'à 16 mm de long sur 8 de large).

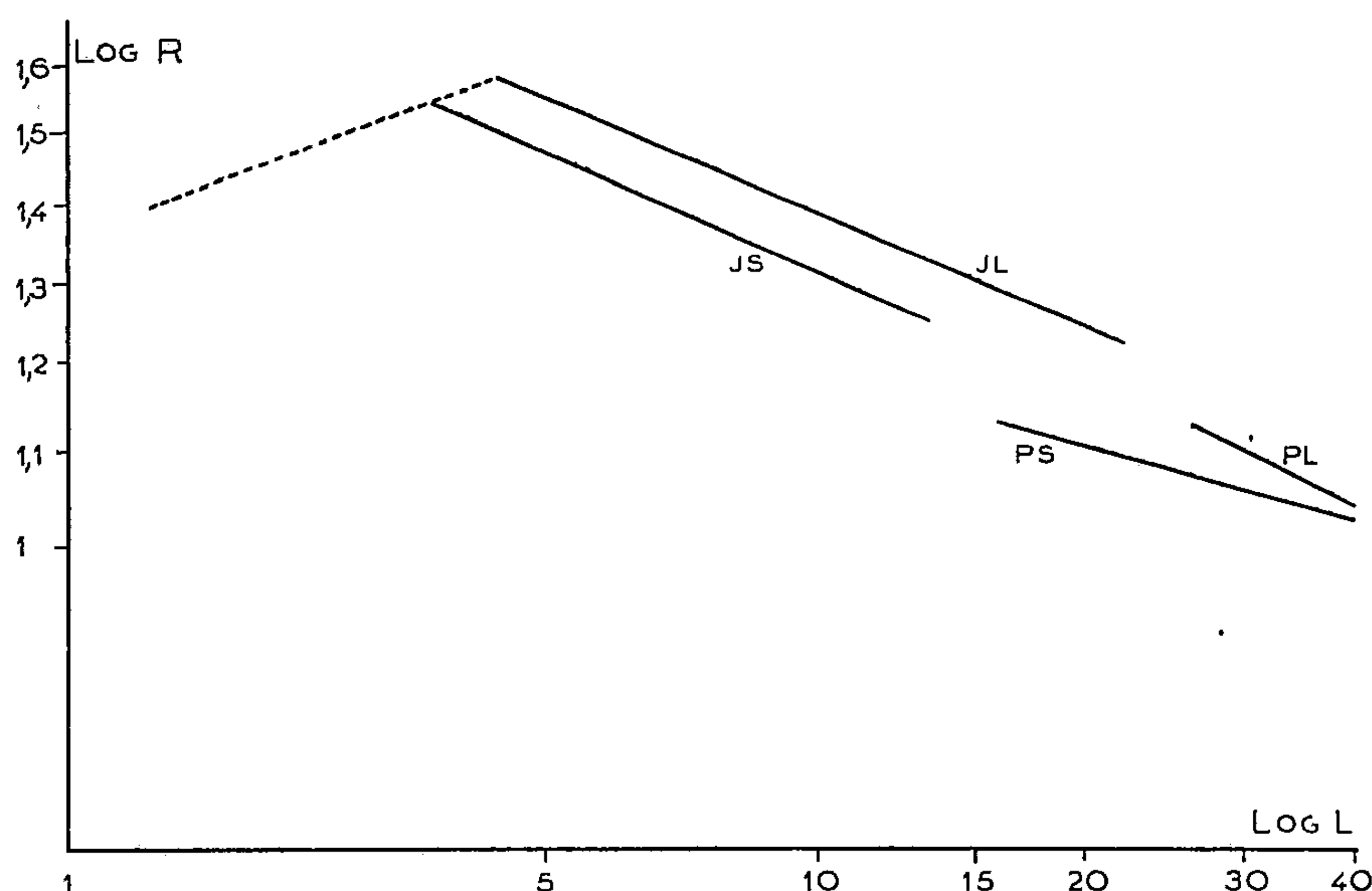
BIOLOGIE. — *Comparaison biologique de deux populations de* Carcinus mænas *Pennant : mue de puberté*. Note de Mlle **Noëlle Demeusy**, présentée par M. Louis Fage.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) qu'il existe des différences morphologiques externes entre le Crabe *Carcinus mænas* de la

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1088.

Manche et celui de la Méditerranée. Les deux populations se distinguent aussi par un caractère biologique : la mue de puberté de la femelle.

Le Crabe acquiert ses caractères sexuels externes au cours de mues successives. Une mue spéciale, appelée par Ch. Pérez ([2]) mue de puberté, fait passer la femelle de l'état juvénile à l'état adulte : elle s'accouple. En même temps, l'abdomen se décroche; il subit un élargissement brutal, une augmentation de coloration, un allongement de la bordure de soies et les pléopodes deviennent plus longs. L'élargissement a été étudié par P. Drach ([3]) qui constate, au cours de la croissance de l'animal, une forte discontinuité au moment de la puberté. A. Veillet ([4]) la retrouve dans l'étude du rapport de féminisation, rapport de la largeur du 3e au 5e segment abdominal.



Variations du rapport R de la largeur du troisième segment abdominal à celle du cinquième, en fonction de la longueur L du céphalothorax. — JS : femelles juvéniles de Sète; PS : femelles pubères de Sète; JL : femelles juvéniles de Luc; PL : femelles pubères de Luc. *En pointillé*, courbe de croissance des très jeunes femelles, d'après les chiffres de Shen.

Nous avons abordé l'étude de la puberté de chaque population par l'établissement pour chacune d'elles d'un graphique de féminisation de l'abdomen au cours de la croissance. A Roscoff, des récoltes importantes ont été faites à toutes les tailles. A Sète, les Crabes sont en grande partie parasités par la Sacculine et nous avons dû utiliser le graphique établi par A. Veillet. Les résultats obtenus sont les suivants (*fig.* 1) :

([2]) *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 461.
([3]) *C. R. Soc. Biol.*, **116**, 1934, p. 138-141 ; *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 820.
([4]) *Ann. Inst. Océan.*, **22**, 1945, p. 193-341.

Les deux courbes ne se superposent pas, la population de Sète occupe la courbe inférieure;

Avant la puberté : les deux droites sont sensiblement parallèles. Les femelles juvéniles de Roscoff, à une taille égale à celles de Sète, sont moins féminisées. Ainsi, pour une longueur céphalothoracique de 10 mm, l'indice R est, à Luc, de 1,40 et à Sète de 1,30;

Les femelles prépubères qui vont faire leur mue de puberté ont, dans les deux populations, le même indice de féminisation mais celles de Luc sont plus grandes que celles de Sète : 22,5 mm à Luc et 14 mm à Sète;

Une fois la puberté atteinte, les deux droites ne sont pas confondues et leur pente est légèrement différente. Les femelles de Luc et celles de Sète présentent même indice R à taille différente.

Les graphiques n'ont pas été établis pour les tailles inférieures à 10 mm. Cependant, d'après les chiffres de C. J. Shen [5], on sait que la première phase de la croissance est représentée par une courbe ascendante.

Les stades I observés et mesurés dans les deux populations ont sensiblement la même taille. Si nous supposons un rapport de féminisation identique au départ et un taux de féminisation égal aux mues successives, il est facile de constater que les deux courbes ascendantes seront superposées.

Mais le taux de croissance est plus faible à Sète qu'à Roscoff. Ceci expliquerait alors le parallélisme des deux courbes de 10 mm à la puberté.

Ainsi, le caractère biologique différent d'une population à l'autre proviendrait, en grande partie, d'une différence dans les taux de croissance. Celle-ci est-elle due alors à des conditions écologiques variables d'un lieu à l'autre ? Rappelons ici que nous avons élevé à Sète une quinzaine d'animaux de Luc. Le graphique établi pour ces animaux est le même que celui obtenu précédemment. Il y a persistance des différences observées entre les deux populations lorsque les représentants des deux groupes sont élevés dans les mêmes conditions. Une influence écologique paraît alors tout à fait hors de cause.

Si l'on rappelle aussi les différences morphologiques qui s'ajoutent à ce caractère biologique, tout parle en faveur de l'existence de deux variétés de *Carcinus mænas*. Il serait alors intéressant d'en étudier le croisement et la descendance mais l'élevage des larves est particulièrement délicat.

([5]) *Proc. Zool. Soc.*, London, 1935, p. 1-33.

BIOLOGIE. — *Existence d'un double orifice génital et d'un tissu conducteur des spermatozoïdes chez les* Anthocorinæ [Hemipt. Anthocoridæ]. Note de M. **Jacques Carayon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les *Anthocorinæ*, la copulation s'effectue dans un tube s'ouvrant à l'extérieur par un orifice distinct de l'orifice de ponte; ce tube et la poche dans laquelle il aboutit, ne sont reliés au reste de l'appareil génital que par une masse de tissu « conducteur », dont les deux branches, insérées à leur extrémité postérieure dans la paroi des oviductes, amène les spermatozoïdes jusqu'à ces derniers.

Du point de vue des processus de la fécondation, les Hémiptères *Anthocoridæ* peuvent être répartis en deux groupes correspondant sensiblement aux deux sous-familles : *Lyctocorinæ* et *Anthocorinæ.*

Chez les premiers existent des fécondations hémocœliennes aux modalités variées, ayant fréquemment comme point de départ une copulation *tégumentaire* dans un organe de Ribaga plus ou moins différencié ([1]).

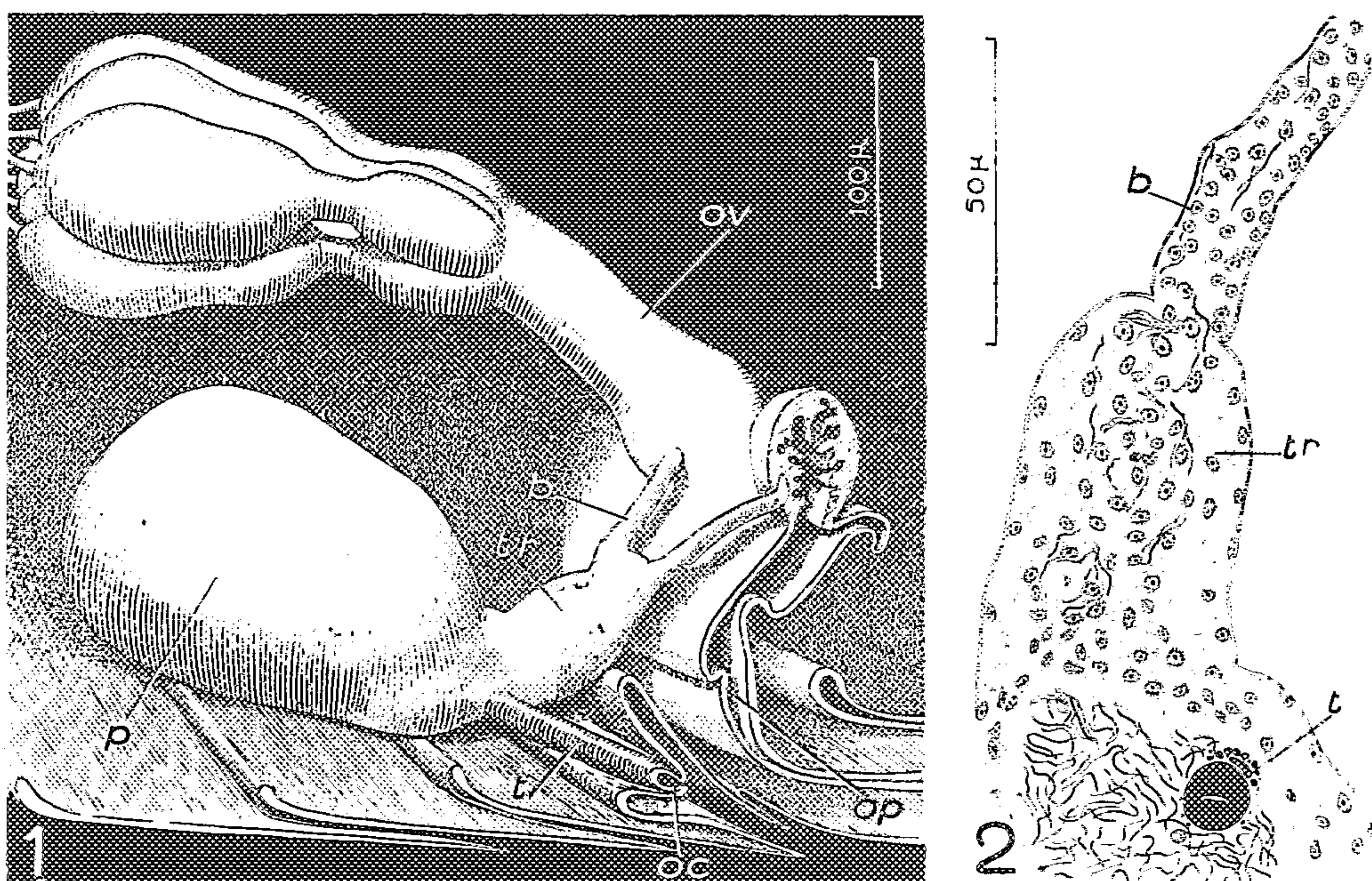
Chez les *Anthocorinæ,* par contre, l'insémination s'accomplit sans perforation des téguments et l'organe de Ribaga paraît absent. Si les spermatozoïdes ne se trouvent jamais dans le sang des femelles fécondées, ils n'en suivent pas moins, dans l'organisme de ces dernières, un parcours singulier, en rapport avec de remarquables particularités des structures génitales. J'ai pu observer ces particularités chez divers représentants des genres *Anthocoris, Acompocoris, Temnostethus, Elatophilus, Orius, Montandoniola,* ainsi que chez les *Scoloposcelis,* placés jusqu'ici à tort parmi les *Lyctocorinæ.*

Coupes histologiques sériées et dissections montrent l'existence, chez les femelles de ces *Anthocorinæ,* d'un double orifice génital : d'une part, l'orifice de ponte entre les sternites VIII et IX; d'autre part, l'orifice de copulation situé dans le fond de l'inter-sternite précédent et plus ou moins déporté vers la gauche par rapport à la ligne médiane. De ce dernier orifice part un tube chitineux qui s'enfonce obliquement dans l'abdomen; ce *tube copulateur,* de longueur très variable suivant les genres considérés, aboutit à un sac impair, où s'accumule le sperme et que j'appelle *poche spermatique.* Tant par l'aspect histologique de sa paroi que par la présence dans sa cavité d'hémocytes capables de phagocyter les spermatozoïdes dégénérés, cette poche ressemble aux réservoirs spermatiques des *Cimicidæ* et de certains *Lyctocorinæ.*

Tube copulateur et poche spermatique ne communiquent par aucun conduit creux avec le reste de l'appareil génital, mais ils sont reliés à ce dernier par une formation compacte. Celle-ci comporte toujours un *tronc,*

([1]) *Cf.* J. Carayon, *Comptes rendus,* 236, 1953, p. 1096.

soudé par sa base à la poche spermatique et qui se divise du côté opposé en deux *branches*, dont les extrémités s'insèrent ventralement sous les premières fibres musculaires de la paroi des oviductes pairs. Les spermatozoïdes atteignent ces derniers en cheminant à travers cette formation que, en raison de son rôle et de sa structure, je désigne sous le nom de *tissu conducteur*. Ce tissu paraît avoir pour origine une prolifération localisée



Orius majusculus, ♀♀ hivernantes fécondées. — 1, appareil reproducteur, reconstruction schématisée à partir d'une section sagittale passant par l'orifice de copulation; 2, coupe longitudinale du tissu conducteur; *b* et *tr*, branche et tronc du tissu conducteur; *oc*, orifice de copulation; *op*, orifice de ponte; *ov*, oviducte; *p*, poche spermatique; *t*, tube copulateur.

de la paroi de la poche spermatique. Les cellules qui le composent, formant un groupe dense sous une mince enveloppe anhiste, forment apparemment un syncitium; celui-ci, d'aspect compact chez les femelles vierges, se modifie beaucoup après la fécondation par l'apparition ou le développement d'inclusions, de vacuoles et de lacunes étroites et allongées. Le tronc conducteur est, en outre, parcouru à sa base par des canalicules en nombre variable constitués par des évaginations de la couche anhiste bordant la cavité de la poche spermatique; biens nets au départ de cette dernière, les canalicules deviennent peu distincts, puis s'évanouissent distalement.

Les spermatozoïdes les empruntent pour sortir de la poche spermatique et se dispersent ensuite dans le tissu conducteur; ils passent en petit nombre dans les branches de celui-ci, qu'ils suivent pour parvenir dans la

paroi des oviductes. Arrivés là, ils émigrent vers les ovarioles, dont ils atteignent précocement le vitellarium, ainsi que cela se produit, semble-t-il, chez tous les *Anthocoridæ*.

Vraisemblablement, le processus de fécondation et les particularités de l'appareil reproducteur des *Anthocorinæ* résultent de l'évolution des fécondations hémocœliennes et des différenciations correspondantes existant chez les autres membres de la même famille.

BIOLOGIE. — *Les formes myéliniques et l'agglutination des érythrocytes falciformes.* Note de MM. MARCEL BESSIS, MICHEL BRICKA, Mlles JANINE BRETON-GORIUS et JANINE TABUIS, transmise par M. Albert Policard.

Les formes myéliniques libres ou attachées au globule se rigidifient par réduction. Les érythrocytes falciformes sont inagglutinables ou peu agglutinables. Ces notions confirment le rôle de la viscosité du stroma dans le phénomène de l'agglutination des globules rouges.

1. Nous avons observé, au microscope à contraste de phase et en microcinématographie, que les formes myéliniques (ou hématexodies) issues des érythrocytes de porteur de l'anomalie falciforme, devenaient rigides, sous l'influence de la réduction de l'hémoglobine. Ce phénomène se produit aussi bien lorsque les hématexodies sont libres que lorsqu'elles sont encore attachées au globule [1].

Les formes myéliniques des globules rouges sont composés des constituants de stroma avec une forte composante lipidique. La présence de l'hémoglobine y est fort probable; cette observation apporte un argument supplémentaire à cette hypothèse.

2. Il a été montré antérieurement que l'agglutination des globules rouges, tant spécifique que non spécifique, se faisait par l'intermédiaire d'une couche visqueuse. Lorsqu'un agglutinat de globules est dissocié, on observe l'apparition de fils visqueux réunissant les hématies; ces fils sont de même nature que les hématexodies [Bessis [2]; Bessis et Bricka [3]; Ponder, Bessis, Bricka, Gorius [4]].

Il était donc intéressant de voir comment durant l'agglutination se comportaient des globules rouges, qui, du fait de la réduction de l'hémoglobine ne pouvaient pas présenter de formes myéliniques non rigides.

---

(1) Il est très probable qu'une partie des filaments biréfringents observés par Ponder (1951) sur des fragments de globules rouges falciformes obtenus par chauffage ne sont autres que des hématexodies rigidifiées.

(1) E. PONDER, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1665.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 79.

(3) *Rev. Hémat.*, 5, 1950, p. 396 et 427.

(4) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2645.

Nous avons procédé de la manière suivante : des érythrocytes de porteur de l'anomalie ont été agglutinés par des antisérums, en présence et en l'absence d'oxygène. Dans le premier cas, l'agglutination était très forte, dans le second, extrêmement faible ou absente. Quelques globules étaient groupés par deux ou trois; de faibles secousses imprimées à la lamelle suffisaient à détruire cette agglutination.

Si on oxygène à nouveau le milieu (après lavage pour éliminer l'antisérum en excès), ces globules s'agglutinent en amas très cohérents : la fixation de l'anticorps avait donc eu lieu d'une manière normale. La dissociation de ces amas donne lieu au phénomène de fil, ce que ne faisait pas la dissociation des petits amas constatés en milieu réduit.

Il convient de noter que pour obtenir des résultats très nets, il est nécessaire d'utiliser du sang avec 100 % d'érythrocytes falciformes.

En conclusion, ces observations confirment que la fixation de l'anticorps seule ne suffit pas à provoquer une véritable agglutination. Celle-ci n'a lieu que si la surface globulaire a subi une transformation visqueuse.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Maturité précoce consécutive à l'agénésie unilatérale du mésonéphros chez* Pleurodeles Waltlii *Michah. Réaction des caractères sexuels secondaires.* Note (*) de M. **Charles Houillon**, présentée par M. Maurice Caullery.

Nous avons montré [1] que l'agénésie unilatérale du mésonéphros entraînait une forte inhibition de la gonade du même côté, surtout dans le cas des mâles. Mais, du côté opposé, on observe une hypertrophie de la gonade, particulièrement du testicule. De plus, les animaux arrivent très précocement à maturité sexuelle.

Sur un lot de 40 animaux opérés, 16 étaient mâles et présentaient un cloaque gonflé, des callosités aux membres antérieurs à l'âge de 8 mois. Dans les conditions normales, ces caractères sexuels secondaires apparaissent plus tard, à un an dans les conditions les plus favorables. A la dissection, on remarquait un testicule très volumineux comparativement aux témoins et un puissant canal de Wolff, semblable aux canaux d'un mâle adulte.

Considérant des animaux âgés de 8 mois, nous avons dessiné à la chambre claire les testicules de 5 animaux présentant cet aspect de développement précoce des caractères sexuels secondaires; ceux de 5 animaux témoins et les gonades mâles de 5 animaux témoins ayant subi, à la métamorphose (ici 3 mois plus tôt), la castration unilatérale. On évalue au planimètre

(*) Séance du 9 mars 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1079.

la surface correspondant aux limites apparentes des gonades, de façon à obtenir un index permettant une comparaison utile. Par ailleurs, nous avons mesuré, dans les mêmes conditions, les testicules d'animaux témoins âgés d'un an, n'ayant pas encore atteint leur maturité sexuelle. Enfin, pour tous les animaux, nous avons mesuré la longueur, de l'extrémité antérieure de la tête à la naissance de la queue, juste en arrière du cloaque. Le tableau ci-dessous exprime les rapports obtenus :

	Index moyen.	Longueur moyenne. (mm).
Animaux opérés (âge : 8 mois)...	1060	52
Animaux témoins (âge : 8 mois)...	170	55
Témoins castrés unilatéralement (âge : 8 mois)................	440	58
Témoins âgés d'un an...........	465	72

Il résulte de la lecture du tableau que l'hypertrophie du testicule est nette et ne correspond pas seulement à une hypertrophie compensatrice. Elle va de pair avec l'hypertrophie du canal de Wolff. Chez les témoins, les canaux de Wolff sont encore très minces, peu pigmentés et longent le bord latéro-externe du rein, sans faire de saillie visible. Chez les animaux opérés, le canal de Wolff est hypertrophié, fortement pigmenté et très sinueux, le long du rein unique et particulièrement dans la région génitale du rein. Les canaux de Wolff d'un animal témoin de 8 mois, castré unilatéralement à 5 mois, sont comparables à ceux d'un témoin de 12 mois. Ils présentent une légère pigmentation et sont légèrement sinueux.

La maturité sexuelle précoce des mâles se marque par l'apparition des callosités aux membres antérieurs et par le gonflement du cloaque. Nous avons même observé l'accouplement, chez 4 mâles de 8 mois, sur les 16 animaux qui présentaient leurs caractères sexuels secondaires.

Dans le cas où l'agénésie unilatérale du mésonéphros est obtenue chez une femelle, l'ovaire situé du côté normal est beaucoup plus développé que celui d'un témoin. Il est encore plus développé que celui d'une femelle témoin castrée unilatéralement à la métamorphose. Dans ce cas, nous notons une légère hypertrophie compensatrice, qui donne à l'ovaire un aspect comparable à ceux que présente une femelle âgée d'un an. L'hyperdéveloppement de l'ovaire va de pair avec celui du canal de Müller. Le canal de Müller unique d'une femelle opérée est pleinement développé et présente de nombreuses circonvolutions, alors que les canaux de Müller d'une femelle témoin sont encore minces et s'étendent d'une manière à peu près rectiligne. Ceux d'une femelle témoin de 8 mois, castrée unilatéralement depuis 3 mois, sont comparables à ceux d'une femelle d'un an; ils commencent à devenir sinueux et sont légèrement gonflés.

L'hyperdéveloppement génital observé, notamment pour la gonade

mâle, dans le cas des Pleurodèles à mésonéphros unilatéral, semble pouvoir s'expliquer par le rôle de l'hypophyse. La sécrétion de celle-ci agit sur un seul testicule depuis le début de la vie larvaire. Chez les témoins de 8 mois et d'un an, elle agit sur deux gonades; chez les castrats unilatéraux, l'action hypophysaire se manifeste sur une seule gonade depuis seulement 3 mois. Des expériences sont en cours pour vérifier ce mécanisme.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénération des organes copulateurs chez les* Pachygrapsus marmoratus Fabricius, *indemnes et sacculinés.* Note de Mlle **Geneviève Cornubert**, présentée par M. Louis Fage.

On sait que les mâles du Crabe *Pachygrapsus marmoratus* parasités par *Sacculina carcini* présentent une féminisation accentuée [1] : celle-ci atteint entre autres les organes copulateurs qui deviennent alors rudimentaires.

Rappelons que chez le mâle non parasité, les organes copulateurs, formés par les pléopodes I et II, sont reliés par un pont calcifié porté par le premier sternite; le pléopode I est important, il inclut, dans une invagination, le deuxième pléopode qui est réduit. Chez l'animal parasité, le deuxième pléopode se libère, les organes copulateurs s'atrophient; ils ne disparaissent jamais totalement et semblent toujours conserver la forme mâle.

Nous avons tenté l'ablation des organes copulateurs chez des *Pachygrapsus marmoratus* mâles parasités par *Sacculina carcini*, afin d'observer si les appendices du premier segment se régénèreraient, sous leur forme primitive ou sous une forme femelle. Les Crabes à Sacculine externe ne muent pas; nous avons donc choisi des Crabes à Sacculine interne. De plus, les pédoncules oculaires de ces animaux ont été excisés afin de provoquer des mues plus fréquentes et, en conséquence, hâter la régénération.

L'ablation a été pratiquée sur un seul organe copulateur à la hauteur du pont calcifié reliant les deux organes. Le deuxième était gardé comme témoin. L'expérience a été effectuée en même temps sur des animaux mâles non sacculinés dont les pédoncules oculaires avaient été également enlevés. Les animaux des deux groupes avaient tous une taille supérieure à 15 mm et étaient, par conséquent, adultes.

Nous avons constaté :

1° Dans les deux groupes, une régénération de l'organe enlevé, régénération rapide en trois ou quatre mues;

2° Chez les Crabes non sacculinés, une régénération normale donnant un organe en tous points semblable à celui laissé comme témoin;

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1218.

3° Chez les Crabes parasités, la régénération d'un organe ayant une forme différente de celle de l'organe laissé comme témoin : l'organe régénéré est légèrement courbé comme un exopodite de pléopode femelle et peut même posséder une segmentation.

Nous pouvons donner de cette expérience l'explication suivante : la Sacculine féminise les organes sexuels externes et l'on peut supposer qu'elle sécrète une hormone féminisante; cette hormone agirait plus facilement sur un organe en régénération : en effet, chez l'animal sacculiné normal, l'action de la Sacculine est lente, car l'organe qu'elle transforme est déjà différencié et la Sacculine le modifie difficilement. Mais quand cet organe est sectionné, le bourgeon est comparable à une ébauche indifférenciée sur laquelle agit l'hormone. La Sacculine le transforme au cours de la régénération et le féminise rapidement, car l'organe est régénéré en quelques mues.

Un phénomène analogue a été observé par Legrand ([2]) : en travaillant sur *Porcellio dilatatus* intersexué et subissant une inversion du sexe, Legrand a trouvé qu'en sectionnant les endopodites des pléopodes I et II présentant des caractères mâles immatures, il assistait à la régénération d'endopodites femelles.

Les recherches vont être reprises afin d'apporter des précisions à l'expérience.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'agglutinogène* A *et les isohémagglutinines anti*-A. Note de Mlle **Stamatia Mavrides**, transmise par M. Jacques Duclaux.

On a déterminé les variations d'enthalpie, d'énergie libre, d'entropie et les constantes d'équilibre, à 37 et 25°, des réactions entre agglutinogènes A et isohémagglutinines anti-A.

Dans le sérum des individus appartenant au groupe B existent, en quantités et proportions variables, deux agglutinines α et α_1 agissant sur les hématies A_1 et A_2 comme l'a indiqué Landsteiner. L'agglutinine α peut se fixer sur les hématies A_1 et sur les hématies A_2. L'agglutinine α_1 n'agit pratiquement que sur les hématies A_1.

La fixation de ces isoagglutinines α par les agglutinogènes A est un équilibre réversible, pouvant être déplacé par variation de la température, et par dilution à température constante.

Pour déterminer les valeurs énergétiques caractéristiques de ces équilibres,

([2]) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 382.

j'ai utilisé la technique de numération globulaire et le procédé d'étude employé par S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser [1].

Si K_θ est la constante intrinsèque, à la température θ, de l'équilibre entre l'agglutinine et les groupes agglutinogènes supposés indépendants les uns des autres, m le nombre de groupes agglutinogènes par hématie, (A) la concentration de l'agglutinine libre à l'équilibre, $(A)_f$ la concentration de l'agglutinine fixée, h la concentration de la totalité des hématies présentes dans le mélange réagissant, on a la relation suivante :

$$\frac{h}{(A)_f} = \frac{1}{m} + \frac{1}{mK(A)}$$

Le rapport des pentes des droites

$$\frac{h}{(A)_f} = f\left[\frac{1}{(A)}\right]$$

tracées à 37 et 25° est égal au rapport K_{25}/K_{37}, d'où l'on peut déduire la chaleur de la réaction entre agglutinines α et agglutinogènes A d'après la formule de van t'Hoff.

Pour étudier ces réactions, j'ai effectué la séparation des agglutinines α et α_1 de la manière suivante : un sérum B est mis en présence d'une suspension concentrée d'hématies A_2. Le mélange est agité à 4° pendant 2 h puis centrifugé à 4°. Le liquide surnageant ne renferme plus que l'agglutinine α_1 et sert à l'étude de la réaction entre cette agglutinine α_1 et l'agglutinogène A_1. Le culot de centrifugation est un mélange d'hématies A_2 libres et d'hématies A_2 agglutinées par l'agglutinine α. Ce mélange est remis en suspension dans une solution tampon isotonique et porté à 56°. La fixation de l'agglutinine α aux hématies A_2 étant un équilibre exothermique, à 56° l'agglutinine α est libérée et repasse en solution. En centrifugeant à cette température, on obtient une élution d'agglutinine α que l'on étudie en la mettant successivement en présence d'hématies A_1 et d'hématies A_2.

Pour déterminer les constantes d'équilibre, il faut connaître m, et, pour cela, la concentration molaire en valeur absolue de l'agglutinine. En prenant comme base les déterminations effectuées par Kabat et Bezer [2] j'ai trouvé que le nombre m de groupes agglutinogènes sur une hématie A_1 est 7.10^5.

On peut donc calculer la variation d'enthalpie ΔH et évaluer les constantes d'équilibre K_{37} et K_{25} ainsi que la variation d'énergie libre ΔF et la variation d'entropie ΔS caractérisant la fixation des agglutinines α aux hématies A. Le tableau suivant résume les déterminations effectuées.

---

(1) *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 420-431 ; 49, 1952, p. 550-556.

(2) *J. Exp. Médicine*, 28, 1945, p. 207.

	$\alpha + A_1$.	$\alpha + A_2$.	$\alpha_1 + A_1$.
Pente à 37°	$2,47.10^5$	–	109.10^5
Pente à 25°	$0,71.10^5$	$3,28.10^5$	$12,1.10^6$
ΔH	— 19 000	–	— 33 000
K_{37} l/mole	$\sim 3.5.10^6$	–	$\sim 0,08.10^6$
K_{25} l/mole	$\sim 12 \;.10^6$	$\sim 2,6.10^6$	$\sim 0,7 \;.10^6$
ΔF_{25} cal	— 9 650	— 8 750	— 8 000
ΔS cal/degré	— 30	–	— 80

Ces résultats montrent que la réaction entre agglutinine α_1 et hématies A_1 est très exothermique. De plus, cette agglutinine a une très faible affinité pour les hématies A_1 à 37°, c'est-à-dire qu'elle se comporte comme une « agglutinine froide ». L'affinité de l'agglutinine α pour les hématies A_2 est plus faible que pour les hématies A_1 mais plus élevée que l'affinité de l'agglutinine α_1 pour les hématies A_1 d'après les valeurs déterminées à 25°. En outre j'ai comparé un sérum avec une élution d'agglutinine α. Dans les deux cas j'ai obtenu les mêmes valeurs numériques. On peut donc considérer que les valeurs ainsi déterminées caractérisent la fixation des agglutinines α aux hématies A et qu'il n'y a pas d'interaction entre les agglutinines α et α_1.

VIROLOGIE. — *La culture en grande quantité* in vivo *du virus de la peste porcine, sur embryome géant.* Note de MM. **J. André Thomas, Laurent Cauchy, Charles Boulignat** et **Jean Farges**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Notre méthode de culture des virus, *in vivo*, en grande quantité, sur embryome géant spécifique et électif a été appliquée au virus de la peste porcine. Des adaptations techniques ont été nécessaires. Le porcelet de 35 à 40 kg fournit, en plus de la récolte habituelle, 2 500 à 3 000 g de virus, dont le taux de virulence est au moins du millionième.

Nous avons appliqué au virus de la peste porcine la méthode que nous avons utilisée pour la production en grande quantité du virus de la fièvre aphteuse : la culture, *in vivo*, sur embryome géant spécifique et électif, provoqué par implantation de pulpes de tissus embryonnaires convenablement choisis (1), (2), (3). Les sources de virus pestique fournies par l'animal, bien que relativement plus abondantes chez le Porc que celles de virus aphteux chez la Vache, sont onéreuses et pratiquement insuffisantes pour l'obtention d'un vaccin antipeste porcine. Elles sont représentées soit par quelques tissus du Porc infecté, principalement ceux de la rate et des ganglions (les autres, notamment le sang, sont assez peu favorables en fait), soit par quelques tissus du Lapin, chez qui le virus

(1) J. André Thomas, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 518.

(2) J. André Thomas J. P. Thiery, L. et L. Salomon, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 520.

(3) J. André Thomas, Ch. Boulignat, J. Farges et L. Cauchy, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 758.

se trouve à divers degrés d'adaptation. La culture du virus *in vitro*, difficilement réalisée, n'a pas donné de résultats tangibles jusqu'ici. La transposition directe de notre méthode se heurte à des difficultés tenant, d'une part, aux exigences du virus de la peste porcine, maladie qui atteint le système réticulo-histiocytaire et dont l'évolution est sensiblement plus longue que celle de la fièvre aphteuse et, d'autre part, à l'impossibilité pratique d'obtenir en quantité des fœtus de Porc. Force nous était donc de modifier *a priori* les conditions d'application de notre méthode.

Nous prélevons aseptiquement à l'abattoir, chez le porc adulte, selon des principes antérieurement définis [4], des tissus réceptifs qui demeurent capables, dans une certaine mesure, de croissance et d'organisation : essentiellement la rate; puis nous injectons au porcelet la suspension tissulaire, non pas avant, mais après l'inoculation de la maladie. Nos recherches préliminaires ont porté sur 36 porcelets de 25 à 55 kg, dont 17 ont servi à l'implantation. Ceux-ci sont inoculés par voie sous-cutanée avec une souche de virus de peste porcine de virulence fixe. L'implantation tissulaire a lieu au début de l'hyperthermie, en général le 3e jour de l'incubation de la peste. La maladie suit son cours et la température se maintient vers 41° jusqu'au moment de la récolte, environ 4 jours après l'implantation. Ces conditions virologiques étant définies, il convenait d'analyse les modalités de l'implantation : voie, nature et masse des pulpes tissulaires injectées.

1. La voie sous-cutanée, choisie parfois pour charger en pulpe virulente les porcs donneurs de sérum, n'est pas utilisable. L'animal, déjà fébriler anesthésié au trichloroéthylène, est implanté par voie intra ou extrapéritonéale. Cette dernière correspond à l'espace décolable entre le feuillet pariétal du péritoine et la face interne des muscles transverse et petit oblique et leurs aponévroses.

2. La nature des tissus a été l'objet essentiel des recherches.

a. La suspension injectée dans la cavité péritonéale s'organise en végétations, mais celles-ci sont déjà en grande partie résorbées au moment de la récolte; en outre, il y a formation d'une ascite réactionnelle importante, coagulable. Dans l'espace extrapéritonéal, l'organisation est faible ou nulle au sein d'un liquide non coagulable. L'adjonction à la rate de pulpe d'autres organes de porc adulte : testicule, thymus, ne ralentit pas la résorption; la pulpe de rein dégénère rapidement, comme celle de myocarde adulte, chez la Vache [3].

b. Nous avons alors ajouté à la rate de porc adulte, des tissus embryonnaires hétérologues provenant de fœtus de Vache, dans l'espoir que cette charge ralentirait la résorption des tissus spécifiques, exciterait leur croissance et augmenterait le processus réactionnel. Le poumon n'améliore pas

(4) J. ANDRÉ THOMAS, *Bull. Hist. appl.*, 26, 1949, p. 181.

sensiblement les résultats; en revanche, la peau, en quantité convenable, retarde la résorption, accélère l'organisation et provoque, même dans l'espace extrapéritonéal, la sécrétion d'une sérosité coagulable. L'embryome récolté est constitué par des végétations de consistance ferme, où l'analyse histologique montre, côte à côte, les cellules spléniques et cutanées en évolution et vraisemblablement en culture : les éléments du réticulum de la rate s'individualisent et émigrent, les structures épithéliales de la peau se dédifférencient et essaiment, les coulées de fibrine sont infiltrées par des cellules histiocytaires.

3. La masse de tissus purs injectés au porcelet semble devoir être limitée à 5 et à 3,5 % du poids du corps, respectivement pour les implantations extra et intrapéritonéales.

Résultats. — Dans les conditions actuelles d'implantation intrapéritonéale, le rendement en matériel virulent est représenté par la récolte classique des organes, augmentée de celle de l'embryome et de la sérosité réactionnelle qui correspondent ensemble à 7 à 9 % du poids du corps : cette quantité est au moins double de celle des tissus implantés. Le Porcelet de 35 à 40 kg, qui d'ailleurs est le plus sensible à la peste porcine, donne le meilleur rendement, soit un supplément de 2 500 à près de 3 000 g de virus. Le titrage de la virulence des huit récoltes satisfaisantes au point de vue des exigences tissulaires, et portant sur un mélange à parties égales de sérosité et de tissus d'embryome, a été pratiqué sur des porcelets neufs, par inoculation sous-cutanée d'une dilution standard à 10^{-6} g; la virulence des dilutions plus grandes n'a pas été éprouvée. Dans toutes les expériences, le matériel inoculé à cette dilution, communique au porcelet, après une incubation de 4 à 9 jours, une peste mortelle. Notons que, dans les conditions habituelles, le sang n'atteint pas ce taux de virulence. Il est remarquable que la peau fœtale hétérologue cultive chez le porcelet et qu'elle ne diminue pas le titre du virus, du moins à la dilution de 10^{-6}.

Conclusion. — Par notre méthode de culture *in vivo*, sur embryome géant mixte, partiellement spécifique et électif, et partiellement hétérologue, un porcelet de 35 à 40 kg fournit, en supplément de la récolte habituelle, 2 500 à près de 3 000 g de virus de la peste porcine, dont le taux de virulence est au moins du millionième.

A 16 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 50 m.

R. C.

③ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 MARS 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Robert Elatt**, Professeur à l'Université de Lausanne, qui assiste à la séance.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les transformations de contact.* Note de M. **Georges Bouligand**.

Avec des notations et hypothèses déjà introduites [1], il est prouvé dans l'espace à $n+1$ dimensions (n quelconque), pour une classe de transformations de contact ($=$ TC) contenant les corrélations, *l'absence de point intérieur* pour l'image d'une n-surface avec paratingent ($=$ ptg) en chaque point recouvrant un n-plan qui le contient.

1. L'entier n n'affectant pas la forme du raisonnement, je ferai $n=2$. Soit Γ l'image de la portion de surface $z=\varphi(x, y)$, en chaque point m de laquelle le ptg est plan, quand on soumet $z=\varphi$ à une TC

$$M=\vec{\tau}(x, y, z, p, q)=\vec{\tau}(m; \varpi).$$

Faute d'une réponse générale à la question d'existence, pour Γ, de points intérieurs, je vais montrer que ce cas est exclu si la TC se décompose en une polarité réciproque et une transformation de la topologie d'ordre 1, ou vice versa. On peut faire ici table rase de la transformation ponctuelle ($=$ TP).

2. Soit d'abord (α) ou $y=\varphi(x)$, $z=\psi(x)$ un arc avec ptg^{te} unique en chaque point et projeté sur $x'x$ suivant un segment (σ). La TP suivante :

$$x_1=x \qquad y_1=y-\varphi(x) \qquad z_1=z-\psi(x)$$

continue et biunivoque, dans la couche balayée par les plans coupant (σ) à angle droit, fait passer de (α) à (σ). Or cette TP est d'ordre 1. Donc, chaque élément

---

[1] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1791.

linéaire associant un point m_1 de (σ) avec la droite $x'x$ provient d'un élément linéaire de (σ) associant l'antécédent m de m_1 avec la ptg[te] en m de (α). De l'absence d'arc, autre que (σ), traversant en totalité la couche citée et dont tout élément linéaire serait porté par $x'x$, la propriété de covariance du ptg fait découler ce résultat important : c'est l'absence d'arc autre que (α) dont les éléments linéaires seraient portés par les ptg[tes] à (α). C'est là un *énoncé d'unicité* pour un arc doué partout d'une ptg[te] unique, lorsqu'on se propose de le définir comme enveloppe de ses ptg[tes].

3. Le théorème dont nous aurons besoin est une extension de ce résultat, restreint au cas $\psi \equiv 0$, c'est-à-dire d'un arc (α) du plan $z = 0$. Soit une portion de surface $z = \varphi(x, y)$ projetée sur le plan xOy suivant une région (r) que je prendrai convexe pour simplifier (sa délimitation n'intervenant pas). Si $z = \varphi$ est partout à ptg-plan, dans le cylindre $(\mathcal{R})$ parallèle à Oz et coupé suivant (r) par le plan xOy, la TP suivante :

$$x_1 = x, \qquad y_1 = y, \qquad z_1 = z - \varphi(x, y)$$

est continue, biunivoque et d'ordre 1. Elle fait passer de $z = \varphi$ à l'ensemble (r). Vu l'absence dans $(\mathcal{R})$ d'un continu autre que (r) projeté suivant la totalité de (r) et ayant tous ses éléments de contact (point-pl. ptg) dans le plan $z = 0$, il ne peut y avoir dans $(\mathcal{R})$ de continu autre que $z = \varphi$ dont les éléments de contact proviendraient tous des pl. ptg à $z = \varphi$: nouvel *énoncé d'unicité*, concernant cette fois une enveloppe de plans à deux paramètres.

4. D'où la propriété annoncée (n° 1) : car la présence pour Γ de points intérieurs serait motivée par l'existence d'une $\varphi_0(x, y)$ à dérivées premières continues, tout plan assez voisin d'un plan ptg, ϖ_0 à $z = \varphi_0$ étant lui-même un plan ptg. Dans un voisinage réduit de ϖ_0, existerait alors une famille continue de plans ϖ à deux paramètres et tangents à une portion de surface $z = \psi(x, y)$, contenue dans $\mathcal{R}$, ψ étant un polynome. La présence d'une telle enveloppe, distincte de $z = \varphi_0$ est impossible d'après le n° 3. D'où, en un tel cas, l'absence pour Γ de point intérieur.

5. Les TC particulières ci-dessus se prêtent d'une manière privilégiée pour appliquer la propriété de covariance du ptg. La méthode employée perd son efficacité hors de ce champ, et la question reste alors difficile à trancher, même pour des parallélismes (²). Il n'est pas exclu que, pour une TC générale au sens de la référence du début, il soit très malaisé de dépasser en précision la propriété d'*aplatissement* de Γ, qui, indiquée dans le plan par G. Choquet, à propos de théorie élargie des enveloppes (³), s'étend immédiatement pour n quelconque : c'est ici le fait pour la partie γ de Γ provenant d'une rondelle de diamètre infiniment petit, et ainsi infiniment aplatie de $z = \varphi$, d'être elle-même

(²) *Journ. Math. p. et appl.*, 31, 1952, p. 143-159.

(³) G. Choquet, *Mathematica* (Cluj), 20, 1944, p. 36-47.

infiniment aplatie, c'est-à-dire d'admettre l'inclusion par un cylindre droit dont la hauteur est infiniment petite par rapport au rayon du cylindre droit maximum à base circulaire, parallèle au précédent et inclu par lui. Cela vaut d'ailleurs, sans qu'on ait une TC, en posant $M = \vec{\tau}(m, \varpi)$ avec un opérateur $\vec{\tau}$ pour lequel la coplanarité des vecteurs M_p, M_q, $M_x + pM_z$, $M_y + qM_z$ ait lieu en un point $\overline{m}$, en se limitant à un voisinage infiniment petit de $\overline{m}$, sous réserve que les quatre directions ne soient pas confondues ([4]).

M. **Eugène Darmois** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de Mme Arlette Vassy intitulé : *Fondements théoriques de la photographie*, dont il a écrit la *Préface*.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Léon Binet** : Centenario de Orfila. *Exposiciones iconografica y bibliografica de Orfila y del libro medico antiguo, Mahon, Marzo* 1953. — *Revista de Menorca. Centenario de Orfila* 1853-1953.

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Detlev Bronk** est élu Correspondant pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie, en remplacement de M. *Frédéric Marguet*, décédé.

CORRESPONDANCE.

MM. **Paul Bloch-Dassault**, **René Risser** et **René Wurmser** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Contributions nouvelles au contrôle graphique de la combustion*, par Marcel Véron.

([4]) Dans la Note (*Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 908), la propriété que j'ai proposée est très apparentée à celle de G. Choquet.

2° Union internationale des sciences biologiques. Série B (Colloques), n° 11. *Le Bactériophage. Colloque de Royaumont, juillet* 1952.

3° Consiglio nazionale delle ricerche. 2ª giornata della scienza indetta dal C. N. R. in occasione della 30 fiera di Milano. *Convegno di studio sulla propulsione e reazione, Milano,* 21 *aprile* 1952.

4° Academia scientiarum et artium slovenica. *Bibliotheca.* 1. *La Bibliothèque et les publications de l'Académie slovène des sciences et des arts dans les années* 1938-1951, par PRIMOZ RAMOVS.

ALGÈBRE. — *Sur la logarithmétique d'une boucle.*

Note de Mlle **HÉLÈNE POPOVA**, présentée par M. Paul Montel.

Soit Q, un quasi-groupe fini qui se compose d'éléments 1, 2, ..., n. Sa *logarithmétique* L_Q est un ensemble de vecteurs $\{1^x, \ldots, n^x\}$, où x prend les valeurs de toutes les puissances non-associatives. Les éléments de L_Q sont appelés *quasi-nombres*. L'addition et la multiplication de deux quasi-nombres $r = \{1^r, \ldots, n^r\}$ et $s = \{1^s, \ldots, n^s\}$ sont définies par

$$(1) \qquad r + s = \{1^r . 1^s, \ldots, n^r . n^s\}, \qquad rs = \{(1^r)^s, \ldots, (n^r)^s\}$$

et nous désignerons par $L_Q(+)$ ou $L_Q(.)$ les logarithmétiques de Q envisagé seulement par rapport à l'addition ou à la multiplication. Dans une communication antérieure (¹) il a été montré que la logarithmétique d'un quasi-groupe fini est un quasi-groupe par rapport à l'addition.

Un quasi-groupe à élément unité bilatère est appelé une *boucle* (²).

Soit Q une boucle à élément unité u, c'est-à-dire que $ui = iu = i$ pour tous les i de Q. La présente Note concerne les logarithmétiques des quasi-groupes qui sont des boucles additives.

Dans le cas trivial, quand $Q = (1, 2, \ldots, n)$ est idempotent, L_Q est une boucle dégénérée, qui se réduit à un quasi-nombre idempotent $\{1, 2, \ldots, n\}$.

THÉORÈME 1. — *La logarithmétique d'une boucle à un seul générateur est une boucle additive.*

Si Q est une boucle à un seul générateur, par exemple, 1, $L_Q(+)$ est homomorphe (¹) à Q par l'homomorphisme

$$(2) \qquad (\text{tous les éléments de } A_i) \rightarrow i \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

où A_i désigne l'ensemble de tous les quasi-nombres $\{i, \ldots\}$ de L_Q.

Soit u un élément-unité de Q. On a $|u = u| = 1$; il résulte de l'homomorphisme (2) que

$$A_1 + A_u = A_u + A_1 = A_1.$$

(¹) H. POPOVA, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1936.

(²) P. DUBREIL, *Algèbre* (sous presse).

Donc, il existe une puissance non-associative e telle que

$$\{1, 2, 3, \ldots, n\} + \{u, 2^e, 3^e, \ldots, n^e\} = \{u, 2^e, 3^e, \ldots, n^e\} + \{1, 2, 3, \ldots, n\} = \{1, 2, \ldots, n\}$$

et, par suite

$$\{1.u, 2.2^e, 3.3^e, \ldots, n.n^e\} = \{u.1, 2^e.2, \ldots, n^e.n\} = \{1, 2, \ldots, n\}.$$

Ainsi, $2.2^e = 2^e.2 = 2$. D'autre part u est l'élément-unité de Q et on a aussi $2.u = u.2 = 2$. Il en résulte que $2^e = u$, et nous obtenons de la même façon $3^e = \ldots = n^e = u$. Donc, $L_Q(+)$ est un quasi-groupe qui contient un quasi-nombre $U = \{u, u, \ldots, u\}$ satisfaisant à l'égalité

$$\{u, u, \ldots, u\} + \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\} = \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\} + \{u, u, \ldots, u\} = \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\}$$

où $\{1^s, 2^s, \ldots, n^s\}$ désigne un quasi-nombre quelconque de L_Q, c'est-à-dire que $L_Q(+)$ est une boucle.

THÉORÈME 2. — *Si* Q *est un quasi-groupe à un seul générateur,* $L_Q(+)$ *est une boucle si et seulement si* Q *est une boucle.*

Soit $L_Q(+)$ une boucle à élément unité $U = \{1^e, 2^e, \ldots, n^e\}$. On a

$$\{1^e, 2^e, \ldots, n^e\} + \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\} = \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\} + \{1^e, 2^e, \ldots, n^e\} = \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\},$$

et, par suite,

$$(3) \qquad \{1^e.1^s, 2^e.2^s, \ldots, n^e.n^s\} = \{1^s.1^e, 2^s.2^e, \ldots, n^s.n^e\} = \{1^s, 2^s, \ldots, n^s\},$$

pour tous les quasi-nombres $\{1^s, 2^s, \ldots, n^s\}$ de L_Q.

Quand x parcourt toutes les puissances non-associatives, 1^x parcourt les éléments $1, 2, \ldots, n$ de Q. En conséquence, le vecteur $\{1^x, \ldots, n^x\}$ de L_Q parcourt l'ensemble des vecteurs

$$\{1, \ldots\}, \quad \ldots, \quad \{2, \ldots\}, \quad \ldots, \quad \{3, \ldots\}, \quad \ldots, \quad \{n, \ldots\}.$$

Pour tous ces vecteurs, on a [*cf.* (3)]

$$\{1^e.i, \ldots\} = \{i.1^e, \ldots\} = \{i, \ldots\} \qquad (i = 1, 2, \ldots, n)$$

Donc, $1^e.i = i.1^e = i$ pour tous les i de Q et $1^e = U$ est un élément-unité de Q.

D'autre part, si Q est une boucle à un seul générateur, $L_Q(+)$ est une boucle additive d'après le théorème 1.

Supposons maintenant que $Q = (1, 2, \ldots, n)$ soit un quasi-groupe à plusieurs générateurs et désignons par $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ les quasi-groupes engendrés par les éléments $1, 2, \ldots, n$ respectivement. Supposons aussi que $L_Q(+)$ soit une boucle. Dans ces conditions nous avons les deux Lemmes suivants :

LEMME 1. — *Si l'élément unité de* $L_Q(+)$ *est un quasi-nombre* $U = \{1^e, 2^e, \ldots, n^e\}$, *les quasi-groupes* $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$ *sont boucles à éléments-unités* $1^e, 2^e, \ldots, n^e$, *respectivement.*

LEMME 2. — *Si deux boucles Q_i et Q_j ont un élément commun, elles ont même élément-unité.*

THÉORÈME 3. — *Si* Q *est un quasi-groupe à plusieurs générateurs, et si* $L_Q(+)$ *est une boucle, deux cas sont possibles :*

1° Q *est une boucle;*

2° Q *est réunion de classes, deux à deux disjointes, dont chacune est la réunion de boucles de même élément-unité.*

Il en résulte que l'élément-unité de $L_Q(+)$ a l'une des deux formes :

$U = \{u, u, \ldots, u\}$, où u est l'élément-unité de Q;

$U = \{u_i, \ldots, u_i, u_w, \ldots, u_w, \ldots, u_n, \ldots, u_n\}$, où u_i désigne l'élément-unité de $Q_i (i = 1, \ldots, n)$.

COROLLAIRE. — *Si* $L_Q(+)$ *est une boucle et* Q *un quasi-groupe non idempotent,* $L_Q(.)$ *ne peut pas être un groupe* ([3]).

ALGÈBRE. — *Détermination et généralisation des groupes de dimension des groupes libres.* Note de M. **MICHEL LAZARD**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

W. Magnus ([1]) et H. Zassenhaus ([2]) ont introduit sous le nom de « groupes de dimension » certaines suites de sous-groupes des groupes libres. La méthode indiquée ici conduit, en particulier à une détermination simple des groupes de dimension modulo n (où n est un entier quelconque), en faisant ressortir les liens entre la « théorie de la dimension » et celle des entiers p-adiques.

Nous appellerons N-suite dans un groupe G une suite décroissante de sous-groupes : $H_1 = G \supset H_2 \supset \ldots \supset H_i \supset \ldots$, telle que le commutateur (H_i, H_j) soit contenu dans H_{i+j} pour tous $i, j \geqq 1$. L'algèbre de Lie graduée associée à une N-suite (H_i) est la somme directe $\Sigma_{i\geqq 1} H_i/H_{i+1}$ sur laquelle l'opération de commutation dans G, $xyx^{-1}y^{-1}$, permet de définir naturellement un crochet de Lie. Soit A une algèbre associative possédant une unité (notée 1) et munie d'une filtration $\varphi(y)$ ([3]), et h un homomorphisme de G dans le groupe multiplicatif des éléments inversibles de A, tel que $\varphi(h(x) - 1) \geqq 1$ pour tout $x \in G$. Si H_i désigne l'ensemble des éléments de G pour lesquels $\varphi(h(x) - 1) \geqq i$, la suite (H_i) est une N-suite dans G.

Soit p un nombre premier. Considérons l'algèbre associative avec unité définie sur l'anneau des *entiers p-adiques* par les générateurs *libres* $(x_\lambda)_{\lambda \in I}$.

([3]) P. POPOVA, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2582.

([1]) *Math. Ann.*, 111, 1935, p. 259-280.

([2]) *Abh. Hamb.*, 13, 1940, p. 200-207.

([3]) *Cf.* J. LERAY, *J. Mat. P. et Ap.*, 29, 1950, p. 11. Il convient d'ajouter aux axiomes de la filtration le suivant : $\varphi(\alpha y) \geqq \varphi(y)$ si α appartient à l'anneau des opérateurs de l'algèbre A.

Soit $\omega(y)$ la filtration de cette algèbre égale au degré minimum des composantes homogènes non nulles de y, et $\mathfrak{A}$ sa complétée pour la topologie définie par ω ($\mathfrak{A}$ est l'algèbre des « séries formelles non commutatives en les x_λ »). Dans tout groupe abélien A, nous noterons $w_p(y)$ la *filtration p-adique* (définie par $y \in p^{w_p(y)} A$ et $y \notin p^{w_p(y)+1} A$). Nous considérerons seulement sur a des filtrations v vérifiant les axiomes supplémentaires suivants :

α/ Si $y = \Sigma_{i \geq 1} y_i$ est la décomposition de $y \in \mathfrak{A}$ en ses composantes homogènes, $1 \leqq v(y) = \operatorname{Inf}_{i \geq 1} v(y_i)$.

β. Si $y \in \mathfrak{A}$ est homogène de degré i, $v(y)$ est une fonction $F_v(i, w_p(y))$ des seuls nombres i et $w_p(y)$.

On sait (Magnus, Witt) que le groupe multiplicatif G qu'engendrent dans $\mathfrak{A}$ les éléments $(1 + x_\lambda)_{\lambda \in I}$ est libre, et que sa N-suite (G_i) définie par la filtration $\omega(y)$ dans $\mathfrak{A}$ est la suite centrale descendante de G; l'algèbre de Lie associée est une algèbre libre sur l'anneau des entiers rationnels.

LEMME. — *Tout élément $z \in G$ peut être représenté sous la forme*

$$z = z_1^{p^{k_1}} z_2^{p^{k_2}} \ldots z_i^{p^{k_i}} \ldots,$$

où 1° $z_i \in G_i$; 2° $z_i = 1$ *ou* $w_p(\hat{z}_i) = 0$, *$\hat{z}_i$ désignant l'image canonique de z_i dans le groupe abélien libre G_i/G_{i+1} (le produit, éventuellement infini, converge au sens de la topologie obtenue sur G en prenant les G_i comme voisinages de* 1).

THÉORÈME. — *Si v est une filtration vérifiant α et β, et $z = \prod_{i \geq 1} z_i^{p^{k_i}}$ comme dans le lemme, $v(z - 1) = \operatorname{Inf} F_v(ip^h, k_i - h)$, la borne inférieure étant prise pour tous les couples d'entiers i et h tels que $1 \leqq i$ et $0 \leqq h \leqq k_i$.*

COROLLAIRE. — *Les sous-groupes de la N-suite déterminée par v sont de la forme $G_{i,v} = G_1^{p^{\Phi(i,1)}} G_2^{p^{\Phi(i,2)}} \ldots G_j^{p^{\Phi(i,j)}}$, G_i où $\Phi(i, j)$ est une fonction de i et de j, à valeurs entières ou $+\infty$, dépendant de la filtration v. (On convient de poser $p^\infty = 0$.)*

Exemple. — 1° On obtient les groupes de dimension $\bmod p^h (h \geq 1)$ en définissant v par $F(i, j) = \infty$ si $j \geq h$ et $F(i, j) = i$ si $j < h$. Alors $v(z - 1) = \operatorname{Inf}_{i \geq 1} ip^{(k_i - h + 1)^+}$, où x^+ désigne $\operatorname{Max}(x, 0)$. Pour $h = 1$, on retrouve le résultat de Zassenhaus (2). Si G_{i,p^h} désigne le $i^{\text{ième}}$ groupe de dimension $\bmod p$, on a la relation $G_{i,p^h} = G_{ip^{h-1},p} G_i$. L'algèbre de Lie associée à la N-suite $(G_{i,p})$ est isomorphe à l'algèbre de Lie *restreinte* [au sens de Jacobson ([4])] engendrée par les générateurs *libres* $(x_\lambda)_{\lambda \in I}$ sur le corps des entiers $\bmod p$. Un résultat analogue s'établit pour les N-suites (G_{i,p^h}).

2° Les filtrations définies par $F(i, j) = ri + sj$ (r, s entiers ≥ 1) conduisent à de nouvelles N-suites. Ainsi, pour $r = s = 1$, on obtient la N-suite $H_i = G_1^{p^{i-1}} G_2^{p^{i-2}} \ldots G_i$. La composante homogène de degré i de l'algèbre de

---

([4]) *Trans. Am. Soc.*, 50, 1941, p. 15-25.

Lie associé est isomorphe à la somme des composantes homogènes de degrés $\leq i$ de l'algèbre de Lie engendrée par les générateurs *libres* $(x_\lambda) \in$ I sur le corps des entiers mod$p$ (le crochet de Lie se transporte naturellement).

Si les filtrations ν satisfont aux conditions supplémentaires suivantes : $F(i, 0) < \infty$ et $\lim_{j \to \infty} F(i, j) = \infty$ (pour tout $i \geq 1$), les topologies obtenues sur G en prenant comme système fondamental de voisinages de 1 les sous-groupes de la N-suite associée coïncident avec ce qu'on appellera la *p-topologie* de G. Le complété de G, $\overline{G}_p$ est donc le même. Dans le cas d'un nombre fini, n, de générateurs, $\overline{G}_p$ est un groupe compact qui peut être défini comme la *limite projective* des p-groupes finis à n générateurs. Dans tous les cas, l'algèbre du groupe $\overline{G}_p$ sur l'anneau des entiers p-adiques est représentée fidèlement dans $\mathfrak{A}$. Cette proposition s'établit en démontrant d'abord le résultat correspondant pour l'algèbre des séries formelles non-commutatives sur le corps des entiers mod$p$. La méthode utilisée permet d'étendre aux groupes quelconques un résultat de S. A. Jennings ([5]) qui établit pour les p-groupes finis l'identité des groupes de dimensions mod$p$ avec une N-suite définie par une filtration de l'algèbre du groupe sur le corps des entiers mod$p$.

Si $n = p_1^{h_1}, \ldots, p_r^{h_r}$ est la décomposition en facteurs premiers distincts de l'entier $n > 1$, le $i^{\text{ème}}$ groupe de dimension mod n, noté $G_{i,n}$, du groupe libre G est l'intersection des $i^{\text{èmes}}$ groupes de dimension mod $p_j^{h_j}$ $(1 \leq j \leq r)$. On peut étudier directement les sous-groupes $G_{i,n}$ en prenant une représentation des éléments de G analogue à celle du lemme; on les obtient alors comme produits des G_i affectés de certains exposants. L'algèbre de Lie associée à la N-suite $(G_{i,n})$ est le produit direct des algèbres de Lie associées aux N-suites $(G_{i,p_j^{h_j}})$, pour $1 \leq j \leq r$. Les diverses p-topologies de G sont *indépendantes* en ce sens qu'étant donnés r nombres premiers distincts $p_1, \ldots, p_r$ et r éléments $z_1, \ldots, z_r$ de G, on peut approcher simultanément les z_i, respectivement pour la p_i-topologie, au moyen d'un élément z de G.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les anneaux spectraux de certaines classes d'applications*. V. *Application* $X \to X/G$. *Sur le terme* E_2. Note de M. **István Fáry**, présentée par M. Paul Montel.

Si un groupe de Lie compact, *connexe*, opère dans une variété, certaines suites spectrales établissent des relations entre les invariants homologiques attachés aux opérations du groupe (nos 1, 2) ([1]). Dans le no 3 nous indiquons des suites spectrales, donnant des précisions sur le terme E_2 des anneaux spectraux des applications considérées dans ces Notes ([2]). Cette méthode sera généralisée dans un travail ultérieur.

([5]) *Trans. Amer. Mat. Soc.*, 50, 1941, p. 175-185.

([1]) C'est une contribution à la théorie de P. A. Smith, en ce sens que nous envisageons des (G, X), où les opérations de G peuvent avoir des points fixes.

([2]) Cette Note fait suite à la Note I des *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 686, Note II, *ibid.*, p. 780, Note III, *ibid.*, p. 1272 et Note IV, *ibid.*, p. 1467.

1. G désigne un groupe de Lie *compact, connexe*. Supposons que G opère dans une variété indéfiniment différentiable X, c'est-à-dire qu'il existe une application indéfiniment différentiable $G \times X \to X$, $(g, x) \to gx$, telle que : 1° $ex = x$ pour l'élément neutre e de G; 2° $g_1(g_2 x) = (g_1 g_2)x$. Notons par S_x le stabilisateur de x, que constituent tous les $g \in G$, tels que $gx = x$. $F^x \approx G/S_x$ est la trajectoire de x. Nous supposons qu'il n'y a qu'un nombre fini de stabilisateurs $S_1, \ldots, S_m$ non conjugués dans G; si S_x, S_i sont conjugués, F^x est souvent noté F_i. Envisageons l'espace quotient $Y \approx X/G$, dont les points sont les trajectoires F^x, et notons par f l'application canonique

$$(1) \qquad f : X \to Y, \qquad x \to F^x \qquad (Y \approx X/G).$$

LEMME. — F^x *admet un voisinage compact* V *dans* X, *tel que :* 1° $gV = V$; 2° *la section* $H(V) \to H(F^x)$ *est un isomorphisme*; 3° *si* $z \in V$, *on a* $S_z \subset g S_x g^{-1}$; 4° *en composant* $H(F^x) \leftarrow H(V) \to H(F^z)$ *on obtient* $H(G/S_x) \to H(G/S_z)$, *induit par l'inclusion de* 3°.

2. Une inclusion $g S_j g^{-1} \subset S_i$ induit un homomorphisme $\varphi_{ji} : H(F_i) \to H(F_j)$; les modules $H(F_i)$ et les homomorphismes φ_{ji} les reliant constituent un diagramme commutatif $\mathfrak{g}$.

Étant donné $\mathfrak{g}$, il existe des filtrations $\{H(F_i)_p\}$ des modules [3] de $\mathfrak{g}$, telles qu'en posant $B_i^p = H(F_i)_p / H(F_i)_{p+1}$, on a : 1° B_i^p est ou bien o, ou bien $\approx B^p$, module indépendant de i; 2° si φ_{ji} est défini, $\varphi_{ji} H(F_i)_p \subset H(F_j)_p$, et : ou bien φ_{ji} induit un isomorphisme de B_i^p sur B_j^p, ou bien l'un de ces deux modules est nul. Une telle filtration cohérente des modules de $\mathfrak{g}$ sera appelée *filtration distinguée* de $\mathfrak{g}$. Si une filtration distinguée de $\mathfrak{g}$ est donnée, nous notons par X^p le sous-espace localement compact de X que constituent les x, tels que, si $F^x \approx F_i$, alors $B_i^p \neq$ o; posons $Y^p = f X^p$.

THÉORÈME. — *Soit* $E_2 = H(Y \circ \mathcal{B})$ *le second terme de l'anneau spectral de l'application* (1). *A chaque filtration distinguée de* $\mathfrak{g}$ *correspondent : a. une filtration de* $H(Y \circ \mathcal{B})$; *b. une suite spectrale* $D = (D_r, d_r)$, *telles que* $D_1 = \Sigma H(Y^p, B^p)$ (*somme directe de modules de cohomologie*), *et* $D_\infty = \mathrm{Gr} H(Y \circ \mathcal{B})$.

Corollaires. — Si l'anneau de coefficients A est un corps, nous posons

$$\chi_k(X) = (-1)^k \sum_{i=0}^{k} (-1)^i \Delta H^i \qquad (k = 0, 1, \ldots),$$

où ΔH^i désigne la dimension de $H^i(X, A)$ (on suppose $\Delta H < +\infty$).

Chaque filtration distinguée de $\mathfrak{g}$ donne des inégalités entre $\chi_k(X)$ d'une part et divers invariants de f d'autre part.

---

(3) Nous appelons *filtration du module* M la donnée d'une suite décroissante de sous-modules M_i de M ($M_0 = M$, $M_m = 0$). Posons : $GrM = \Sigma M_i / M_{i+1}$ (somme directe pour $i \geq 0$).

Exemples : 1° Désignons par X^i l'ensemble de points de X dont le stabilisateur est un conjugué de S_i; soit $Y^i = fX^i$. On a

$$\varkappa_{2k}(X) \leqq \Sigma\varkappa_k(Y^i)\,\varkappa_k(G/S_i) \qquad (k = 0, 1, \ldots).$$

2° Soit G un *tore*, supposons S_i connexe, et $S_1 \supset \ldots \supset S_m$; notons par U_p l'ouvert des $x \in X$, tels que $S_x \subset S_p$, et posons $V_p = fU_p$. On obtient une suite spectrale D, tel que

$$D_1 = \Sigma\, H[V_p, H(S_p/S_{p+1})];$$

en désignant par l_p la dimension de S_p/S_{p+1}, on a les inégalités

$$-\Sigma 2^{l_p}\varkappa_{k-1}(V_p) \leqq \varkappa_k(X) \leqq \Sigma 2^{l_p}\varkappa_k(V_p) \qquad (k = 0, 1, \ldots).$$

3. Pour indiquer une généralisation de la méthode du numéro précédent, désignons par f l'une des applications que nous avons envisagée dans cette série de Notes. On peut trouver, de plusieurs façons différentes des suites spectrales D, telles que D_1 soit calculable, et D_∞ soit $\mathrm{Gr}H(Y \circ \mathcal{B})$. Pour obtenir une telle D, on cherche une filtration $\{\mathcal{B}_p\}$ de $\mathcal{B}$, telle que : 1° $\mathcal{B}_p/\mathcal{B}_{p+1}$ *soit localement constant dans un sous-espace localement compact* Y^p de Y, et nul dans $Y - Y^p$; 2° $(\mathcal{B}_p/\mathcal{B}_{p+1})(y)\,(y \in Y^p)$ puisse être exprimé à l'aide des invariants attachés aux valeurs critiques (points critiques) de f.

Si f désigne la fonction de la Note II ou de la Note III, l'une de telles filtrations de $\mathcal{B}$ donne

(3) $$D_1 = \Sigma[IH_-(\gamma) + EH_+(\gamma)],$$

et cette suite spectrale donne les inégalités classiques de M. Morse (*cf.* n° 4). D'autres filtrations donnent des inégalités analogues.

Si $f = P$ est l'application (1) de la Note IV, on a

(4) $$D_1 = \Sigma H[C - \gamma, I] + A,$$

où $I \approx IH_\xi^n(\gamma)$ est un système de coefficients locaux dans $C - \gamma$; si α est le générateur du groupe fondamental de $C - \gamma$, $h \in I$, on a $\alpha h = (-1)^{n+1}h$. L'étude de D donne les théorèmes de la Note IV.

Si f est l'application (1) chaque filtration distinguée de $\mathfrak{g}$ donne une filtration de $\mathcal{B}$, et on a le théorème énoncé ci-dessus.

4. Nous avons préféré indiquer la méthode plutôt qu'énoncer les résultats les plus généraux que l'on peut obtenir. Les inégalités classiques de M. Morse, par exemple, peuvent être généralisées, par cette même méthode, dans le cas d'une fonction f quelconque, définie dans un espace X, tel que $\Delta H(X, A) < +\infty$, pour un corps A convenablement choisi.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Majoration de l'intégrale de Dirichlet dans certains espaces de Riemann.* Note de Mme **Jacqueline Lelong-Ferrand**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Si la fonction $u(\rho, \theta)$, périodique et de période 2π en θ, est pourvue de dérivées secondes continues jusqu'au deuxième ordre pour $0 < \rho < r$, elle vérifie la formule

(1) $$\int_0^{2\pi}\left[r^2\left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2-\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)^2\right]d\theta = 2\int_0^r\int_0^{2\pi}\rho^2\frac{\partial u}{\partial \rho}\Delta u\, d\theta\, d\rho,$$

où

$$\Delta u = \frac{\partial^2 u}{\partial \rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial u}{\partial \rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2}$$

désigne le laplacien de u dans le plan euclidien $ds^2 = d\rho^2+\rho^2 d\theta^2$.

Cette formule a été utilisée par Beurling (1) pour établir certaines propriétés des fonctions harmoniques dans le cercle-unité. Nous allons l'étendre à une classe assez générale d'espaces de Riemann [espaces dont l'élément linéaire est de la forme (2)].

Soit $ds_0^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j$ $(i, j = 1, 2, \ldots, n)$ l'élément linéaire d'un espace de Riemann clos V^n de classe $\mathcal{C}^1$. Soit $f(x^1, x^2, \ldots, x^n)$ une fonction positive de classe $\mathcal{C}^1$ dans V^n et $\varphi(\rho)$ une fonction positive de classe $\mathcal{C}^1$ sur l'intervalle $I(a < \rho < b)$. Sur la variété $V^{n+1} = I \times V^n$ nous définirons une métrique Riemannienne de classe $\mathcal{C}^1$ en posant

(2) $$ds^2 = f^2\, d\varphi^2 + \varepsilon\varphi^2 g_{ij}\, dx^i\, dx^j \qquad (\varepsilon = \pm 1).$$

L'élément de volume dans V^{n+1} est

$$d\tau = f\varphi^n\sqrt{g}\, d\rho\, dx^1\ldots dx^n$$

La fonction $u(\rho, x^1, x^2, \ldots, x^n)$ étant supposée de classe $\mathcal{C}^2$ dans V^{n+1} on a :

$$\operatorname{grad}^2 u = \frac{1}{f^2}\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)^2+\frac{\varepsilon}{\varphi^2}g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j},$$

$$\Delta u = \frac{1}{f^2\varphi^n}\frac{\partial}{\partial \rho}\left[\varphi^n\frac{\partial u}{\partial \rho}\right]+\frac{\varepsilon}{f\varphi^2\sqrt{g}}\frac{\partial}{\partial x^i}\left[f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^j}\right].$$

Nous poserons

$$G = f\sqrt{g}\left[\frac{1}{f^2}\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)^2-\frac{\varepsilon}{\varphi^2}g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j}\right].$$

k étant un nombre réel quelconque, on obtient l'identité

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \rho}[\varphi^k G] = {} & 2f\varphi^k\sqrt{g}\,\Delta u\frac{\partial u}{\partial \rho}+(k-2n)\varphi'\varphi^{k-1}\sqrt{g}\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)^2\\ & -\varepsilon(k-2)\varphi'\varphi^{k-3}f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j}-2\varepsilon\varphi^{k-2}\frac{\partial}{\partial x^i}\left[f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^j}\frac{\partial u}{\partial \rho}\right].\end{aligned}$$

(1) A. Beurling, *Acta Math.*, **72**, 1939, p. 1-13.

L'espace V^n étant clos, on a, quel que soit ρ

$$\int_{V_n} \frac{\partial}{\partial x^i}\left[f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^j}\frac{\partial u}{\partial \rho}\right] dx^1, dx^2, \ldots, dx^n = 0.$$

On en déduit

$$(3) \qquad \int_{V^n}[\varphi^k(r)\,G(r, x^1, \ldots, x^n) - \varphi^k(r_0)\,G(r_0, x^1, \ldots, x^n)]\,dx^1 \ldots dx^n$$
$$= 2\int_{r_0}^{r}\int_{V^n}\varphi^k(\rho)\,\Delta u\,\frac{\partial u}{\partial \rho} f\sqrt{g}\,d\rho\,dx' \ldots dx^n$$
$$+ (k-2n)\int_{r_0}^{r}\int_{V^n}\varphi'\varphi^{k-1}\frac{\sqrt{g}}{f}\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)^2 d\rho\,dx' \ldots dx^n$$
$$- \varepsilon(k-2)\int_{r_0}^{r}\int_{V^n}\varphi'\varphi^{k-3} f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j}\,d\rho\,dx' \ldots dx^n.$$

Nous poserons

$$\Theta(r) = \int_{r_0}^{r}\int_{V^n}\varphi'(\rho)\,\varphi(\rho)\frac{1}{f}\left(\frac{\partial u}{\partial \rho}\right)^2\sqrt{g}\,d\rho\,dx' \ldots dx^n,$$

$$T_k(r) = \frac{1}{\varphi^{k-2}(r)}\int_{r_0}^{r}\int_{V_u}\varphi'(\rho)\,\varphi^{k-3} f\sqrt{g}\, g^{ij}\frac{\partial u}{\partial x^i}\frac{\partial u}{\partial x^j}\,d\rho\,dx' \ldots dx^n,$$

$$\Phi_k(\rho) = \int_{V^n}\frac{\partial u}{\partial \rho}\left[2\Delta u + (k-2n)\frac{\varphi'}{\varphi}\frac{\partial u}{\partial \rho}\right]\varphi^k f\sqrt{g}\,dx' \ldots dx^n,$$

$$C_k = \frac{1}{k-2}\int_{V^n}\varphi^k(r_0)\,G(r_0, x^1, \ldots, x^n)\,dx' \ldots dx^n.$$

Par application de la formule (3), nous obtenons alors le résultat suivant :

Théorème. — *Si chacune des fonctions $\varphi'(\rho)$ et $\Phi_k(\rho)$ garde un signe constant pour les valeurs de ρ comprises entre r_0 et r_1, la fonction*

$$\Theta(r) - \varepsilon T_k(r) + \frac{C_k}{\varphi^{k-2}(r)}$$

est croissante ou décroissante selon le signe du produit $(r_1 - r_0)\varphi'(\rho)\Phi_k(\rho)$; et si $\Phi_k(\rho) \equiv 0$, cette fonction est constante.

Conséquence. — *Si les fonctions continues φ et $|\varphi'|$ restent comprises entre deux nombres positifs fixes* (non nuls) *pour $a < \rho < b$; s'il existe une constante λ telle que la quantité $\varphi'(\rho)[\Delta u/(\partial u/\partial\rho) + \lambda]$ reste positive et si l'intégrale $\int_a^b\int_{V^n}(1/f^2)(\partial u/\partial\rho^2)\,d\tau$ est convergente, alors on a $\int_a^b\int_{V^n}\mathrm{grad}^2 u\,d\tau < \infty$.*

On obtient de même une formule mixte analogue à (3) permettant de comparer l'intégrale

$$\int_a^b\int_{V^n}\mathrm{grad}\,u\,\mathrm{grad}\,\rho\,d\tau \quad \text{à} \quad \int_a^b\int_{V^n}\frac{1}{f^2}\frac{\partial u}{\partial \rho}\frac{\partial \rho}{\partial \rho}\,d\tau.$$

Extension. — Les résultats obtenus restent valables si u, sans être de classe $\mathcal{C}^2$, satisfait aux conditions suivantes :

a. $\partial u/\partial \rho$ existe et est continue; $\partial u/\partial x^j$ existe et le produit $(\partial u/\partial \rho)(\partial u/\partial x^j)$ est continu pour tout j ($j = 1, 2, n$).

b. Le Laplacien Δu (au sens de la théorie des distributions de L. Schwartz) est *localement* la différence de deux mesures positives.

TOPOLOGIE. — *Sur les surfaces homéomorphes à un disque dans un* R^3. Note (*) de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Appelons calotte une surface homéomorphe à un cercle. Il existe dans un R^3 une calotte fermée σ qui ne peut être plongée dans aucune calotte distincte de σ. Séparation d'un domaine prismatique par une calotte. Il existe un ensemble E, réunion d'ensembles parfaits, totalement discontinus et tels que $\mathrm{R}^3 - \mathrm{E}$ ne contienne aucune calotte.

Définition 1. — On appelle *calotte ouverte ou fermée* un ensemble homéomorphe à un disque ouvert ou fermé.

I. *Il existe dans* R^3 *une calotte fermée qui n'est sous-ensemble d'aucune calotte ouverte.*

Dans tout ce qui suit on pose $\{1, 2, \ldots, n\} = \mathrm{I}_n$; $\{1, 2, \ldots, n, \ldots\} = \mathrm{I}$. Pour construire une calotte ayant la propriété de l'énoncé, introduisons la définition suivante :

Définition 2. — Soit π un demi-plan fermé, ayant pour frontière la droite ∂ et c_i avec $i \in \mathrm{I}_2$ deux carrés égaux, fermés et tels qu'il existe pour chaque c_i un côté a_i en sorte que $a_1 \cup a_2 \subset \partial$, la distance entre a_1 et a_2 étant égale à la longueur de a_1.

A. Soient k_s avec $s \in \mathrm{I}_m$ des cubes fermés égaux, tels que $\pi \cap \bigcup_{s \in \mathrm{I}_m - \{1 \cup m\}} k_s = \emptyset$ et que :

a. c_1 soit une face de k_1 et c_2 une face de k_m, k_1 et k_m étant dans des côtés opposés par rapport au plan contenant π.

b. Pour $s \neq 1$ l'une des faces de k_s coïncide avec l'une des faces de k_{s-1} et pour $s \neq m$, l'une des faces de k_s coïncide avec l'une des faces de k_{s+1}. k_s n'a aucune face en commun avec $k_{s \pm r}$ où $r \neq 1$. Alors $\mathrm{K} = \bigcup_{i \in \mathrm{I}_m} k_i$ est une *chaîne entre* c_1 *et* c_2 et les k_i en sont les *chaînons*.

B. Soit K une chaîne entre c_1 et c_2 et k un chaînon de K tel que $\mathrm{K} - k$ ne soit pas connexe. Avec $i \in \mathrm{I}_2$ soient K_i les deux composantes connexes de $\mathrm{K} - k$ et $\mathrm{K}_i \cap k = \gamma_i$. Soient $\lambda_i \subset k$ deux calottes fermées disjointes avec $\lambda_i - \mathring{\lambda}_i = \gamma_i - \mathring{\gamma}_i$

(*) Séance du 16 mars 1953.

et telles que

$$\mathcal{C} = \bigcup_{i \in I_i} [K_i^\star \cup \lambda_i - (\mathring{\gamma}_i \cup \mathring{c}_i)],$$

qui est dès lors réunion de deux calottes fermées disjointes, possède la propriété suivante : Toute courbe de Jordan enlacée avec $K \cup \pi$ est enlacée également avec $\mathcal{C} \cup \pi$. On dit alors que $\mathcal{C}$ *est un couple primitif par rapport à* $(c_1 \cup c_2, \partial, \pi)$. K est appelée la *chaîne relative à* $\mathcal{C}$.

[On sait qu'un ensemble tel que $\mathcal{C}$ existe ([1])].

Cela étant soit c un carré fermé, a_1 l'un de ses côtés. Désignons par $\pi_1 \supset c$ le demi-plan dont la frontière ∂_1 contient a_1. Soit $c_1, c'_1, \ldots, c_k, c'_k, \ldots$ une suite de carrés fermés contenus dans π_1, deux à deux disjoints, ayant chacun un côté sur ∂_1, tels que pour $k \in I$, le carré c_k soit congruent à c'_k, la distance entre c_k et c'_k étant égale à la longueur du côté de c_k et $\lim_{k=\infty} c_k =$ point $P \in a_1$. Soit $\mathcal{C}_k$ un couple primitif par rapport à $(c_k \cup c'_k, \partial_1, \pi_1)$, les $\mathcal{C}_k$ étant deux à deux disjoints et les diamètres de $\mathcal{C}_k$ tendant vers zéro avec $1/k$. Alors l'ensemble

$$\sigma = c \cup \bigcup_{k \in I} [\mathcal{C}_k - (\mathring{c}_k \cup \mathring{c}'_k)]$$

répond bien à la question.

II. En modifiant de façon convenable la construction ci-dessus on peut même montrer ce qui suit :

Il existe dans R^3 *une calotte fermée qui n'est sous-ensemble propre d'aucune calotte fermée.*

III. *Soit* σ *un sous-ensemble connexe fermé d'une calotte* σ_0 *et* $\mathcal{C}$ *un prisme solide fermé de bases* $\mathcal{B}_1$ *et* $\mathcal{B}_2$, *séparées dans* $\mathcal{C}$ *par* σ *avec* $\mathring{\sigma} \subset \mathring{\mathcal{C}}$ *et* $\sigma - \mathring{\sigma} \subset \mathcal{C}^\star$. *Il existe alors une calotte polyédrale fermée* Σ *séparant également* $\mathcal{B}_1$ *et* $\mathcal{B}_2$ *telle que* $\mathring{\Sigma} \subset \mathring{\mathcal{C}}$, *que* $\Sigma - \mathring{\Sigma} \subset \mathcal{C}^\star$ *et que,* ε *étant un nombre positif arbitrairement donné, tout point de* Σ *soit à une distance de* σ *inférieure à* ε.

Définition 3. — Soit S une surface frontière d'un polyèdre et $\sigma \subset S$ une calotte ouverte ou fermée. Alors $S - \sigma$ est une *cocalotte polyédrale fermée ou ouverte*.

La proposition III s'obtient à l'aide des suivantes :

A. $v \subset \mathcal{C}$ étant un voisinage de $\mathcal{C}^\star$ arbitrairement donné, il existe un polyèdre solide fermé $P \subset \mathcal{C}$ ayant les propriétés suivantes : 1° Tout point de P est à une distance de σ inférieure à ε; 2° $\overline{P^\star - (P^\star \cap \mathcal{C}^\star)} = S_1 \cup S_2$, où S_1 et S_2 sont deux cocalottes polyédrales fermées séparant chacune $\mathcal{B}_1$ et $\mathcal{B}_2$ et telles que : *a*. $S_1 \cap S_2 = \emptyset$; *b*. $(S_1 - \mathring{S}_1) \cup (S_2 - \mathring{S}_2) \subset \mathcal{C}^\star$; *c*. $\mathring{S}_1 \cup \mathring{S}_2 \subset \mathring{\mathcal{C}}$; 3° $\sigma \cap (\mathcal{C} - v) \subset \mathring{P} - v$.

B. Tout polygone sur S_1 peut être amené à zéro sans couper S_2.

(B utilise le fait que σ_0 est une calotte.)

([1]) J. W. ALEXANDER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 10, 1924, p. 8-10.

C. En retranchant et en ajoutant à P des polyèdres en quantité finie et homéomorphes à des boules, on peut obtenir un polyèdre P_1, homéomorphe à une boule fermée et tel que $P \cap \mathcal{C}^* = P_1 \cap \mathcal{C}^*$, en sorte que S_1 se modifie en une surface Σ ayant les propriétée de l'énoncé.

(C est une conséquence de A et de B.)

IV. *Il existe des ensembles* P_n *parfaits, totalement discontinus, avec* $n \in I$, *et tels que,* R^3 *désignant l'espace tout entier,* $E = R^3 - \bigcup_{n \in I} P_n$ *ne contienne aucune calotte.*

Soit en effet $Oxyz$ un système d'axes de coordonnées cartésiennes rectangulaires. Envisageons tous les carrés C_{mr} situés dans les plans $z = r$ (r rationnel) et dont les sommets ont des coordonnées toutes rationnelles. Soit ∂_i avec $i \in I$ une direction quelconque à cosinus directeurs tous rationnels et non parallèle au plan xy. Par chacun des C_{mr} faisons passer tous les prismes infinis des deux côtés et parallèles aux ∂_i. On obtient ainsi des surfaces prismatiques infinies $\mathcal{C}_n^*$ avec $n \in I$. Désignons par $\mathcal{C}_n$ le domaine fermé de R^3 ayant pour frontière $\mathcal{C}_n^*$ et contenant l'axe de $\mathcal{C}_n^*$. Cela étant désignons par P_n un ensemble parfait, totalement discontinu tel que $P_n \subset \mathring{\mathcal{C}}_n$ et qui coupe toute calotte polyédrale fermée $\Sigma \subset \mathcal{C}_n$ telle que $\Sigma - \mathring{\Sigma}$ enlace l'axe de $\mathcal{C}_n$ et soit contenu dans $\mathcal{C}_n^*$. [On sait qu'un ensemble tel que P_n existe ([2])]. L'ensemble $E = R^3 - \bigcup_{n \in I} P_n$ répond bien aux conditions de l'énoncé en vertu de la proposition III.

MÉCANIQUES DES SOLIDES DÉFORMABLES. — *Déformation par chocs répétés de l'aluminium polycristallin recuit.* Note (*) de M. **Yves Pironneau**, présentée par M. Maurice Roy.

Les résultats obtenus confirment ceux que nous avions trouvés pour des monocristaux d'Al-Cu ([1]). En première approximation, la déformation est proportionnelle à l'énergie fournie au métal. Le principe de superposition prévu a été vérifié.

Une étude plus précise met en évidence l'existence d'un point de transition comparable à celui trouvé sur les courbes de traction ([2]).

L'appareil utilisé [qui a été décrit dans une précédente Note ([1])] permet de soumettre le métal à une série de chocs. L'énergie fournie est égale à l'énergie cinétique de la masse m fixée à l'éprouvette. Dans ces essais la vitesse de choc reste fixée à 17 m/s.

([2]) L. Antoine, *J. Math. pures et appl.*, 4, 1921, p. 313.

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) Y. Pironneau, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 46.

([2]) *Rev. Métal.*, 1950, p. 589; B. Jaoul, *Bull. S. F. M.*, 1952, p. 69.

Les éprouvettes découpées dans des tôles d'aluminium (à 99,5) sont recuites 4 h à 500°, puis polies électrolytiquement. Les allongements sont mesurés, après chaque choc, au micromètre optique.

Les essais portent sur de nombreuses éprouvettes identiques et les résultats vérifient ce que nous avions obtenu avec des éprouvettes monocristallines d'Al-Cu.

La déformation est encore proportionnelle au nombre N *de chocs* (*fig.* 2) *donc à l'énergie fournie,* même pour des allongements très importants ($\varepsilon_0 = \Delta l/l_0$ voisin de 50 %).

L'énergie nécessaire pour produire un certain allongement (toutes choses égales par ailleurs) est proportionnelle à l'épaisseur de l'éprouvette, donc à son volume.

Lorsque la masse m est plus importante pour les premiers chocs que pour les suivants, la courbe allongement-nombre de chocs est formée de deux segments de droites (*fig.* 1). Nous pouvons vérifier qu'il existe un *principe* simple *de superposition* : l'allongement produit par n_1 chocs (masse m_1) suivis de n_2 chocs (masse m_2) est le même que celui produit par n_2 chocs (masse m_2) suivis de n_1 chocs (masse m_1). La figure 1 montre que ce principe se vérifie de façon très satisfaisante.

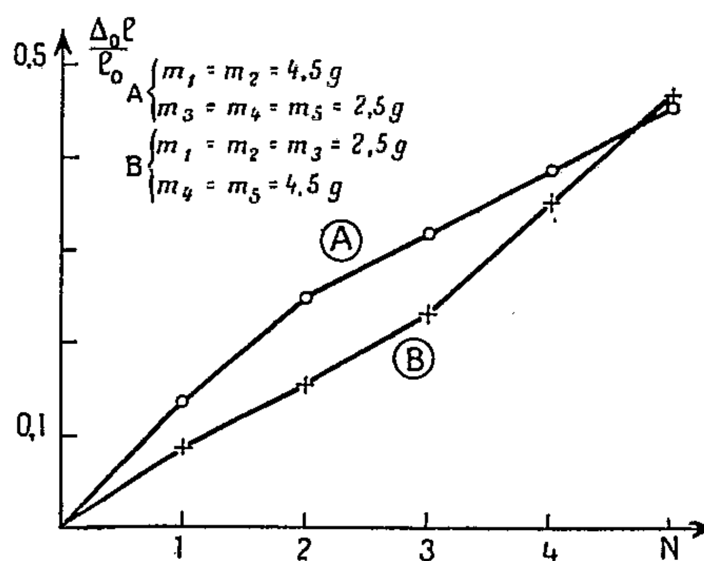


Fig. 1. — Principe de superposition.

Tous les essais ont été effectués à la même vitesse (V = 17 m/s) sur des éprouvettes identiques et pour différentes valeurs de m (m = 1, 2, 3, ..., 8 g). La figure 2 traduit les résultats obtenus; la figure 3 indique l'allongement produit en fonction de l'énergie fournie W par unité de volume.

Tous les points se groupent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est légèrement positive (ε_0 voisin de 2 %).

Au début, le métal semble se déformer plus facilement, ensuite l'écrouissage varie régulièrement avec la déformation. L'allongement de transition est, comme en traction [2], voisin de 2 %.

Pour $\varepsilon_0 > 0,05$, on peut écrire en première approximation

$$w = A(\varepsilon_0 - 0,02)$$

et calculer la contrainte σ, en fonction de la déformation, en confondant avec W l'énergie absorbée par unité de volume

$$\sigma = \frac{dW}{d\varepsilon} = \mathrm{A}\, e^{\varepsilon}, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = \mathrm{Log}(1 + \varepsilon_0).$$

L'effort, sur une section droite de l'éprouvette, utilisé pour la déformation est

$$\mathrm{F} = \mathrm{S}\sigma = (\mathrm{S}_0\, e^{-\varepsilon})(\mathrm{A}e^{\varepsilon}) = \mathrm{S}_0 \mathrm{A}$$

et reste constant. Ce serait la résistance maximum du métal, les forces d'inertie contrôlant la vitesse de déformation (onde de déformation).

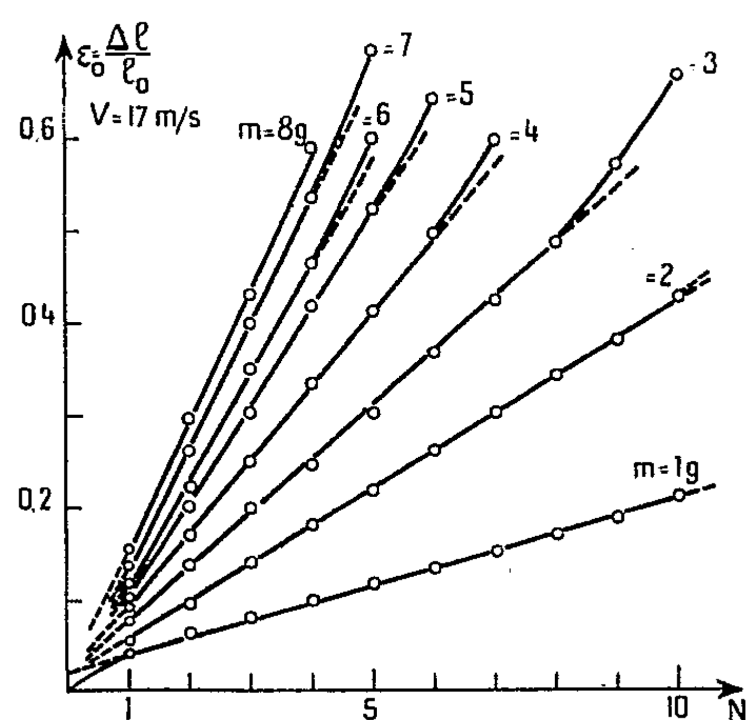


Fig. 2.

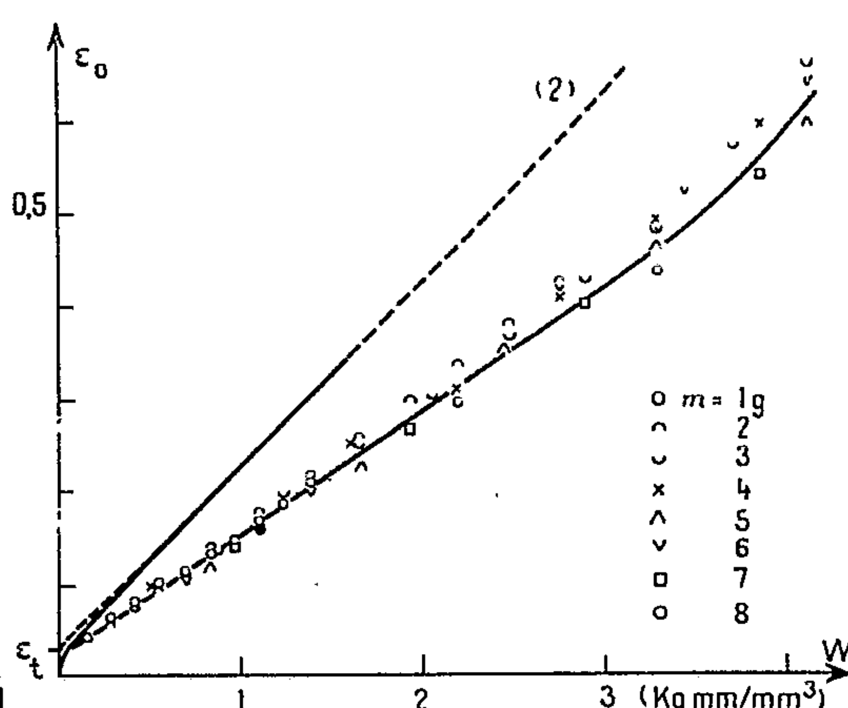


Fig. 3.

Fig. 2. — Déformation en fonction du nombre de chocs.

Fig. 3. — Déformation en fonction de l'énergie fournie. Courbe théorique (d'après 2) et points expérimentaux (chocs).

Cette formule diffère cependant de celle proposée par Ludwick pour la déformation plastique :

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha\, \varepsilon^{m}.$$

Utilisant les valeurs numériques données par Crussard et Jaoul ([2]),

$$\sigma = -\,8{,}44 + 17{,}8\, \varepsilon^{0{,}12} \qquad (\text{pour } \varepsilon > 0{,}015),$$

nous avons construit sur le graphique 3 la courbe théorique donnant l'allongement ε_0 en fonction de l'énergie absorbée w par unité de volume. Elle présente une grande partie quasi rectiligne (point d'inflexion pour $\varepsilon_0 \simeq 0{,}35$).

Les points expérimentaux se placent sur une courbe d'allure tout à fait semblable. La concordance devient excellente si l'on admet, ce qui semble légitime, que l'énergie perdue (vibration, déformation des têtes de l'éprouvette, etc.) est proportionnelle à l'énergie fournie. On arrive alors à la conclusion suivante : *La formule obtenue pour la traction lente vaut aussi pour les essais de*

traction par chocs répétés. Cependant, alors qu'en traction elle cesse d'être utilisable lorsque la striction commence ($\varepsilon_0 \simeq 0,3$), elle s'applique encore, par chocs, pour des déformations beaucoup plus importantes ($\varepsilon_0 \simeq 0,6$ mesuré sur toute la longueur utile de l'éprouvette, la rupture ne s'étant pas encore produite).

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur le fonctionnement en charge des canaux de fuite*. Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Charles Camichel.

L'emploi de modèles à parois de verre, combiné avec celui du cinéma, ordinaire ou ultrarapide, permet d'analyser la formation des cavités consécutive à l'arrêt brusque des turbines.

Dans des travaux antérieurs [1], nous avons étudié les surpressions qui prennent naissance, dans un canal de fuite fonctionnant en charge.

Dans une nouvelle série de recherches, nous avons voulu observer et filmer la formation et la disparition de la cavité qui apparaît dans le canal, à l'arrêt instantané du débit.

Le modèle utilisé a des dimensions plus réduites que le précédent : il est constitué par un tube de verre, de diamètre intérieur 4,6 cm et de longueur 75 cm, suivi, à l'aval, d'un tube d'acier de diamètre 5,1 cm et de longueur 510 cm. Le tube de verre est placé dans une cuve à eau, à parois vitrées verticales, pour éviter la déformation des images due à la courbure du tube. A l'extrémité amont du tube de verre, une vanne à guillotine, commandée par la chute d'un poids, assure une fermeture extrêmement rapide.

1. *Cas de la cavitation*. — Celle-ci se produit en l'absence de tout dispositif d'aération. Le phénomène observable ne dure qu'une fraction de seconde, en raison des dimensions relativement réduites du modèle, de telle sorte que la prise de vues a nécessité l'emploi d'une caméra ultrarapide M. G. D.

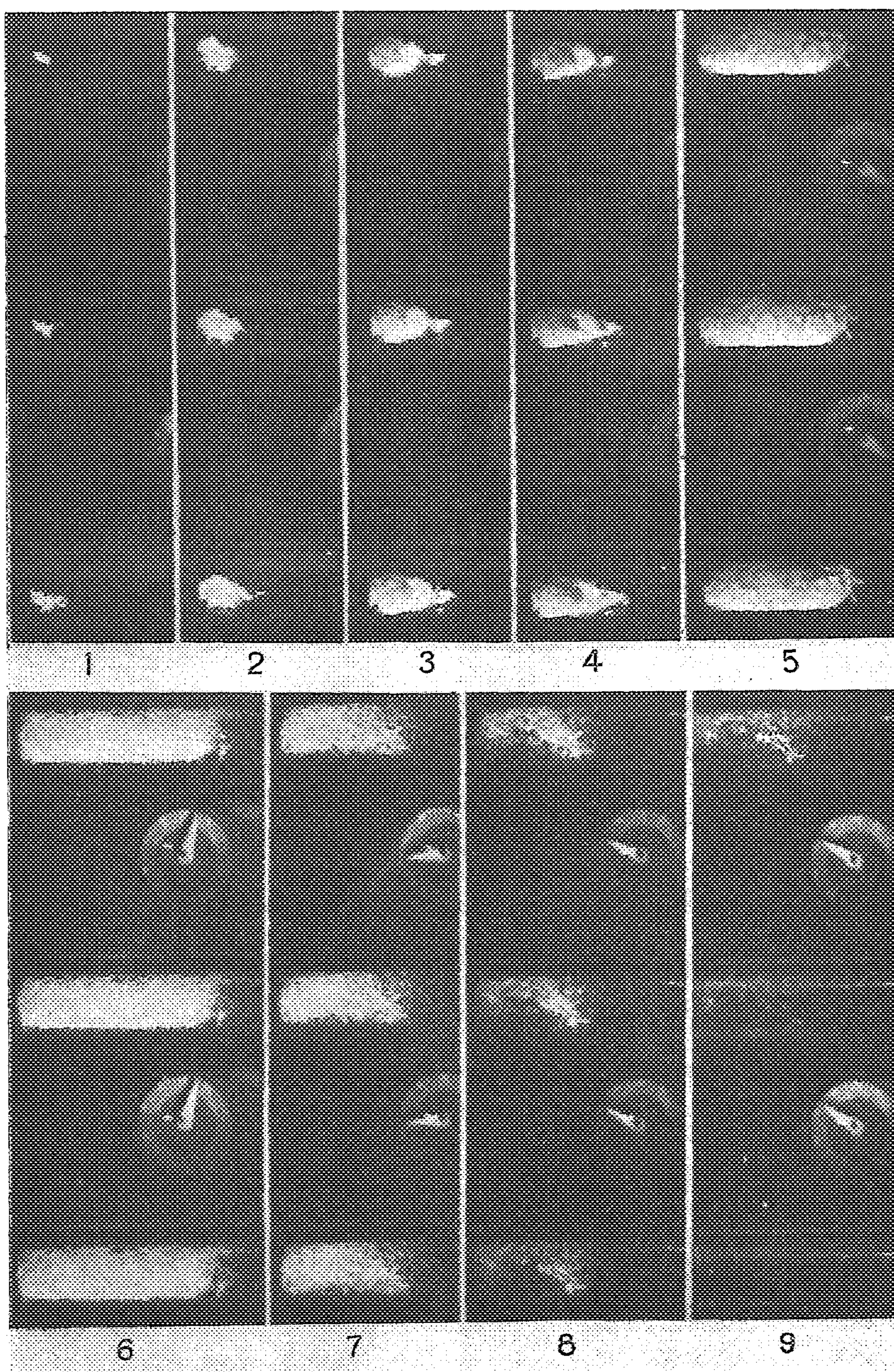
Les figures 1 à 9 sont tirées d'un film pris à la cadence de 1700 vues par seconde : chaque tour de l'aiguille de l'horloge correspond à une durée de 1/10 de seconde. Ce film montre la formation et la disparition de plusieurs cavitations successives, avant que les oscillations soient amorties, alors que l'observation directe ne permet pas de scinder le phénomène d'ensemble, trop rapide, en ses diverses phases.

Les photographies de l'horloge fournissent les valeurs suivantes,

---

(*) Séance du 16 mars 1953.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1737 et 1949; 236, 1953, p. 775 et 891.


1
2
3
4
5
6
7
8
9

en secondes, pour les instants d'apparition et de disparition des cinq premières cavitations :

	1re.	2e.	3e.	4e.	5e.
Apparition........	0	0,1854	0,2976	0,363	0,405
Disparition........	0,1765	0,2878	0,3528	0,393	0,431

L'amortissement ne permet pas de pousser plus loin l'analyse du film.

La figure 1 montre l'apparition de la première cavitation qui croît rapidement d'une vue à l'autre, bien que celles-ci ne soient décalées que de 1/1700 de seconde. La cavité se développe suivant des étapes dont les figures 2 à 6 donnent l'aspect : elle diminue ensuite (*fig.* 7 et 8) et, brusquement, les bulles constituant les cavités élémentaires disparaissent dans toute la masse (*fig.* 9).

Les phénomènes se présentent de façon analogue pour les cavitations suivantes, de plus en plus brèves, réduites et diffuses.

2. *Cas de la poche d'air.* — L'extrémité amont du canal est munie d'un tube d'aération à sa partie supérieure. Le phénomène est beaucoup plus lent que le précédent, de telle sorte que l'observation directe est possible, ainsi que la prise de vues au moyen d'une caméra ordinaire, à la cadence normale.

Pour les débits relativement faibles, la poche d'air se localise à la voûte du canal dont la section reste, en majeure partie, occupée par l'eau.

Au contraire, dans le cas d'une vitesse initiale notable, la colonne liquide est entièrement chassée et une longueur plus ou moins importante du canal est occupée entièrement par l'air, conformément aux hypothèses sur lesquelles se base notre théorie : l'eau revient ensuite, sous forme d'une onde à front de plus en plus raide, et provoque le jaillissement par la cheminée, à son arrivée à l'extrémité amont du canal.

CYBERNÉTIQUE. — *Analyse expérimentale d'un appareillage industriel en vue de sa régulation automatique.* Note de M. GASTON LAVILLE, présentée par M. Eugène Darmois.

Un appareillage de l'Industrie chimique auquel on veut adapter un régulateur automatique est assimilé à un système linéaire analogue à un réseau électrique. Les variables sont ici les petites variations, autour de leurs valeurs de régime, des grandeurs physiques qui entrent en jeu dans les appareils. On distingue les variables de commande sur lesquelles on peut agir par les organes de commande et les variables de surveillance affichées par des appareils indicateurs.

Grâce aux propriétés connues des systèmes linéaires il sera suffisant, pour établir un projet de régulation, de connaître les réponses dans le temps des

variables de surveillance aux variations de chaque variable de commande représentées par l'échelon unité $\Upsilon(t)$.

Diverses méthodes d'essais pratiques sont employées dans ce but depuis quelques années. Signalons une méthode directe que l'expérience montre mauvaise.

Une autre méthode plus en faveur repose sur le fait que l'échelon unité peut être remplacé par une somme infinie de sinusoïdes dont les périodes varient de zéro à l'infini. Cette méthode n'est pas à l'abri de critiques. Il est assez facile d'imposer à la variable de commande une variation sinusoïdale, mais il est parfois difficile de savoir si la réponse enregistrée a atteint sa forme limite. Les périodes longues (de l'ordre d'un quart d'heure et plus) étant importantes à considérer dans ce genre d'appareillages, le relevé d'un nombre suffisant de réponses exige un temps très long de l'ordre de la journée. Enfin la réponse pour une période infiniment longue qui est un élément d'importance fondamentale ne peut souvent se déterminer directement.

Nous proposons une troisième méthode qui a pour but de déterminer la réponse à l'impulsion unité $\Upsilon'(t)$ dérivée de l'échelon unité $\Upsilon(t)$.

Il est encore moins facile de faire varier la variable de commande suivant cette fonction que suivant l'échelon unité, mais cette difficulté se tourne aisément.

Soit, en effet, $v'(t)$ la réponse à $\Upsilon'(t)$, et soit $F(t)$ une variation quelconque imposée à la variable de commande. Sa réponse $f(t)$ est donnée par l'intégrale de Duhamel

$$f(t)=\int_0^t F(t-\tau)\,v'(\tau)\,d\tau.$$

Inversement, si l'on connaît $F(t)$ et sa réponse $f(t)$, $v'(t)$ sera solution d'une équation de Volterra, facile à résoudre graphiquement comme suit : Pour simplifier le calcul nous supposerons que la fonction $F(t)$, nulle pour $t=0$, redevient nulle au bout d'un temps T de sorte que l'intégrale $\int_0^\infty F(t)\,dt$ est bien définie. Il en sera de même pour $f(t)$. Les transformées de Laplace de ces fonctions

$$\Phi(p)=\int_0^\infty e^{-pt}F(t)\,dt,\qquad \varphi(F)=\int_0^\infty e^{-pt}f(t)\,dt,$$

se réduisent pour des valeurs de $p=i\omega$ purement imaginaires aux intégrales

$$\Phi(i\omega)=\int_0^\infty F(t)\,e^{-i\omega t}dt \qquad \text{et} \qquad \varphi(i\omega)=\int_0^\infty f(t)\,e^{-i\omega t}dt$$

qui se calculent aisément par un procédé graphique que nous avons publié antérieurement ([1]). Le rapport $\Phi(i\omega)/\varphi(i\omega)$, facile à construire, n'est autre

([1]) GASTON LAVILLE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1728; *Ann. Fac. Sci.*, Toulouse, Mars 1953.

chose que la transformée de Laplace de la réponse $\varphi'(t)$ à l'impulsion unité c'est-à-dire

$$U'(i\omega)=\int_0^{\infty} e^{-i\omega t}\varphi'(t)\,dt.$$

Sa représentation dans le plan complexe est une courbe dont les points sont cotés ω. A partir de cette courbe on remontera à l'original cherché $\varphi'(t)$ en appliquant la formule de Mellin-Fourier sous la forme.

$$\varphi'(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\varphi'(i\omega)\,d\omega$$

car dans ce cas l'intégration est permise le long de l'axe imaginaire, sans précaution particulière, l'origine n'étant pas un pôle.

On mesurera sur la courbe les deux composantes X et Y de $\varphi'(i\omega)=X+iY$ et l'intégrale précédente se ramènera à

$$\varphi'(t)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} X e^{-i\omega t}\,d\omega+\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Y e^{-i\omega t}\,d\omega$$

c'est-à-dire à deux intégrales du type précédent qu'on calculera graphiquement de la même façon.

Ayant ainsi obtenu la réponse $\varphi'(t)$ à l'impulsion unité, on aura la réponse $\varphi(t)$ à l'échelon unité par une simple intégration graphique.

Cette méthode est d'une application facile. Il suffit de faire varier d'une façon quelconque la variable de commande depuis zéro jusqu'à une valeur pas trop grande, puis ne pas sortir du domaine de la linéarité, et de la ramener ensuite à zéro. Un appareil enregistreur trace la courbe de variation de la variable de commande, d'autres tracent les courbes de réponse et l'on obtient ainsi en un seul essai qui ne dure que quelques minutes les courbes nécessaires aux calculs exposés ci-dessus. Les fluctuations parasites agissant sur la variable de commande n'ont aucune importance puisqu'elles transforment une variation quelconque en une autre variation également quelconque.

Nous exposerons ultérieurement les résultats obtenus par cette méthode dans l'étude d'un élément d'échangeur de températures.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les phénomènes de contact.*

Note de M. **Henri Dormont**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Nous avons montré dans une Note antérieure (¹) qu'alors que le courant émis par une cathode est donné par la formule bien connue

$$(1)\qquad I=A\mathfrak{T}T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}=BT^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}},$$

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1009.

la différence de potentiel de contact V_c entre deux corps C et C' est donnée par

$$qV_c = \varphi' - \varphi.$$

Dans ces formules, A est une constante universelle; $\mathcal{T}$ est la transparence de la barrière de potentiel plus ou moins complexe limitant le corps C; φ le travail d'extraction de ce corps *à la température* T; K la constante de Boltzmann; q la charge de l'électron; les quantités primes sont relatives au corps C'.

On sait que lorsqu'on porte expérimentalement log I/AT² en fonction de 1/T, on trouve avec une bonne approximation une droite, ce qui prouve que I est convenablement décrit par la formule

$$I = CT^2 e^{-\frac{\gamma}{kT}},$$

où C et γ sont deux constantes mesurées expérimentalement.

On sait d'autre part ([2]) que C et γ ne donnent pas nécessairement la mesure exacte de B et φ, car il est possible que ces quantités varient avec la température; leur variation est d'ailleurs faible et l'on peut poser

$$B = B_0(1 + \mu_1 T + \mu_2 T^2 + \ldots) = A\mathcal{T}_0(1 + \mu_1 T + \mu_2 T^2 + \ldots),$$
$$\varphi = \varphi_0 + \nu_1 T + \nu_2 T^2 + \ldots.$$

Il vient alors

$$I = A\mathcal{T}_0(1 + \mu_1 T + \ldots) e^{-\frac{\nu_1}{k}} e^{-\frac{\varphi_0}{kT} - \frac{\nu_2 T}{k} - \ldots},$$

ou puisque les températures auxquelles nous expérimentons sont toujours assez faibles pour rendre les termes des développements en série petits :

$$(2) \qquad I = A\mathcal{T}_0 e^{-\frac{\nu_1}{k}} e^{-\frac{\varphi_0}{kT}}(1 + \xi_1 T + \xi_2 T^2 + \ldots),$$

où les termes en ξ se calculent à partir du produit de deux développements en série.

Les résultats expérimentaux rappelés ci-dessus confirment que les termes du développement en série figurant dans (2) sont négligeables dans les conditions expérimentales et que l'on a

$$C = A\mathcal{T}_0 e^{-\frac{\nu_1}{k}}, \qquad \gamma = \varphi_0,$$

on voit que la mesure de C et de γ fournit non pas celle de $A\mathcal{T}$ et de φ, mais celle de $A\mathcal{T}_0 e^{-\frac{\nu_1}{k}}$ et de φ_0.

Cherchons l'influence de ces facteurs sur la formule donnant les tensions de contact

$$qV_c = \varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (\nu'_1 - \nu_1)T + \ldots.$$

Bornons-nous au terme en T; tous les autres en effet doivent être négligeables

([2]) D. A. Wright, *A survey of present Knowledge of Thermionic emitters*. I. E. E. 1952.

puisqu'ils figurent dans les formules permettant de calculer les coefficients ξ eux-mêmes négligeables; il vient alors :

$$qV_c = \varphi'_0 - \varphi_0 + (\nu'_1 - \nu_1)T$$

ou encore

$$qV_c = \gamma' - \gamma + kT \log \frac{\mathcal{C}'_0 c}{\mathcal{C}_0 c'},$$

$$qV_c = \gamma' - \gamma + kT \log \frac{c}{c'} - kT \log \frac{\mathcal{C}_0}{\mathcal{C}'_0}.$$

On voit que si les deux barrières ont le même coefficient de transparence, on retrouve en fonction des constantes de l'équation de Dushmann-Richardson, la formule habituelle donnant les tensions de contact (γ' et γ sont alors non pas les travaux d'extraction vrais mais les travaux d'extraction au zéro absolu, la différence n'étant d'ailleurs pas importante). Si les facteurs de transparence diffèrent, il y a lieu de tenir compte du terme correctif.

On constate que la réduction de la constante d'émission de Dushmann-Richardson à une valeur plus faible que A peut conduire à des formules différentes pour les tensions de contact suivant qu'on l'attribue à une variation avec la température du travail de sortie ou à une transparence des barrières.

Il en résulte qu'une mesure des tensions de contact permettrait peut-être, si elle était suffisamment précise de séparer ces deux effets théoriquement possibles et de mesurer la transparence des barrières complexes.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur la préparation de quelques sources solides ioniques au four à induction et au four solaire.* Note (*) de M. **Georges Couchet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les sources solides thermoioniques à base d'alumino-silicates alcalins [1], ont été utilisées récemment en microscopie ionique [2], [3], [4] et pour l'étude de l'émission secondaire par impact d'ions positifs [5]. La détermination de certaines de leurs propriétés physiques et la nécessité d'obtenir une surface émissive parfaitement plane pour leur emploi en microscopie ionique par émission nous a conduit à rechercher un mode de préparation qui permette de les obtenir sous une forme *homogène* se prêtant au polissage optique.

1. *Préparation au four à induction.* — Nous avons préparé des alumino-

---

(*) Séance du 16 mars 1953.

(1) G. Couchet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1013.

(2) G. Couchet, M. Gauzit et A. Septier, *Comptes rendus*, 235, 1951, p. 1087.

(3) M. Gauzit, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1586.

(4) G. Couchet, M. Gauzit et A. Septier, *Bull. Micr. Appl.*, 1952, p. 85-91.

(5) G. Couchet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 944.

silicates alcalins répondant à la formule brute R_2O, Al_2O_3, $2SiO_2$ (R = Li, Na ou K) en partant de matières premières aussi pures que possible (Carbonates alcalins Merck : Fer < 0,0005 % ; Alumine Baker : Fer < 0,002 % ; Silice pure en poudre Prolabo) dont la très faible teneur en fer devait permettre d'obtenir un produit dépourvu de toute coloration. Les fusions ont été réalisées au four à induction Ribaud dans des creusets d'alumine frittée contenus à l'intérieur d'un manchon de graphite. Les constituants du mélange sont passés aux tamis n° 80 et n° 250 et le mélange est réalisé, aussi intimement que possible, en prenant pour chaque constituant des quantités égales des grains de chaque grosseur. La poudre obtenue est pastillée sous forme de cylindres (diamètre : 24 mm, hauteur : 60 mm) en utilisant comme liant quelques centimètres cubes de benzine cristallisable. La granulométrie adoptée assure une bonne cohésion des cylindres (dont la densité est 1,5) qui sont utilisés pour les fusions au four à induction et au four solaire.

Une trentaine de fusions nous ont permis de préparer des sources solides sous forme mi-cristallisée, mi-amorphe. La montée en température jusqu'à 1600°C se faisait en 2 h environ; un palier de 30 mn à cette température permettait un affinage de la substance en fusion (dégagement des bulles de CO_2 formées par réaction de la silice sur le carbonate alcalin); la température était alors abaissée jusqu'à 1300° C et l'alimentation du four était coupée, ce qui conduisait à un refroidissement rapide du four. Même à la température de 1600° C la viscosité du verre obtenue est trop grande pour que l'on puisse le couler; les diverses sources solides ont donc été obtenues par refroidissement de la matière en fusion à l'intérieur du creuset.

Les sources solides au lithium se dévitrifient facilement et celles de potassium s'altèrent avec le temps. Par contre nous avons réussi une fusion de Na_2O, Al_2O_3, $2SiO_2$ (50 g environ) qui a donné un verre très homogène et parfaitement transparent. Nous avons pu faire tailler dans sa masse des sources ioniques larges sous forme de plaques rectangulaires de quelques centimètres carrés de surface et de 1 mm d'épaisseur, des cylindres de 5 mm de diamètre et de hauteurs variées à faces polies optiquement (pour l'étude de la conductibilité électrique), ainsi que des lames minces de 5 mm de diamètre à faces polies pour la microscopie ionique par émission (*fig.* 1).

L'examen du produit obtenu au microscope polarisant, avec interposition d'une lame de gypse teinte sensible, n'a montré qu'une très faible biréfringence accidentelle non mesurable. Par ailleurs la détermination de l'indice de réfraction n_D, de la dispersion moyenne $n_F - n_C$ et de la densité d pour trois échantillons taillés dans cette source solide a donné les résultats suivants :

Échantillon nos	n_D.	$n_F - n_C$.	d.
1	1,5132	0,00899	2,502
2	1,5137	0,00901	2,506
3	1,5139	0,00902	2,508

qui montrent que le produit est homogène et pourra servir à des déterminations physiques variées.

2. *Préparation au four solaire.* — L'utilisation d'un four solaire (Alger) (diamètre : 150 cm) a permis, en avril 1952, la fusion des alumino-silicates sans creuset. Les cylindres du produit à fondre sont fixés par une de leurs extrémités sur un chariot mobile de telle sorte que l'image solaire se forme

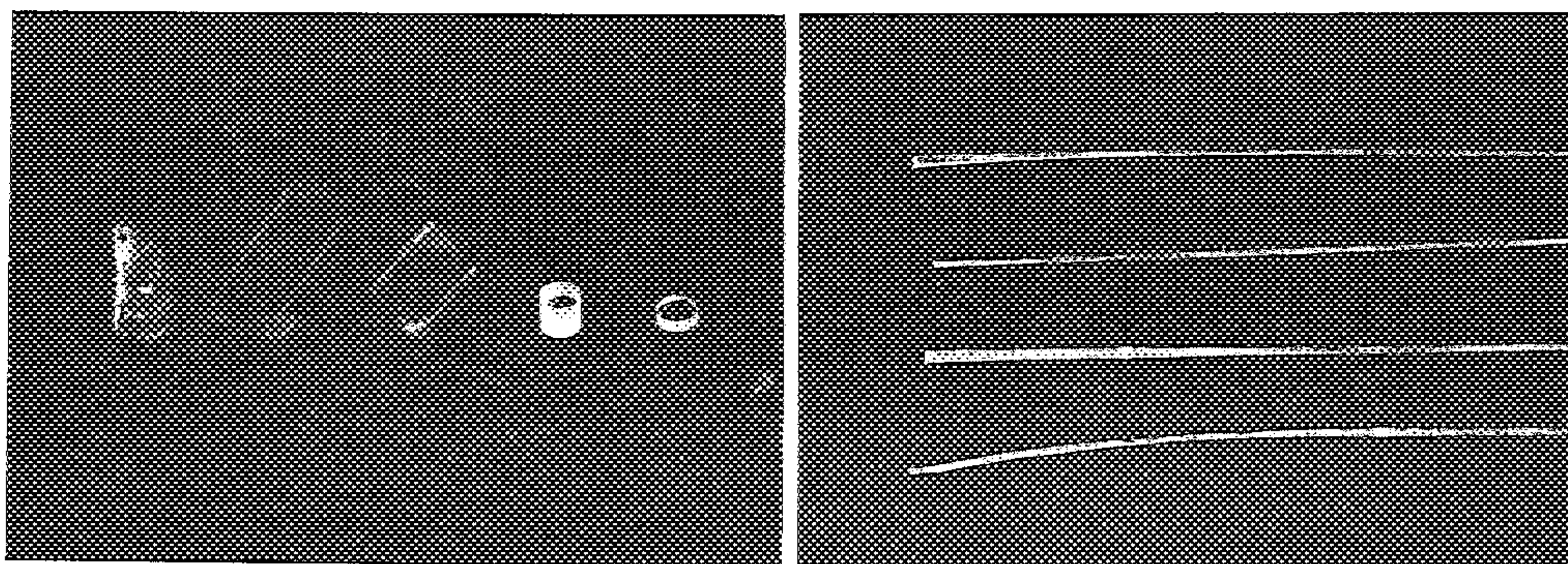


Fig. 1. Fig. 2.

sur la base opposée. La surface de l'image solaire étant plus petite que la surface de base de l'échantillon, la matière en fusion est entourée d'une enveloppe de matière non fondue formant creuset. Le réglage de la température se fait par défocalisation et par déplacement d'un occulteur cylindrique au moyen duquel on peut modifier l'ouverture du faisceau. Ce mode de préparation permet d'obtenir à coup sûr des produits fondus aussi purs que les matières premières mises en œuvre. Le verre prend la forme de gouttes qui, en se détachant de la masse non fondue, permettent la fabrication de sources solides ioniques sous la forme de *fils cylindriques* ou légèrement *coniques* (diamètre de quelques dixièmes de mm à 2 mm) (*fig.* 2) qui seront utilisés pour la réalisation de sources ioniques ponctuelles.

DÉCHARGES DANS LES GAZ. — *Décharges brèves dans un arc à mercure.* Note (*) de MM. Gaston Raoult et André Lalande, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons étudié les décharges d'un condensateur à travers un arc

(*) Séance du 16 mars 1953.

au mercure Gallois, à l'aide d'un montage très simple. Un condensateur de capacité C est chargé par l'intermédiaire d'une résistance élevée (100 000 Ω environ) à l'aide d'une source de courant continu d'une f. é. m. de 3 000 V. L'arc à mercure est placé directement aux bornes de la capacité, par des fils aussi courts que possible.

Un tel montage avait déjà été réalisé par l'un de nous ([1]) et avait permis de mettre en évidence, outre des raies bien connues du mercure (I, II, III, IV), quelques raies nouvelles non encore cataloguées, qui sont vraisemblablement du mercure III.

Ce sont les raies : 4194,7; 4 335,2; 4 346; 4 355; 4 755; 4 843,5 Å dont les longueurs d'onde, repérées par rapport au spectre du fer par interpolation, sont connues à environ 0,5 Å près.

Il est apparu, malgré la simplicité du montage, que deux types de phénomènes au moins étaient possibles, que l'on rencontre à l'état pur dans deux cas extrêmes, pour des capacités fortes et pour des capacités faibles.

a. Pour des capacités élevées (2 à 20 μF), on obtient des impulsions « isolées », la décharge se produisant au hasard toutes les secondes environ. L'oscillogramme du courant de décharge en fonction du temps présente une pique positive (30 A max.; durée, 20 μs) sous une tension élevée (1500 à 2 500 V) qui tombe en fin de décharge, pratiquement toute l'énergie de la décharge s'y trouve localisée. Puis, une longue courbe négative très large (— 40 A max.; durée, 200 μs) sous une tension pratiquement nulle; dans cette partie, il n'y a pour ainsi dire pas d'énergie mise en jeu (le rapport entre les deux est inférieur à 1/10 000).

b. Pour des capacités plus faibles (inférieures à 0,1 μF), on observe des impulsions « répétées » qui se produisent régulièrement à une fréquence qui varie avec la tension de charge et la capacité et qui a oscillé entre 20 et 100 par seconde.

L'oscillogramme du courant ne présente plus alors de partie négative, mais seulement une série de piques positives de durée de l'ordre d'une dizaine de microsecondes : la tension initiale est plus faible que dans le cas précédent et la puissance mise en jeu à chaque décharge est de l'ordre de 10 fois plus faible que précédemment.

Nous avons observé les spectres à l'aide d'un spectrographe Hilger à quartz et nous avons pris comme référence le spectre du fer. Les raies étaient pointées par interpolation entre deux raies encadrantes et la précision vérifiée pour les raies connues atteint 1 Å dans le visible pour descendre à 0,1 Å vers 3 000 Å. Ceci obtenu très facilement par agrandissement photographique.

([1]) G. Raoult, *Ann. Phys.*, 4, 1949, p. 369.

Dans le cas *a*, le spectre présente les raies d'arc étalées sur un fond continu plus ou moins intense. Quelquefois, les raies sont renversées. Dans une série, les premiers termes sont renversés, les troisième et quatrième sont absents (absorbés), les suivants apparaissent. Nous avons atteint des puissances de crête de l'ordre de 80 kW pour des tensions qui n'ont pas dépassé 2 500 V.

Dans le cas *b*, le spectre ne présente plus de fond continu, mais un grand nombre de raies du mercure I, II, III et même IV que l'on obtient avec des poses de l'ordre de quelques secondes, le plus souvent les raies d'arc sont absentes, ou très faibles. Les puissances de crête pour chaque impulsion sont de l'ordre d'une dizaine de kilowatts.

Nous avons aussi observé un phénomène, étudié par Bayet ([2]), à la même époque et indépendamment de nous, c'est une luminosité tardive. Si l'arc utilisé en impulsions éclaire une cellule photoélectrique suivie de l'amplificateur de l'oscillographe cathodique (bande passante, 5 MHz), on observe une courbe qui suit assez fidèlement la courbe d'intensité, mais qui présente, une fois la décharge terminée et le courant nul, un maximum étalé, de l'ordre d'une dizaine de fois moins intense que le maximum principal et d'une durée de l'ordre d'une dizaine de fois plus grande que celle de la décharge. Nous avons tenté quelques explications et des expériences sont en cours pour les vérifier.

RAYONS X. — *Spectres* L *d'émission et d'absorption du gadolinium* (64) *et du thulium* (69). Note (*) de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai donné les principaux résultats obtenus pour l'holmium au cours d'une étude des spectres L de diverses terres rares. On trouvera ci-dessous les résultats obtenus pour le gadolinium et le thulium dans les mêmes conditions d'expérience.

Spectres d'absorption. — Les spectres d'absorption L du gadolinium et du thulium ont été mesurés par Coster-Nishina-Werner (1923) et celui du gadolinium de plus, par J. M. Cork (1923). Les valeurs rapportées dans le tableau I montrent qu'une révision s'imposait. J'ai utilisé comme absorbants les oxydes (Gd_2O_3) et (Tm_2O_3). Les résultats obtenus figurent dans le tableau I. Les longueurs d'onde des discontinuités et des raies blanches sont à $\pm$ 0,02 u. X, celles des structures d'absorption à $\pm$ 0,3 u. X près.

([2]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2016.

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1014.

TABLEAU I.

Gadolinium.

		Mesures antérieures C. N. W.	Mesures antérieures J. M. C.	λ (u. X).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (eV) (*).
L_I	Discontinuité.	1474,0	1470,0	1475,3$_1$	617,6$_8$	24,853	–	–
	Raie blanche..	–	–	1473,7$_0$	618,3$_5$	–	0,6$_7$	9,$_0$
	Maximum	–	–	1469,$_6$	620,$_0$	–	2,$_4$	32,$_5$
	Minimum.....	–	–	1466,$_4$	621,$_4$	–	3,$_8$	51,$_5$
	Maximum	–	–	1458,$_9$	624,$_6$	–	6,$_0$	81,$_4$
	Minimum.....	–	–	1454,$_8$	626,$_3$	–	8,$_7$	118,$_1$
	Maximum	–	–	1449,$_4$	628,$_6$	–	11,$_0$	149,$_3$
	Minimum.....	–	–	1444,$_1$	631,$_0$	–	13,$_4$	181,$_9$
L_{II}	Discontinuité.	1558,7	1550	1559,9$_9$	584,1$_5$	24,169	–	–
	Raie blanche..	–	–	1558,9$_5$	584,5$_4$	–	0,3$_9$	5,$_2$
	Maximum	–	–	1555,$_5$	585,$_8$	–	1,$_7$	23,$_0$
	Minimum.....	–	–	1551,$_6$	587,$_2$	–	3,$_1$	42,$_0$
	Maximum	–	–	1547,$_6$	588,$_8$	–	4,$_7$	63,$_8$
	Minimum.....	–	–	1543,$_6$	590,$_3$	–	6,$_2$	84,$_1$
	Maximum	–	–	–	–	–	–	–
	Minimum.....	–	–	–	–	–	–	–
L_{III}	Discontinuité.	1706,2	1699	1708,1$_6$	533,4$_7$	23,097	–	–
	Raie blanche..	–	–	1707,0$_5$	533,8$_2$	–	0,3$_5$	4,$_7$
	Maximum	–	–	1703,$_3$	535,$_0$	–	1,$_6$	21,$_7$
	Minimum.....	–	–	1699,$_3$	536,$_2$	–	2,$_8$	38,$_0$
	Maximum	–	–	1694,$_9$	537,$_6$	–	4,$_2$	57,$_0$
	Minimum.....	–	–	1688,$_7$	593,$_2$	–	5,$_8$	78,$_7$
	Maximum	–	–	1685,$_6$	540,$_6$	–	7,$_2$	97,$_7$
	Minimum.....	–	–	1680,$_5$	542,$_2$	–	8,$_8$	119,$_4$
	Maximum	–	–	1674,$_5$	544,$_2$	–	10,$_8$	146,$_6$
	Minimum.....	–	–	1669,$_0$	545,$_9$	–	12,$_5$	169,$_6$

Thulium.

		Mesures antérieures.	λ (u. X).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (eV) (*).
L_I	Discontinuité.	1219,6	1222,5$_2$	745,4$_0$	27,302	–	–
	Raie blanche..	minimum	1220,8$_5$	746,$_4$	–	1	13,$_5$
	Maximum	–	1217,$_4$	748,$_5$	–	3,$_1$	42,$_0$
	Minimum.....	–	1214,$_2$	750,$_5$	–	5,$_1$	69,$_2$
	Maximum	–	1211,$_0$	752,$_4$	–	7,$_0$	95,$_0$
	Minimum.....	–	1206,$_6$	755,$_2$	–	9,$_8$	133,$_0$
	Maximum	–	1202,$_5$	757,$_7$	–	12,$_3$	166,$_9$
	Minimum.....	–	1198,$_4$	760,$_3$	–	14,$_9$	202,$_2$
L_{II}	Discontinuité.	1284,9	1286,4$_6$	708,3$_5$	26,615	–	–
	Raie blanche..	–	1285,9$_1$	708,6$_5$	–	0,$_5$	4,$_0$
	Maximum	–	1283,$_3$	710,$_0$	–	1,$_7$	23,$_0$
	Minimum.....	–	1281,$_0$	711,$_3$	–	3,$_0$	40,$_7$
	Maximum	–	1277,$_2$	713,$_4$	–	5,$_1$	69,$_2$
	Minimum.....	–	1275,$_4$	714,$_4$	–	6,$_1$	82,$_8$
	Maximum	–	1270,$_3$	717,$_3$	–	9,$_0$	122,$_1$
	Minimum.....	–	1266,$_3$	719,$_6$	–	11,$_3$	153,$_3$
L_{III}	Discontinuité.	1429,9	1430,4$_1$	637,0$_6$	25,240	–	–
	Raie blanche..	–	1429,9$_0$	637,2$_9$	–	0,2$_3$	3,$_1$
	Maximum	–	1426,$_8$	638,$_6$	–	1,$_6$	21,$_7$
	Minimum.....	–	1424,$_0$	639,$_9$	–	2,$_9$	39,$_3$
	Maximum	–	1420,$_3$	641,$_6$	–	4,$_6$	62,$_4$
	Minimum.....	–	1417,$_3$	642,$_2$	–	5,$_9$	80,$_0$
	Maximum	–	1410,$_6$	645,$_9$	–	8,$_9$	120,$_8$
	Minimum.....	–	1406,$_5$	647,$_8$	–	10,$_8$	146,$_6$
	Maximum	–	1400,$_0$	650,$_9$	–	13,$_9$	188,$_5$
	Minimum.....	–	1397,$_1$	652,$_2$	–	15,$_2$	206,$_3$

(*) Facteur de conversion pour $1\,\frac{\nu}{R} = 13,575$ eV.

Spectres d'émission. — Depuis les premières mesures sur le spectre d'émission L du gadolinium faites par Moseley, Siegbahn et Friman, Hjalmar, Coster (1922), on ne trouve pas de publications plus récentes. M[lle] Cauchois (1937) a mesuré la raie η. Le spectre d'émission L du thulium n'a été mesuré que par Coster (1923). Les valeurs qu'ils ont données, retenues par Y. Cauchois-H. Hulubei dans leurs tables de constantes figurent dans le tableau II. Il était utile de les reviser et compléter. J'ai employé les oxydes. Les temps de pose ont varié entre 2 h et 18 h à 5 mA sous 30-40 kV, suivant l'ordre et l'intensité propre de l'émission à observer. Dans le tableau II ne figurent que les raies de dipoles et de quadrupoles du gadolinium et du thulium. Les longueurs d'onde sont données à $\pm$ 0,02 u.X près. J'ai pu aussi mesurer plusieurs raies faibles et voir, en deuxième ordre, une structure fine des émissions complexes. Le manque de place oblige à réserver ces résultats pour des publications ultérieures.

TABLEAU II.

			Gadolinium.				*Thulium.*			
Transition.		Raie.	Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
L_I	M_I........	β_4	1849,3	$1850,2_2$	$492,5_1$	22,193	1541,2	$1541,5_8$	$591,1_2$	24,313
	M_{II}........	β_3	1810,9	$1811,2_0$	$503,1_3$	22,431	1502,3	$1503,2_1$	$606,2_1$	24,621
	M_{IV}.......	β_{10}	1728,1	$1727,9_3$	$527,3_7$	22,965	–	$1438,0_5$	$633,6_8$	25,173
	N_{II}........	γ_2	1531,0	$1529,9_0$	$595,6_4$	24,405	1271,2	$1271,5_9$	$716,6_3$	26,770
	N_{III}.......	γ_3	1525,9	$1526,5_0$	$596,9_6$	24,433	1265,3	$1265,2_4$	$720,2_3$	26,837
	$O_{II,III}$......	$\gamma_4\gamma'_4$	1841,8	$1480,8_5$	$615,3_6$	24,807	1226,4	$1226,9_2$	$742,7_2$	27,253
L_{II}	M_I........	η	2045,2	$2045,2_9$	$445,5_4$	21,108	1692,3	$1692,7_9$	$538,3_2$	23,202
	M_{IV}.......	β_1	1842,5	$1843,0_1$	$494,4_4$	22,236	1526,8	$1527,2_5$	$596,6_7$	24,427
	N_I.........	γ_5	1637,6	$1637,7_6$	$556,4_1$	23,588	1352,3	$1353,0_1$	$673,5_1$	25,952
	N_{IV}........	γ_1	1588,6	$1589,1_3$	$573,4_3$	23,946	1312,7	$1312,6_2$	$694,2_3$	26,348
	O_{IV}.......	γ_6	–	$1561,2_2$	$583,6_9$	24,160	–	$1287,7_5$	$707,6_4$	26,602
L_{II}	M_I........	l	2307,1	$2307,3_7$	$394,9_3$	19,873	1951,1	$1950,9_0$	$467,1_0$	21,613
	M_{IV}.......	α_2	$2052,6_2$	$2053,5_2$	$443,7_5$	21,065	1733,9	$1734,4_7$	$525,3_8$	22,921
	M_V........	α_1	2041,9	$2042,6_0$	$446,1_3$	21,122	1722,8	$1723,7_2$	$528,6_6$	22,993
	N_I.........	β_6	1803,1	$1801,7_4$	$505,7_7$	22,489	1511,5	$1513,0_8$	$602,2_6$	24,541
	N_V........	β_2	1741,9	$1741,8_6$	$523,1_5$	22,872	1460,2	$1461,0_3$	$623,7_1$	24,974
	$O_{IV,V}$......	β_5	–	$1709,5_0$	$533,0_6$	23,088	–	$1431,8_6$	$636,4_2$	25,227

(*) Ces valeurs ont été tirées des Tables de constantes de M[lle] Y. Cauchois-H. Hulubei.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement γ de $^{80}_{35}Br$ (18 mn.).* Note (*) de M[me] **Jeanne Laberrigue-Frolow**, M. **René Bernas** et M[me] **Hélène Langevin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Lors de l'étude de la désintégration β^- du $^{80}_{35}Br$, faite par l'un de nous ([1]),

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) J. Laberrigue-Frolow, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2599.

seul un rayonnement γ de l'ordre de 500 keV avait été décelé. Son intensité était telle qu'il était possible de l'identifier au rayonnement d'annihilation des β^+ émis par ${}^{80}_{35}Br$ ($\beta^+/\beta^- = 2{,}8$ %).

Les sources utilisées alors contenaient du ${}^{82}_{35}Br$ émettant huit raies γ d'énergies s'étendant de 545 à 1 450 keV.

Il était intéressant de reprendre l'étude du rayonnement γ de ${}^{80}_{35}Br$ avec une source enrichie isotopiquement, afin de voir si la présence de ${}^{82}_{35}Br$ ne masquait pas une émission de γ d'énergie différente de 500 keV, accompagnant la désintégration β^- de ${}^{80}_{35}Br$.

2 à 3 mg de ${}^{79}_{35}Br$ ont été séparés à l'aide du séparateur électromagnétique d'isotopes, réalisé par l'un de nous au Commissariat à l'Énergie atomique ([2]). L'analyse isotopique de l'échantillon, déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse a donné la composition suivante :

$${}^{79}_{35}Br = 96\ \%, \qquad {}^{81}_{35}Br = 4\ \%.$$

${}^{79}_{35}Br$, recueilli sur une électrode d'Al était précipité à l'état de bromure d'ammonium, puis irradié aux neutrons du réacteur à uranium de Chatillon. La participation du ${}^{82}_{35}Br$ en activité totale des sources ainsi obtenues était de 1 % à la fin de l'irradiation.

On utilisait, pour l'étude du rayonnement γ, un spectromètre à scintillation comprenant un cristal de NaI (Tl) d'environ 2,5 cm de diamètre et de 2,5 cm de hauteur, un photomultiplicateur 5.311, un amplificateur et un sélecteur à une bande variable construit au laboratoire de Chimie Nucléaire par MM. Allart, Corbé et Michel Langevin.

Le rayonnement γ observé a été comparé à celui d'une source de ${}^{22}_{11}Na$, d'intensité égale à 1,2 fois l'intensité de la source de Br utilisée dans les mêmes conditions.

Les résultats de l'observation sont reproduits sur la figure. La période des points a été suivie et la participation de ${}^{82}_{35}Br$ a été évaluée.

On constate l'existence d'une raie dans la région de 500 keV et d'un fond peu intense pour des énergies supérieures.

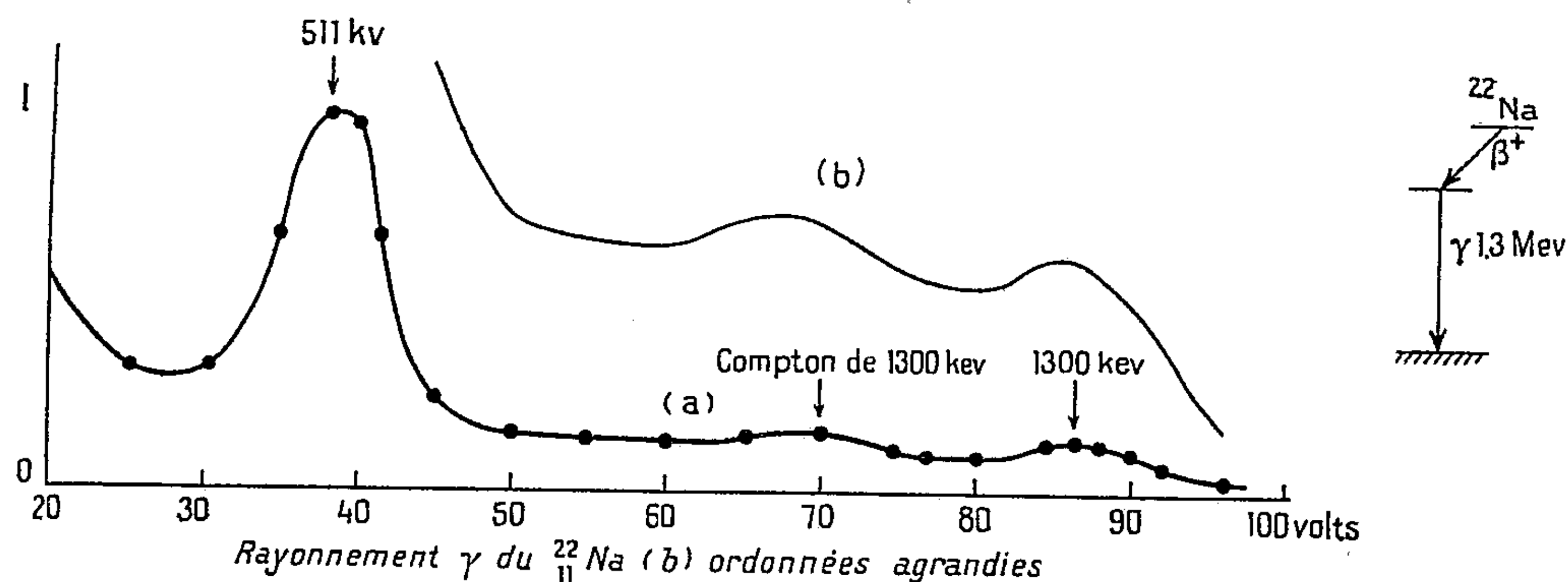
Le rapport de l'intensité de cette raie à l'intensité de la raie de 511 keV du ${}^{22}_{11}Na$, compte tenu des intensités des sources est

$$\frac{(I_{{}^{80}_{35}Br})_{511\,keV}}{(I_{{}^{22}_{11}Na})_{511\,keV}} \simeq 2.2\ \%.$$

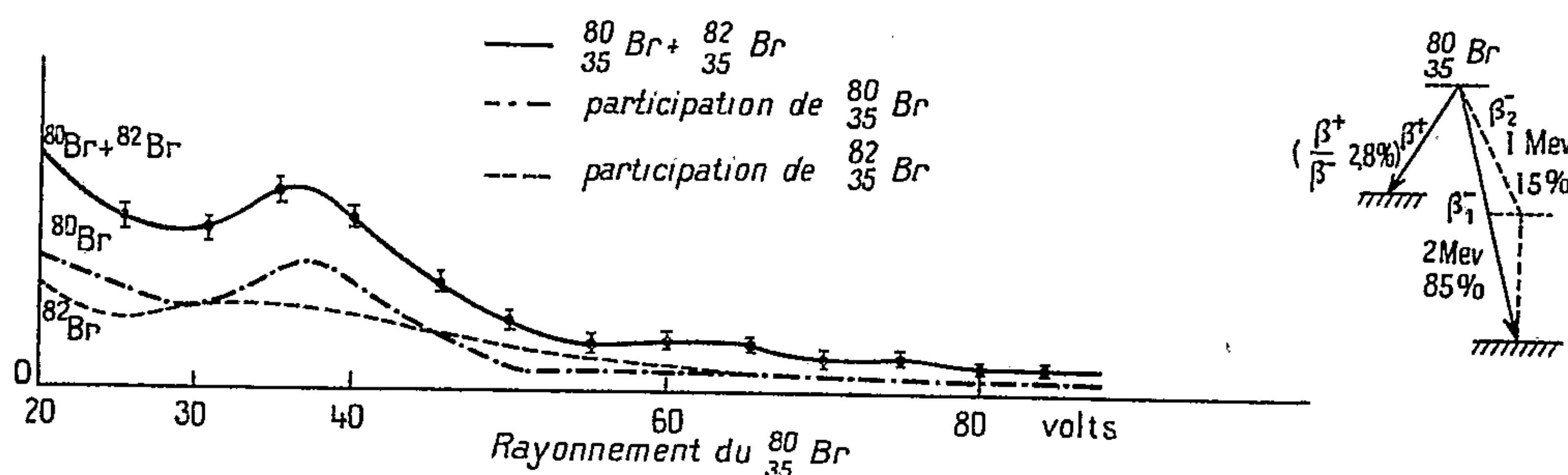
Ce rapport correspond, en ordre de grandeur, au rapport d'embranchement $\beta^+/\beta^- = 2{,}8$ % du ${}^{80}_{35}Br$ et permet d'identifier la raie observée aux γ d'annihilation.

([2]) R. Bernas, *J. Phys. Rad.*, 14, n° 1, 1953, p. 34.

D'autre part, pour le $^{22}_{11}$Na le rapport, mesuré sur la courbe, de l'ordonnée de la raie photoélectrique de 511 keV à l'ordonnée prise au niveau de la bosse Compton des γ de 1,3 MeV est égal à 7,05 et correspond à l'émission de 1 γ par β^+.



Rayonnement γ du $^{22}_{11}$Na (b) ordonnées agrandies



Rayonnement du $^{80}_{35}$Br

Dans le cas du $^{80}_{35}$Br le même rapport est au moins égal à 5,7, ce qui correspondrait à une émission d'au plus 1,25 γ énergique par β^+; c'est-à-dire à un rapport

$$\frac{N_{\gamma\ \text{énergique}}}{N_{\beta-}} \leqq 3,5\ \%.$$

L'analyse des courbes de périodes pour les différentes bandes d'énergie obtenues à l'aide d'un sélecteur à 10 canaux construit au laboratoire de Chimie nucléaire (³) conduit à une valeur identique.

Ce rapport est insuffisant pour expliquer l'embranchement de 15 % obtenu par la décomposition de Fermi du spectre β^- et indiqué précédemment (¹).

(³) M. Langevin et G. Allart, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 515.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du rayonnement de* ^{65}Zn. Note (*) de MM. **Mitsuo Sakai** et **Pierre Hubert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

L'étude de ^{65}Zn avec un spectromètre à lentille magnétique a permis d'obtenir des renseignements sur le rayonnement γ et son coefficient de conversion, sur le spectre β^+ (forme et énergie) et sur le rapport $N\gamma/N\beta^+$.

Le radioélément ^{65}Zn a déjà fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis d'établir le schéma de désintégration ([1]), ([2]), ([3]).

Toutefois, il reste un certain nombre de points sur lesquels l'accord n'est pas encore réalisé et il nous a paru intéressant de reprendre cette étude avec une source à forte activité spécifique, provenant du synchrocyclotron Philips d'Amsterdam. La séparation chimique par chromatographie sur papier a été effectuée au laboratoire Curie (Institut du Radium). Nous devons aux professeurs Bakker et Aten Jr d'Amsterdam de nous avoir procuré le ^{65}Zn.

Les mesures ont été effectuées au moyen du spectromètre à lentille magnétique du laboratoire de synthèse atomique ([4]), muni d'un diaphragme hélicoïdal permettant de séparer les négatons des positons.

1. Étude du rayonnement γ. — Nous avons recherché les raies photoélectriques produites dans un radiateur d'or de 30 mg/cm^2 par le rayonnement γ d'une source de 500 μC enfermée dans une ampoule de verre. Il est facile ainsi de mesurer les pics produits par le rayonnement γ principal (1,11 MeV) et par le rayonnement d'annihilation (0,511 MeV).

Nous avons étudié très attentivement la région correspondant à $150 < W_\gamma < 225$ keV sans pouvoir déceler le rayonnement peu intense signalé par plusieurs auteurs. Il est possible d'assigner à l'intensité d'un tel rayonnement une limite supérieure telle que

$$\frac{I_\gamma}{I_{1,11\,\mathrm{MeV}}} < 3.10^{-4}.$$

2. Mesure du coefficient de conversion interne. — Nous avons utilisé une source de 45 μC contenant environ 15 μg de matière répartie sur 0,5 cm^2. Le principe de la mesure consiste à comparer la surface S_{Zn} de la raie de conversion du γ de 1,11 MeV avec la surface S_{Co} de la raie de conversion du γ de 1,33 MeV observée avec une source de ^{60}Co. On compare ensuite l'activité des

(*) Séance du 9 mars 1953.

([1]) J. K. Major, *Thèse*, Paris, 1951 et *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 947.

([2]) G. M. Griffiths, *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 852.

([3]) T. Yuasa, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 366.

([4]) P. Hubert, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 763.

deux sources N_{Zn}/N_{Co} à l'aide d'un compteur à rayons γ entouré de 0,5 mm de plomb, en tenant compte de la présence du rayonnement d'annihilation (dans le cas de ^{65}Zn et de la variation d'efficacité du compteur en fonction de l'énergie.

Le coefficient de conversion interne recherché est donné par l'expression

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Co} \frac{S_{Zn}}{S_{Co}} \cdot \frac{N_{Co}}{N_{Zn}}.$$

La valeur de α_{Co} est connue avec une bonne précision ([5]), ([6]) (les valeurs expérimentales étant d'accord avec la théorie) nous avons pris $\alpha_{Co} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ pour le γ de 1,33 MeV.

Le résultat des mesures donne α_{Zn} total $= 1,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$, alors que la théorie prévoit $\alpha_K = 1,84 \cdot 10^{-4}$ et $\alpha_K = 1,74 \cdot 10^{-4}$ dans le cas d'un quadrupôle électrique et d'un dipôle magnétique respectivement.

Remarquons que, d'après les ordres de grandeur prévus par la théorie, il est possible que l'émission des électrons de conversion se produise avant le réarrangement des couches électroniques nécessité par la capture K. Il en résulterait une diminution du coefficient α_K. Cette diminution ne semble pas se manifester notablement, d'après la valeur trouvée pour α total, toutefois, il serait plus facile de la mettre en évidence s'il était possible de séparer les raies correspondant aux niveaux K et L, ce qui est malheureusement en-dehors des possibilités du spectromètre employé.

3. Étude du spectre β^+. — Nous avons utilisé trois sources dont les intensités étaient dans le rapport 12/3/1. La plus intense contenait environ 15 μg de matière répartis sur 0,5 cm² et déposés sur un support de 30 μg/cm². La répartition était loin d'être uniforme, si bien que l'épaisseur vraie était environ 10 fois supérieure à l'épaisseur moyenne.

Les résultats obtenus montrent un excès d'électrons mous par rapport à la forme permise, mais cet excès diminue avec l'épaisseur de la source, ce qui permet d'affirmer que la forme réelle est voisine de la forme permise.

Dans les trois cas, la limite supérieure observée est la même :

$$E_{max} = 327 \pm 3 \text{ keV}.$$

4. Rapport N_γ/N_{β^+}. — Ce rapport a été mesuré par trois méthodes différentes :

a. Comparaison du rayonnement d'annihilation et du γ de 1,11 MeV. — Nous avons repris l'expérience du paragraphe 1 en mettant la source en sandwich entre deux feuilles de plomb de 1/10 de millimétre d'épaisseur pour arrêter tous les positons. Une couche d'aluminium arrête les photoélectrons produits dans le plomb et un radiateur d'or de 30 mg/cm² permet d'observer les raies photoélectriques produites par les rayonnements que l'on veut comparer.

([5]) Chang Yun Fan, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 252.

([6]) M. A. Waggoner, M. L. Moon et A. Roberts, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 420.

Pour tenir compte de la variation d'efficacité du dispositif avec l'énergie, la comparaison a été effectuée avec une source de ^{22}Na ayant la même géométrie en utilisant la formule

$$\left(\frac{N_\gamma}{N_{\beta^+}}\right)_{Zn} = \frac{S_{Na}}{S_{Zn}} \frac{\tau_{Na}}{\tau_{Zn}} \frac{H_{Na}}{H_{Zn}} \left(\frac{N_\gamma}{N_{\beta^+}}\right)_{Na},$$

avec

S_{Zn}, surface de la raie de 1,11 MeV pour Zn;
S_{Na}, surface de la raie de 1,28 MeV pour Na;
τ_{Na}/τ_{Zn}, rapport des sections efficaces photoélectriques à 1,28 et 1,11 MeV;
H_{Na}/H_{Zn}, rapport des hauteurs observées pour la raie d'annihilation avec Na et avec Zn;
$(N\gamma/N\beta^+)_{Na} = 1,05 \pm 0,05$.

On trouve alors

$$\left(\frac{N\gamma}{N\beta^+}\right)_{Zn} = 29 \pm 5.$$

b. Comparaison des surfaces du spectre β^+ *et de la raie de conversion.* — On trouve $(N\gamma/N\beta^+)_{Zn} = 24 \pm 4$ en prenant $\alpha = 1,8 \pm 0,2.10^{-4}$.

c. Rapport des surfaces des raies Auger et du spectre β^+. — On trouve $(N\gamma/N\beta^+)_{Zn} = 26$ avec une précision mauvaise et difficile à estimer.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Calibration des chambres d'ionisation à bore indiquant la puissance de la pile, par une mesure de réactivité.* Note (*) de M. **Victor Raievski**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

On mesure le facteur de multiplication d'une pile sous-critique. Connaissant la masse d'uranium contenue dans le milieu, on en déduit le nombre de fissions produites par unité de temps, donc la puissance. On peut alors calibrer un détecteur de neutrons servant à indiquer la puissance.

Mesure du facteur de multiplication. — La pile étant rendue critique par l'enfoncement des plaques de réglage B et C par exemple, ou par variation du niveau d'eau dans le cas d'une pile à eau lourde, on enfonce la plaque A. Il s'agit de connaître la valeur du facteur de multiplication k ainsi réalisé.

On déplace alors les plaques B et C où on fait varier le niveau d'eau, de façon à rendre de nouveau la pile critique.

On relève la plaque A et on mesure le temps de montée. On en déduit la valeur de k par la relation de Nordheim [1].

(*) Séance du 9 février 1953.

[1] *The Science and Engineering of Nuclear Power* (*Addison-Wesley Press Inc.*, 1, 1947.)

Puissance en régime souscritique. — On sait ([2]) que dans 1 g d'uranium il se produit 24,8 fissions spontanées par heure. On en déduit que dans une tonne d'uranium naturel, la puissance thermique dégagée par les fissions spontanées est de 0,2 μW.

Quand ([3]) le facteur de multiplication effectif k est inférieur à 1, le nombre de fissions produit dans le milieu multiplicateur est égal au nombre de fissions spontanées multiplié par le facteur $[1/(1-k)][(\bar{\varphi}_0 . \bar{\varphi}_0)/\overline{\varphi_0^2}]$.

φ_0 est la fonction correspondant à la répartition fondamentale des neutrons dans le milieu multiplicateur.

$\bar{\varphi}_0$ est la valeur moyenne de cette fonction prise dans le milieu multiplicateur et $\overline{\varphi_0^2}$ la valeur moyenne de son carré.

Dans un milieu multiplicateur contenant une masse M d'uranium naturel, la puissance P est alors

$$P = \frac{0{,}2\,M}{1-k}\,\frac{\bar{\varphi}_0 . \bar{\varphi}_0}{\overline{\varphi_0^2}}.$$

Soit C le taux de comptage à cette puissance, d'un détecteur sensible placé en un point de la pile. On a établi ainsi le rapport entre la puissance et le taux de comptage.

Calibrage des chambres d'ionisation. — En général, les chambres d'ionisation servant à indiquer la puissance ne donnent pas de courant décelable pour la puissance P ainsi mesurée. On fait alors des étalonnages intermédiaires en utilisant deux détecteurs sensibles dont l'un sert de moniteur.

Précision de la mesure. — L'énergie produite par les fissions spontanées dans l'uranium est connue à 7 % près. L'erreur sur la valeur de k mesurée par la méthode cinétique est de 12 %, l'erreur sur le facteur $(\bar{\varphi}_0 . \bar{\varphi}_0)/\overline{\varphi_0^2}$ n'excède pas 6 %.

L'imprécision sur la calibration obtenue est alors estimée à 15 %.

Il est nécessaire que la valeur du facteur de multiplication soit assez voisine de l'unité, afin que la répartition des neutrons soit proche de la répartition fondamentale.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la mise en évidence de l'état excité de* ^{5}He *dans la réaction* ^{7}Li (d, α) ^{5}He. Note de MM. **Pierre Cüer** et **Jean-Jacques Jung**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

La réaction a été étudiée en très bonne géométrie par la méthode photographique avec plusieurs dispositifs expérimentaux adaptés au générateur de Strasbourg. $Ed = 0{,}98$ MeV. La masse de $^5\mathrm{He} = {}^4\mathrm{He} + n_0^1 + 0{,}9 \pm 0{,}1$ MeV est en accord avec d'autres réactions. Sa largeur est $\sim 0{,}3 \pm 0{,}1$ MeV. On a trouvé l'état excité à $\sim 2{,}5 \pm 0{,}2$ MeV avec une largeur de $\sim 1{,}5 \pm 0{,}3$ MeV. On ne pourrait détecter des états plus excités dans cette réaction par cette méthode.

([2]) D. J. Littler, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, p. 203.

([3]) B. Jacrot, F. Netter et V. Raievski, *J. Phys. Rad.*, (à paraître).

L'existence de ^{5}He est établie par un certain nombre de réactions dont ^{3}H(t, n) ^{5}He et ^{4}He(n, n) ^{4}He indiquent un état excité ([1]) large à 2,6 MeV. La réaction ^{7}Li(d, α) ^{5}He a été trouvée par Williams, Shepherd Haxby ([2]) à Ed = 0,2 MeV et confirmée par Lattès, Fowler et Cüer ([3]) à Ed = 0,9 MeV. Buechner et Crs ([4]) à Ed = 1,51 MeV et 90° n'ont pas trouvé de groupe α défini. Le groupe α est situé à l'extrémité d'un continuum α complexe issu de ^{7}Li(d, p) ^{8*}Li $\to \beta \to$ ^{8*}Be $\to 2\alpha$, ^{7}Li(d, α) ^{5}He(α, n) et surtout ^{7}Li$(d, n)^{*8}$Be(α, α).

L'identification de l'état excité pose des problèmes expérimentaux difficiles en raison de l'importance des continuums, de la proximité des α de l'état fondamental et de la largeur inusitée du niveau excité. On pouvait cependant espérer le détecter si son importance était de l'ordre de grandeur de l'état fondamental. Pour ceci, nous avons choisi une énergie incidente de 0,98 MeV à laquelle l'état fondamental existe certainement et où le rendement de la réaction est satisfaisant même en très bonne géométrie. Un certain nombre d'expériences à été effectué avec trois dispositifs présentant des qualités diverses de discrimination ([5]). Le faisceau atomique de deutons est isolé magnétiquement et diaphragmé à 3 mm. Dans un premier dispositif, la cible est formée par de l'oxyde de lithium en couche mince ($<$0,5 μ) déposé sur 0,5 μ d'Al. Après canalisation par fentes à 90°, les particules sont triées par un deuxième champ magnétique de $\sim$4 000 gauss qui élimine les deutons réfléchis et étale les particules sur un éventail de 30°. Les α sont recueillies sur des émulsions E_1 de 50 μ sous incidence rasante à 7°. Dans un second dispositif sans deuxième champ, une cible identique est placée à 75° du faisceau incident et des émulsions enregistrent en bonne géométrie à 30°, 60° et 150° ($\pm$ 1°) avec une fenêtre de 10 μ d'Al à 30° pour éliminer les deutons. Enfin, une cible de 30 μg/cm² de ^{7}Li pur sur 10 μ d'Au ([6]) est placée à 30° du faisceau et les angles de 60° et 150° sont munis de fenêtres de 10 μ d'Al.

Les plaques ont été dépouillées par deux mesureurs. Le nombre de traces mesuré par plaque varie de 4 000 à 7 000. A part les réactions cherchées les deux premiers dispositifs ont permis d'enregistrer ^{6}Li$(d, \alpha)\,\alpha$ dont les α ont permis d'effectuer exactement l'étalonnage des fenêtres et de mesurer la largeur de « straggling » due à l'émulsion. Les valeurs à 90° (70,8$\pm$0,5 μ à Eα = 11,43 MeV) sont en bon accord avec celles de L, F, C ([3]). A 30° on

([1]) Leland et Agnew, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 559; Adair, *Phys. Rev.*, 86, 1952, p. 155; Huber et Baldinger, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 435.

([2]) *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 390.

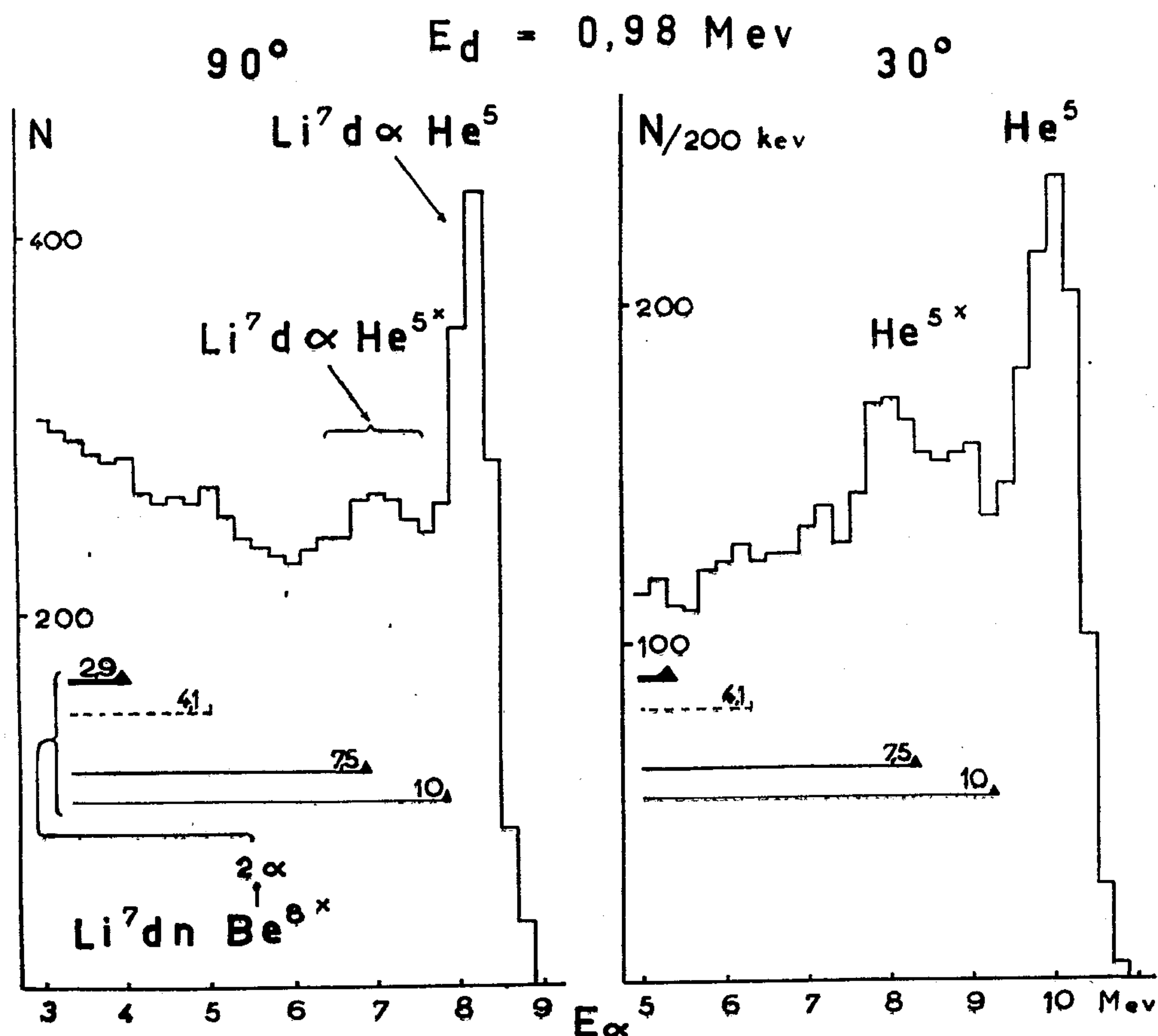
([3]) *Proc. Phys. Soc.*, 59 A, 1947, p. 883.

([4]) Strait, Van Patter, Sperduto et Buechner, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 747.

([5]) Ces dispositifs de grande précision ont été réalisés dans notre Laboratoire par M. Liess.

([6]) Cette cible a été fournie par les Docteurs W. D. Allen et R. H. V. M. Dawton de Harwell.

trouve 95,4 ± 0,8 μ pour Eα = 13,68 MeV. Tous les histogrammes indiquent nettement ^{7}Li(d, n) ^{8}He dont le Q est trouvé égal à ∼ 14,2 ± 0,1. Sa largeur de 0,3 ± 0,1 MeV est un peu supérieure à celle de Williams. Dans ces histogrammes, on trouve un pic α étalé correspondant toujours à un même état



excité à ∼ 2,5 ± 0,2 MeV. Le cas le plus favorable est celui de 90° dans la première exposition (sans fenêtre, support de cible mince et champ magnétique). Deux exemples d'extrémités de spectres α convertis en énergies sont indiqués dans la figure. L'angle de 90° a été enregistré avec le premier dispositif et celui de 30° avec le second. On a indiqué les continuums α dus aux états de ^{8}Be dont l'importance décroît en fonction de l'énergie. La largeur du groupe excité est difficile à préciser en raison de la superposition des continuums et de la proximité du groupe fondamental. Elle est de l'ordre de 1,5 ± 0,3 MeV, ce qui suppose une vie moyenne de l'ordre de 10^{-22} s. Cette valeur doit représenter à la fois l'ordre de grandeur de la limite expérimentale de détection et de la notion de niveau. Si d'autres niveaux plus excités de ^{5}He existent avec une probabilité sans doute inférieure ils ne peuvent être détectés dans cette étude.

RADIOACTIVITÉ. — *Mise en évidence de la radioactivité naturelle du rhénium par la méthode des émulsions nucléaires.* Note de MM. **Bernard Gauthé** et **Jacques M. Blum**, présentée par M. Louis de Broglie.

La radioactivité β de l'isotope naturel 187 du rhénium, dont Naldrett et Libby [1] avaient indiqué la période et l'énergie maxima ($T = 3.10^{12}$ années, $E_{max} = 43$ keV) n'a pas fait, à notre connaissance, l'objet de travaux ultérieurs. L'intensité de son rayonnement est extrêmement faible et son énergie maximum très basse, ce qui semble exclure les méthodes habituelles de spectrométrie magnétique. C'est pourquoi nous avons essayé de déceler cette radioactivité en utilisant des émulsions nucléaires Ilford G5 sensibles aux électrons, pour lesquelles nous avions précédemment précisé et étendu la courbe Parcours-Énergie jusqu'à des énergies de 8 keV [2]. La principale difficulté était d'introduire le rhénium sous une forme qui ne diminuât pas trop la sensibilité de l'émulsion, sans gêner non plus les processus du développement. Cet élément est très actif chimiquement (réducteur) et de nombreuses tentatives ne nous avaient donné que des résultats négatifs : l'un de nous (J. M. Blum) a d'abord essayé les perrhénates d'argent et d'ammonium, puis ensemble nous avons utilisé successivement les perrhénates de sodium, de tétraphénylarsonium, de nitron, dans les solvants les plus divers, sous des concentrations et des pH différents; il fallait trouver un composé à la fois suffisamment soluble et suffisamment stable. Nous avons finalement utilisé le perrhénate de bleu de méthylène, préparé suivant les indications de Mlle S. Tribalat et dont la coloration nous permettait de reconnaître immédiatement la zone imprégnée; une goutte de solution acétonique était disposée à la surface de l'émulsion, aussitôt après le coulage.

Nous avons entrepris parallèlement d'autres essais en suivant une technique différente : des tubes capillaires de pyrex, obtenus par étirage à chaud et remplis avec une solution de perrhénate de sodium, étaient noyés dans l'émulsion au moment du coulage [3].

L'ensemble des mesures a été effectué par l'un de nous (B. Gauthé). L'histogramme obtenu avec 500 traces dans la zone imprégnée est représenté figure 1; le fait essentiel est la présence d'un maximum pour un parcours mesuré de 1,5 μ; le parcours réel équivalent, obtenu par multiplication par le facteur habituel de 1,47 [4] est de 2,2 μ et correspond à

(1) *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 487.

(2) J. M. Blum, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 918; *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 860; B. Gauthé et J. M. Blum, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2189.

(3) A. Bonetti et G. P. S. Occhialini, *Il. nuo. Cimento*, 8, 1951, p. 725.

(4) J. Teillac, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 396; S. T. Tsien, C. Marty et B. Dreyfus, *J. de Phys. et Radium*, 8, 1947, p. 269.

une énergie de 11 keV; le pouvoir de résolution de l'émulsion est toutefois trop faible pour savoir s'il s'agit là du maximum du spectre continu ou d'une raie de conversion (ou Auger) intense. Les traces de longueurs supérieures à 3 μ sont trop peu nombreuses pour pouvoir être bien séparées du fond continu des traces parasites.

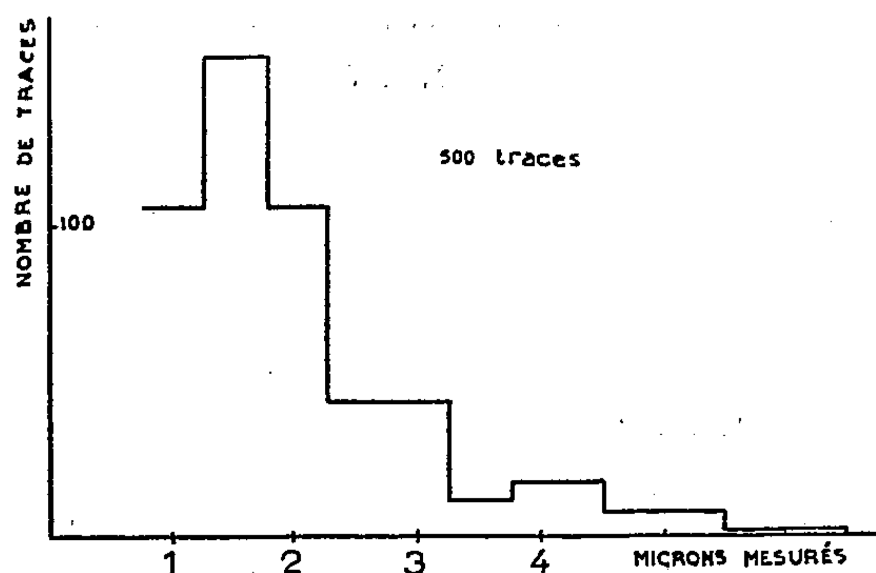


Fig. 1.

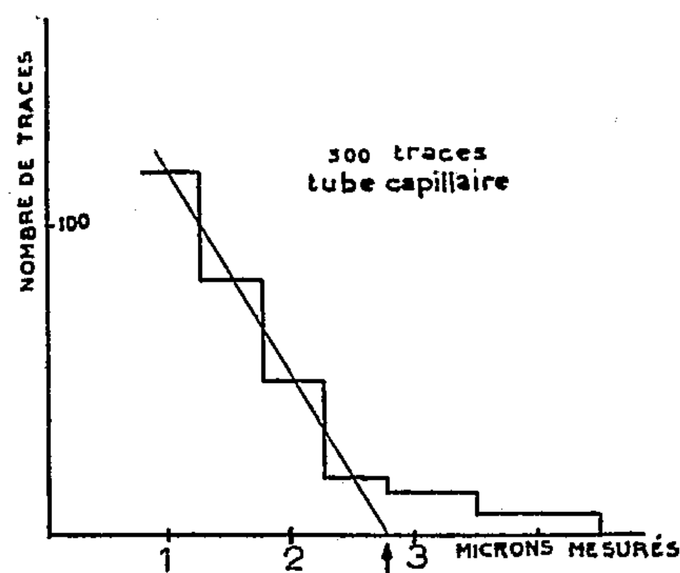


Fig. 2.

Par ailleurs, 300 traces issues d'un tube capillaire ont été mesurées et l'histogramme obtenu montre une décroissance continue (*fig.* 2); l'absorption et le « scattering » des électrons dans les parois (environ 6 μ d'épaisseur, ce qui correspond à environ 3,5 μ dans l'émulsion d'après le rapport des densités) introduit une déformation importante dans tout le spectre, dont seule la limite supérieure peut être évaluée ici.

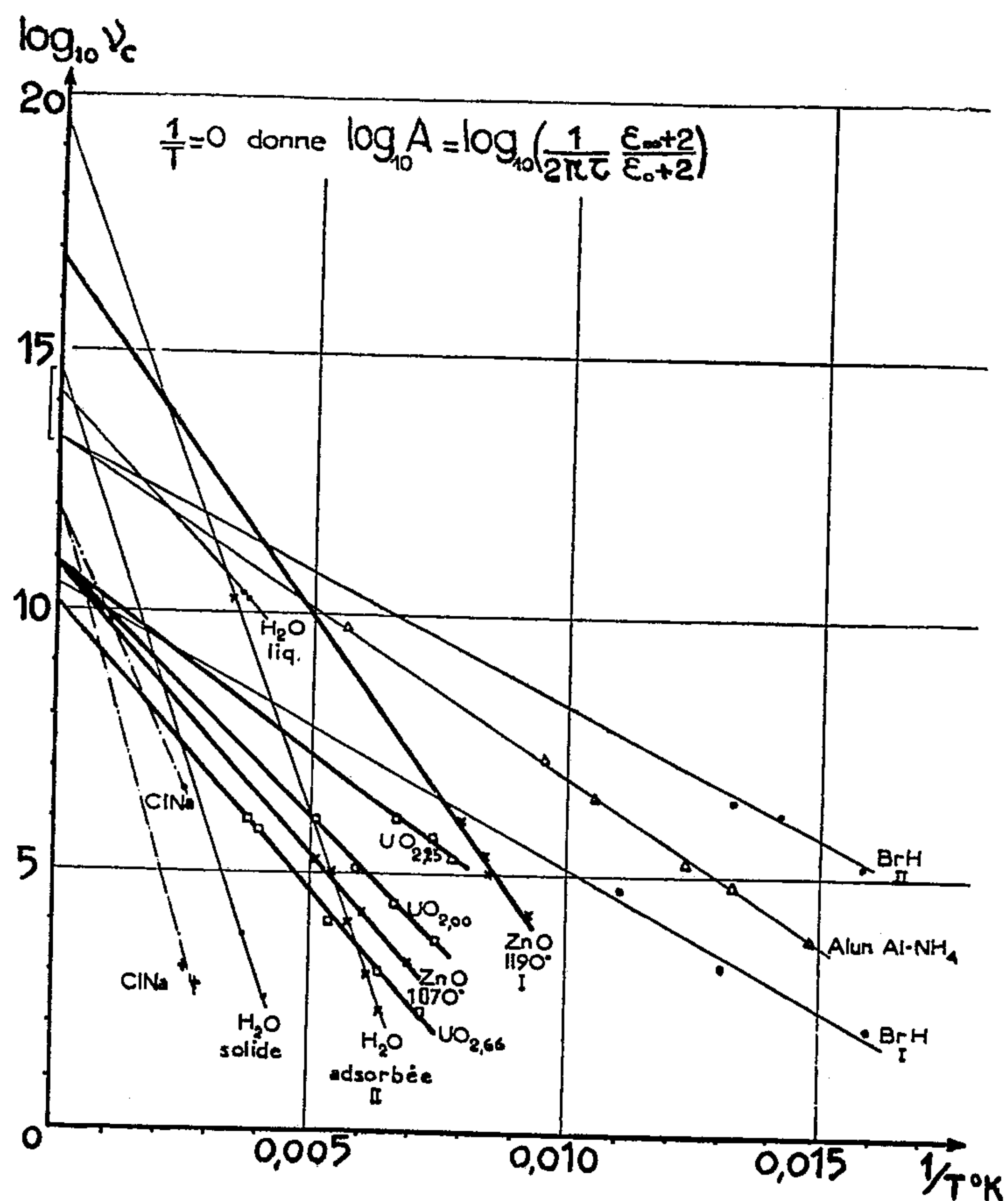
Pour éliminer l'influence des traces parasites, nous prenons un parcours mesuré extrapolé de 2,75 μ, qui correspond à un parcours réel d'environ 4 μ. En ajoutant l'épaisseur équivalente des parois du capillaire (3,5 μ), nous obtenons finalement un parcours de 7,5 μ; cette valeur ne représente toutefois qu'une limite inférieure puisque nous avons négligé l'influence du « scattering » dans les parois du capillaire; elle correspond à une énergie de 34 keV et l'accord avec les résultats précédents de Naldrett et Libby peut être considéré comme satisfaisant.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Défauts de réseau des solides et spectre hertzien : nécessité de distinguer absorption Debye* ionique *et absorption Debye* électronique. Note de Mme **Marie Freymann** et M. **René Freymann**, présentée par M. Jean Cabannes.

I. Dans de précédentes publications [1], nous avons souligné cette hypothèse : *l'absorption Debye des solides dans le spectre hertzien résulte de dipôles*

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1125; *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1970; *J. Phys.*, 13, 1952, p. 589 et mars 1953.

dont l'existence est liée, en général, à la présence de défauts du réseau cristallin plutôt qu'à l'orientation de molécules, comme on l'admettait auparavant). Nous avons pu étendre ainsi aux semi-conducteurs les données de Breckenridge (²) relatives aux cristaux ioniques; toutefois, cette extension se heurtait jusqu'ici à une grave difficulté : la formule (1), ne permet de rendre compte, pour un solide déterminé, que d'*une seule* région d'absorption; en outre, elle exige que ν_0 soit *compris entre* 10^{10} *et* 10^{14} (soit approximativement A entre 10^9 et 10^{13}).



Or, comme le montre la figure, l'expérience apporte, en contradiction avec ce qui précède : 1° l'observation fréquente, pour un même solide, d'au moins *deux régions* d'absorption; 2° l'existence de valeurs de A, allant, dans certains cas, *jusqu'à* 10^{20} (sur la figure, les valeurs de Log_{10} A correspondent à $\text{Log}_{10}\,\nu_c$ pour $1/T = 0$).

(²) *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 959 et 18, 1950, p. 913. *Imperfections in nearly perfect crystals*, Wiley and sons, p. 219.

II. Nous proposerons donc, conformément à des remarques de Néel et de Frohlich ([3]), l'interprétation suivante : il existe deux types d'absorption Debye des solides, l'*une ionique, l'autre électronique* (qui peuvent d'ailleurs coexister). *L'absorption Debye* ionique (*superposée à l'absorption par conductibilité ionique*) a pour type le cas de NaCl : c'est la vibration, de fréquence $\nu_0 = 1/\tau_0$, des ions du réseau cristallin, qui amène le passage d'un ion dans une lacune voisine ([2]). On a ici :

$$(1) \qquad \nu_c = \left[\frac{1}{2\pi\tau_0}\,\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right] e^{-\frac{U}{kT}} = \left[\frac{\nu_0}{2\pi}\,\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right] e^{-\frac{U}{kT}} = A\, e^{-\frac{U}{kT}}.$$

L'absorption Debye électronique (*superposée à l'absorption par conductibilité électronique et par conductibilité ionique*) a pour type les phénomènes que nous avons observés pour les oxydes de zinc, d'uranium, de fer, etc., ([1]) ([3]). Nous proposerons, en première approximation, la conception suivante : On sait que la conductivité par électrons— et trous+ des semi-conducteurs est donnée par $\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p)$ et que les mobilités μ_n et μ_p sont liées au « temps libre moyen » par $\tau_n = (m\mu_n/e)$ et $\tau_p = (m\mu_p/e)$. Ceci rappelé, nous proposons *cette hypothèse : Le « temps libre moyen » τ_n (ou τ_p) correspond au temps de relaxation de Debye*. Par suite, (en supposant qu'il s'agit seulement, par exemple, d'électrons —), on a :

$$(2) \qquad \nu_r = \left[\frac{1}{2\pi\tau_n}\,\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right] e^{-\frac{U}{kT}} = \left[\frac{1}{2\pi\left(\frac{m}{e}\mu_n\right)}\,\frac{\varepsilon_\infty + 2}{\varepsilon_0 + 2}\right] e^{-\frac{U}{kT}} = A_n\, e^{-\frac{U}{kT}}.$$

III. D'une façon générale, on aura

$$(3) \qquad \varepsilon'' = \frac{4\pi \times 9 \times 10^{11}}{\omega}(\Sigma\sigma_0)\, e^{-\frac{E}{kT}} + \sum \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau\, e^{\frac{U}{kT}}}{1 + \omega^2\tau^2\, e^{\frac{2U}{kT}}}.$$

le signe Σ se rapportant aux phénomènes ioniques et électroniques, τ prenant les valeurs $1/\nu_0$ ou $m\mu_n/e$ ou $m\mu_p/e$.

IV. Afin de contrôler les hypothèses émises, on peut comparer les mobilités calculées par $\mathrm{Log}\,\nu_c - 1/T$ aux mobilités mesurées. Le résultat de cette confrontation, sans constituer une preuve formelle, est néanmoins favorable si l'on tient compte des très grandes variations de μ avec l'origine de l'échantillon et la nature du traitement subi par lui. Nous obtenons : ZnO 3.10^{-3} à 3.10^{2} contre 0,6 à 40 (Fritsch); UO_2 1 000 contre 10 à 40 (Hartmann); eau (glace) 0,01 contre 0,1 (déduit de Murphy; nous reviendrons sur la nécessité de relier la notion de défaut de réseau à celle d'orientation des molécules, pour l'eau; signalons cependant dès maintenant les *valeurs voisines de* A

([3]) Changements de phase (*Colloque*, juin 1952, Paris, p. 283).

pour eau liquide et eau glace). Pour NaCl, ionique, on remarquera la jonction pour $1/T = O$, des données de Breckenridge et celles de Kondo et Suita.

En résumé, si une théorie plus développée modifiera peut-être certains points (variations de μ_n avec T; formule d'Eyring, etc.), il nous semble désormais indispensable : 1° *de déterminer expérimentalement à la fois* U *et* A (*ainsi que l'intensité des maxima d'absorption*); 2° *de distinguer les absorptions Debye ionique et électronique résultant des défauts de réseau.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions superficielles et rayons covalents.*
Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons montré qu'à une température donnée, les tensions superficielles des monohalogénures normaux $C_nH_{2n+1}X$ à même nombre d'atomes de carbone étaient proportionnelles aux rayons covalents de Pauling des atomes d'halogènes X, c'est-à-dire à leurs rayons de Van der Waals qui, sensiblement, n'en diffèrent que par une constante (0,8 Å)

$$\gamma_{C_nH_{2n+1}} = K + \alpha r_x,$$

où α, variable avec le nombre n d'atomes de carbone, est de la forme $\alpha = \alpha_0 e^{-kn}$.

Nous avons pensé à remplacer le support C_nH_{2n+1}— de l'halogène par des supports de natures différentes (C_6H_5— ; $C_6H_4\langle^{CH_3}$; métalloïdes A dont les tensions superficielles des composés AX_m ont pu être mesurées avec une précision satisfaisante).

1. *Composés* C_6H_5X (fluoro, chloro, bromo, iodobenzène). — Les valeurs des tensions superficielles que nous avons utilisées ont été prises dans *International Critical Tables;* elles sont les valeurs moyennes des tensions superficielles déterminées, à l'air, par plusieurs méthodes (capillarité, pression de la bulle, poids des gouttes, etc.). Ces données sont exactes à 0,2 dyne/cm près pour le chlorobenzène, à 0,5 dyne/cm pour le bromobenzène, à 0,3-0,5 dyne/cm pour l'iodobenzène. En outre, nous avons porté, sur le graphique I, les valeurs des tensions données par différents auteurs (Allen et Sugden, Yonezo Morino, Roland et Lek).

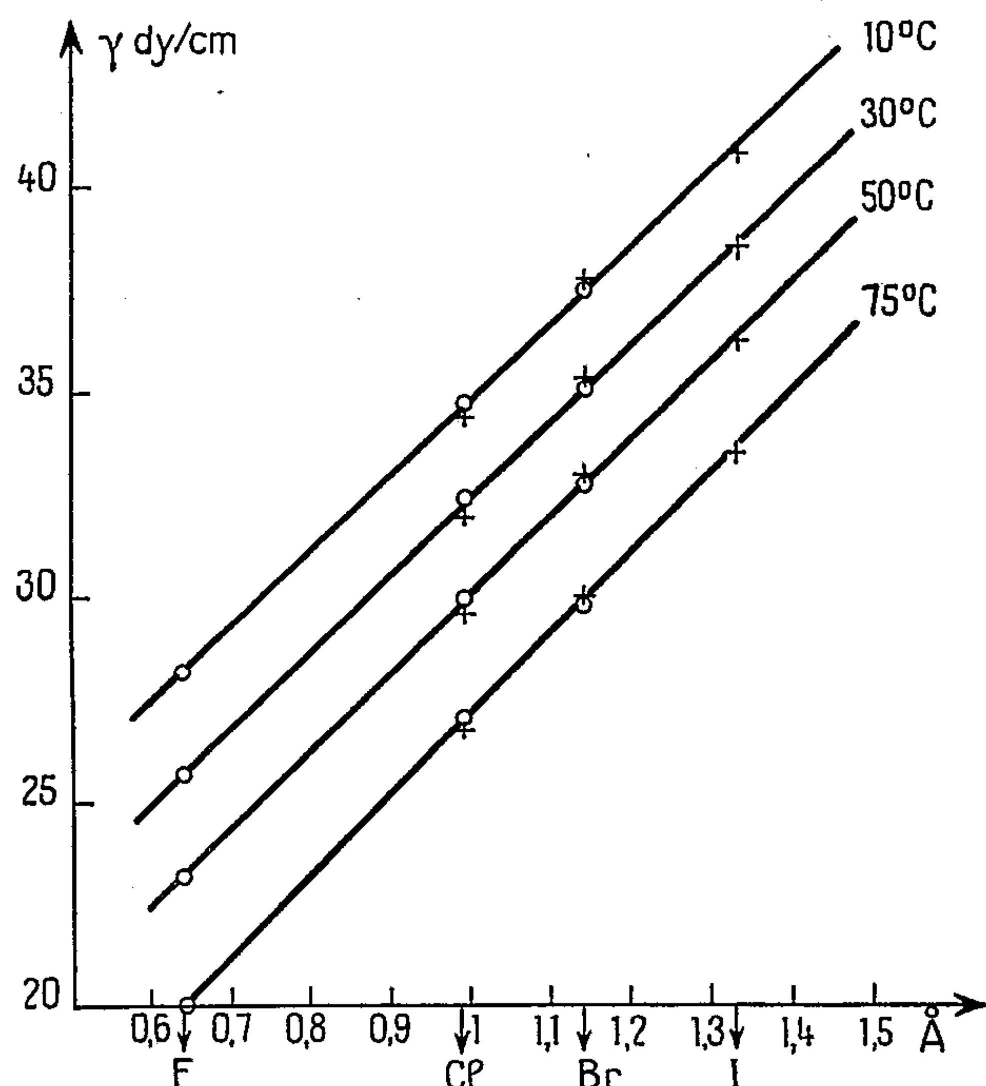
L'examen du graphique précédent permet de constater, qu'à chaque température, les tensions des composés C_6H_5X sont proportionnelles aux rayons covalents des atomes d'halogènes.

2. *Composés* $C_6H_4\langle^{CH_3}_{X}$ (para). — Dans un intervalle de température qui

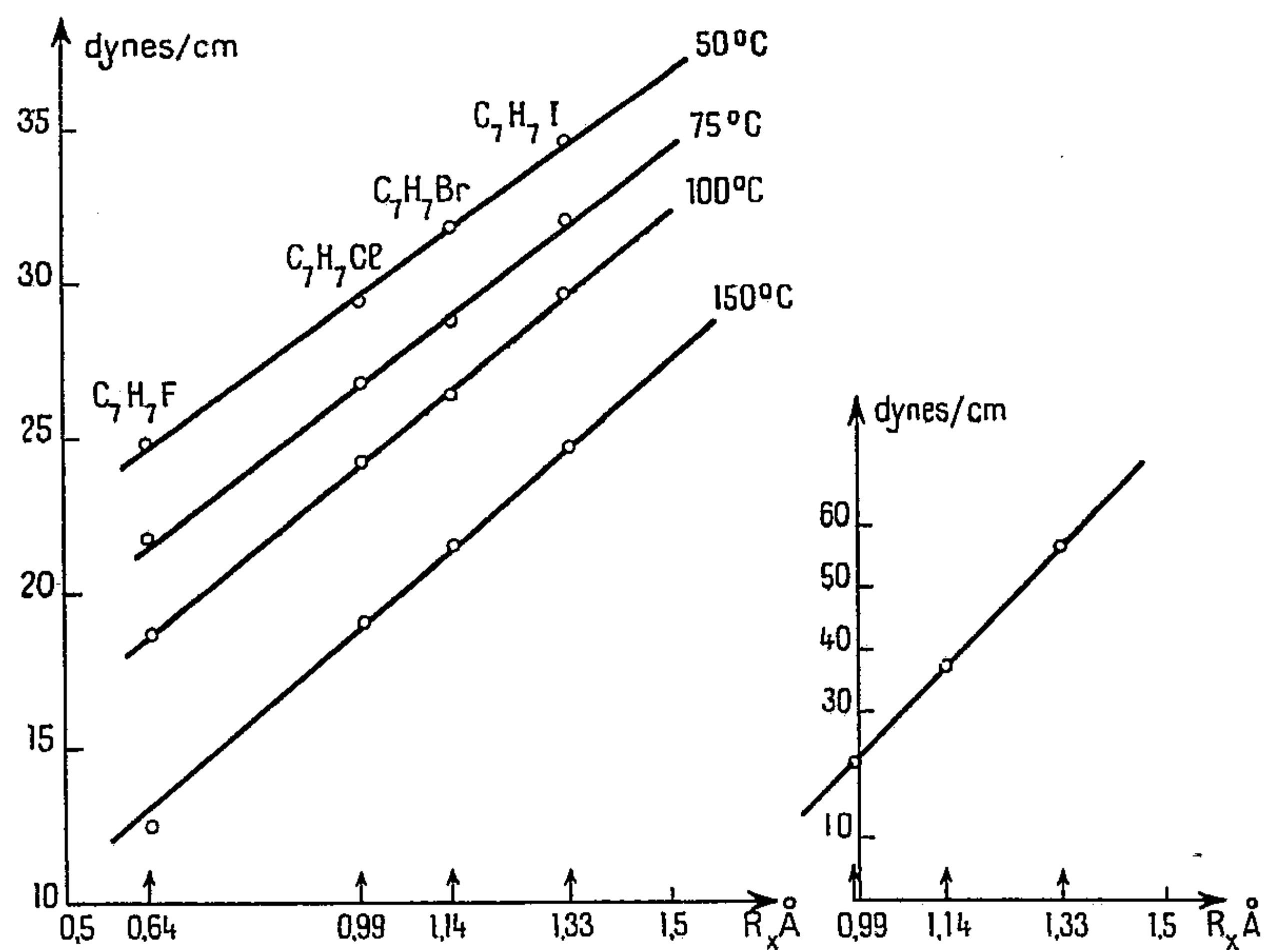
(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 428.

s'étend de 50 à 150°C, pour une température donnée, les points qui repré-



Graphique I.



Graphique II. Graphique III.

sentent les tensions superficielles de ces composés en fonction du rayon covalent de l'atome X sont très sensiblement des droites (graphique II).

3. *Composés* PX_3 (trichlorure, tribromure, triodure de phosphore). — Les résultats sont consignés dans le tableau et le graphique III).

Corps	PCl_3.	PBr_3.	PI_3.
$\gamma_{75^\circ C}$	$22 \pm 0,5$	$36,8 \pm 1$	$56,5 \pm 2$

Ainsi, en prenant pour supports des halogènes, des groupements ou corps de natures absolument différentes, on aboutit à des conclusions identiques à celles auxquelles conduit l'étude des monohalogénures alcooliques normaux.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Caractérisation et dosage de l'acidité de Lewis des produits de déshydratation d'hydroxydes d'aluminium.* Note de MM. **Yves Trambouze** et **Marcel Perrin**, présentée par M. Paul Pascal.

Les travaux que nous poursuivons sur les acidités des gels mixtes silice-alumine ([1]) nous ont conduit à étudier l'acidité de Lewis d'hydroxydes d'aluminium plus ou moins déshydratés. Pour cela nous avons utilisé la méthode mise au point par l'un de nous ([2]) et modifiée de la façon suivante.

L'agitation de la suspension benzénique d'alumine est obtenue par une plaque vibrante ce qui permet d'employer un vase de Dewar de 100 ou 50 cm³ seulement. L'élévation de température consécutive à l'addition de chaque centimètre cube de dioxane est mesurée à l'aide d'un thermocouple platine-platine rhodié relié à un galvanomètre Kipp sensible à 10^{-9} Å. La soudure chaude est placée dans la suspension et la soudure froide dans un second vase de Dewar contenant du benzène à la même température que celui de la suspension. Ce dispositif différentiel augmente notablement la précision et la sensibilité des mesures effectuées sur des acides solides faibles.

Les produits de déshydratation étudiés ont été obtenus d'une part à partir d'une boehmite bien cristallisée préparée par traitement à l'autoclave d'une hydrargillite, d'autre part à partir de cette hydrargillite également bien cristallisée contenant 0,019 % de Fe_2O_3, et 0,18 % de Na_2O. Ces deux hydrates présentent une faible surface de l'ordre du mètre carré par gramme. Ces produits sont soumis à une déshydratation thermique plus ou moins poussée selon les procédés préconisés par Prettre et ses collaborateurs ([3]) et en particulier Blanchin ([4]). La teneur en eau, à chaque stade de la déshydratation, est vérifiée par une perte au feu.

([1]) Trambouze, De Mourgues et Perrin, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1770; **236**, 1953, p. 1023.

([2]) Trambouze, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 648.

([3]) Blanchin, Imelik et Prettre, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1029 et 1106, **236**, 1953, p. 1025.

([4]) *Thèse*, Lyon, 1952.

Signalons tout d'abord que la boehmite cristallisée et ses produits de déshydratation ne présentent aucune acidité de Lewis. Par contre, il n'en est pas de même pour les solides plus ou moins hydratés préparés à partir de l'hydrargillite.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après où, pour les différentes teneurs en eau de constitution de l'alumine, sont données : l'acidité en milliéquivalents-grammes par gramme de produit, la surface mesurée selon la méthode B. E. T. ([5]) et exprimée en mètres carrés par gramme, la forme cristalline d'après les travaux de Blanchin, Imelik et Prettre (*loc. cit.*).

$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$.	Acidité.	Surface.	Forme cristalline.
3	0	3,5	Hydrargillite
2,2	0,22	27	Hydrargillite et boehmite
1,1	0,40	130	Hydrargillite et boehmite
0,86	0,75	250	Hydrargillite et boehmite
0,80	1,1	280	Boehmite
0,46	1,3	280	Boehmite et traces d'alumine anhydre
0,20	0,45	170	Boehmite et alumine anhydre
0,03	0,38	145	Alumines η et $\varkappa'$

Il ressort de ce tableau que, contrairement à l'opinion généralement répandue ([6]), l'alumine possède une certaine acidité de Lewis qui se manifeste dès que l'hydrargillite perd de son eau de constitution. Cette acidité varie selon une loi sensiblement identique à celle suivie par les surfaces; une augmentation brusque et un maximum sont observés pour des alumines dont la teneur en eau de constitution est comprise entre 1 et 0,2 mol.

Le constituant principal de toutes ces phases acides qui, par ailleurs, présentent une grande activité superficielle, est une boehmite lacunaire. Si l'acidité varie sensiblement comme la surface, il semble que l'apparition de cette propriété soit liée à la présence de cet hydrate non stœchiométrique. En effet, dans le cas où l'on part d'une boehmite cristallisée, l'augmentation de surface qui, d'après les travaux de Imelik, Petitjean et Prettre ([7]) est due à l'apparition d'une phase anhydre relativement bien cristallisée, ne se traduit pas par l'apparition d'une acidité de Lewis.

La force de l'acidité de l'hydrargillitte partiellement déshydratée, évaluée grossièrement par la mesure de la pente de la droite ΔT/volume de réactif ajouté, est très inférieure à celle des gels mixtes. C'est seulement lorsqu'on se trouve en présence des phases pratiquement anhydres que s'observe, en même temps qu'une diminution de la surface et de l'acidité, une augmentation de la force de l'acide qui peut atteindre la valeur de celle mesurée pour certains

([5]) Brunauer, Emmett et Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1174.

([6]) P. H. Emmett nous a cependant récemment signalé que, grâce à la méthode de Trambouze il avait pu déceler une certaine acidité sur une alumine activée.

([7]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1025.

catalyseurs de cracking. Ceci doit être rapproché de l'activité catalytique de ces mêmes alumines anhydres vis-à-vis de bases organiques fortes telles que les alcools.

S'il est admis aujourd'hui que le cracking catalytique est lié à l'acidité des masses de contact, l'activité presque nulle de certaines alumines peut s'expliquer par le fait qu'elles ne présentent aucune acidité si elles sont préparées à partir de boehmite cristallisée. Si elles proviennent de la déshydratation d'une hydrargillite identique à celle que nous avons étudiée, le petit nombre de plages acides présentes sur une surface bien inférieure à celle des gels mixtes, serait insuffisant pour rendre actif ce composé vis-à-vis des bases organiques très faibles que sont les hydrocarbures.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation du niobium et du tantale par chromatographie sur alumine activée.* Note de M. **Nicolas Tikhomiroff**, présentée par M. Paul Pascal.

La séparation du niobium et du tantale est basée sur le fait que ces deux éléments mis en solution oxalique, possèdent la propriété d'être adsorbés par l'alumine activée C. B. T. I. et d'en être élués à des pH différents. Le tantale n'est que partiellement retenu par l'alumine.

Préparation des solutions pour chromatographie. — La solution de niobium et de tantale pour chromatographie s'obtient en attaquant par du pyrosulfate de potassium un mélange de pentoxyde de niobium et de pentoxyde de tantale garantis purs. Les proportions des produits employés sont les suivantes : pour 8 g de pyrosulfate de potassium, on ajoute 0,1 g de chaque oxyde, on fait un mélange intime dans une capsule en porcelaine que l'on chauffe sur un bec Bunsen. La fusion dure près de 2 h. On obtient une masse de couleur jaune quand elle est chaude et qui devient blanche en refroidissant. Cette masse, une fois refroidie, est reprise par 100 cm^3 d'une solution composée de 98 cm^3 d'oxalate d'ammonium saturé à 4 % et de 2 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On laisse tiédir doucement la solution pendant 2 h. Après refroidissement, on ramène à 100 cm^3 et obtient ainsi un liquide légèrement coloré en jaune, contenant 0,699 mg de niobium et 0,819 mg de tantale par centimètre cube. Il constitue la solution-mère qui servira à la préparation des solutions pour chromatographie en la diluant dix fois avec de l'eau distillée et en y ajoutant enfin 0,65 g de potasse. Le pH de la solution ainsi préparée est de 6,4. Elle contient 0,067 mg/cm^3 de niobium et 0,079 mg/cm^3 de tantale.

Séparation. — La séparation du niobium et du tantale comprend deux phases : l'adsorption et l'élution, qui sont caractérisées par les pH ci-après :

1° pH d'adsorption : 6,8-7,0 pour le niobium et 7,6 à 8,0 pour le tantale;

2° pH d'élution : inférieur ou égal à 6,0 pour le niobium, compris entre 6,8 et 7,0 pour le tantale.

Première phase : Adsorption. — L'adsorption se fait sur de l'alumine activée C.B.T.I. Avec d'autres alumines, l'adsorption a lieu dans des conditions différentes. La séparation de ces éléments est précédée d'une phase très importante : l'équilibre de la colonne d'alumine. Elle consiste à faire passer à travers l'alumine une solution ayant un pH tel que le liquide ait à la sortie de la colonne un pH compris entre 7,0 et 7,5. On emploie à cet effet une solution d'oxalate d'ammonium saturée à 4 % ayant un pH de 6,4. Il faut employer, approximativement, 50 cm³ de ce liquide pour 5 g d'alumine. La colonne une fois équilibrée, on verse la solution à traiter l'alumine; le pH du filtrat ainsi obtenu s'établit aux environs de 7,4-7,5. Dans ces conditions, le niobium est retenu en totalité dans la partie supérieure de la colonne. Le tantale se comporte différemment : une partie traverse la couche adsorbante et une partie est retenue par l'alumine. La proportion de tantale qui traverse la colonne dépend du pH du filtrat : suivant que ce pH est inférieur ou supérieur à 7,5 le tantale se trouve en plus ou moins grande quantité dans le filtrat.

Deuxième phase : Élution. — L'adsorption du niobium terminée, on passe au stade de l'élution, en commençant par éluer le tantale qui a pu être retenu dans la colonne d'alumine. On emploie, à cet effet, une solution d'oxalate d'ammonium saturée à 4 % dont on règle le pH à 7,0 en ajoutant 8 mg de potasse à 100 cm³ de la solution d'oxalate d'ammonium saturée à 4 %. Il suffit de 50 cm³ de cet éluant pour récupérer jusqu'à 5 mg de tantale retenu dans la colonne d'alumine. Ce traitement est sans effet sur le niobium. On suit l'élution du tantale par des prélèvements périodiques et des dosages colorimétriques [1] au moyen du pyrogallol en présence d'ions oxaliques. Le tantale une fois récupéré, le niobium est localisé dans la colonne d'alumine au moyen d'un réactif composé d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (5 cm³ d'acide sulfurique 9 N et 0,25 cm³ d'eau oxygénée à 110 V) qui fait apparaître, colorée en jaune, la zone où s'est faite l'adsorption du niobium. Cette zone est nettement délimitée et sa largeur est, entre les limites étudiées, une fonction linéaire du logarithme de la concentration en niobium. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs (diamètre des tubes pour chromatographie, épaisseur de la couche d'alumine, vitesse de filtration, etc.), les largeurs des anneaux étaient les suivantes :

pour une concentration en niobium de 7.10^{-5}, la largeur était de 5 mm;

pour une concentration en niobium de 7.10^{-3}, la largeur était de 10 mm;

---

(1) Goto Hidebero et Yachigo Kakita, *Sciences Repts. Research. Inst. Tohaku Univ. Sis.*, A 2, 1950, p. 249-254.

pour une concentration en niobium de $7 \cdot 10^{-3}$, la largeur était de 15 mm.

La largeur de la zone est, d'autre part, indépendante de la quantité de niobium retenu par l'alumine. L'élution du niobium se fait au moyen de solutions éluantes spécifiques. L'une d'entre elles, qui donne d'excellents résultats, est composée de 99 cm^3 de solution d'oxalate d'ammonium saturée à 4 % additionnée de 1 cm^3 d'acide sulfurique concentré. On dose le niobium dans l'éluat par colorimétrie au moyen de l'eau oxygénée en milieu sulfurique (2).

Le rapport des poids de niobium et de tantale se trouvant dans la solution semble être sans influence sur l'efficacité de la séparation. Au cours de nos essais le rapport niobium-tantale a varié de 0,85 à 0,09. Les résultats ont toujours été les mêmes : le niobium a toujours été adsorbé alors que le tantale traversait la couche d'alumine.

Rendement. — Cette méthode permet de séparer 99,45 % du tantale existant en solution avec le niobium. Le pourcentage le plus faible atteint au cours de ces essais a été de 96,7 %. D'autre part, on a pu recueillir jusqu'à 99,8 % de niobium contenu dans la solution. Le pourcentage le plus bas qui ait été atteint au cours de nos essais a été de 97,6 %.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude radiocristallographique de l'absorption du deutérium par le lanthane.* Note de M. **Bertrand Dreyfus-Alain**, présentée par M. Charles Mauguin.

Une étude précédente a permis de montrer que la fixation de l'hydrogène par le lanthane s'accompagne d'importantes modifications du réseau des atomes du métal (1), (2). Dans le cadre d'études en cours sur l'effet d'isotopie dans les structures à liaison métal-hydrogène, de nouvelles déterminations radiocristallographiques ont été entreprises avec du lanthane de même origine, l'hydrogène étant remplacé par du deutérium.

La limaille du métal, examinée par la méthode de Debye-Scherrer dans les conditions déjà décrites, est caractérisée par le diagramme correspondant à la structure hexagonale compacte du lanthane, le diagramme de l'hydrate $La(OH)_3$ se manifestant, en outre, faiblement sur les clichés.

Le métal est mis en présence du deutérium dans des conditions aussi voisines que possible de celles qui ont été réalisées pour la fixation de

(2) Charlot, *Méthodes Modernes d'Analyses*, 2e édit., 1949, p. 514; H. S. Krasilshchikov et N. H. Podova, *Zavod. Lab.*, 4, 1942, p. 512.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 540.

(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1295.

l'hydrogène par le lanthane. Pour une pression de quelques centimètres de mercure, le contact prolongé à froid ne s'accompagne d'aucune absorption mesurable; il n'y a d'ailleurs pas de modification du réseau. Il faut chauffer jusqu'à 250° C pour que la réaction démarre; sa vitesse est plus faible que celle qui avait été observée antérieurement pour l'hydruration, bien que celle-ci ait eu lieu dès 185° C. Il n'est pas possible actuellement de dire si cette différence provient de la nature de l'isotope utilisé, ou si elle doit s'interpréter par un effet d'induction, lié au contact à froid et dont l'importance pourrait dépendre en particulier de la durée de ce contact préalable.

Après réaction, le réseau métallique initial, cubes à faces centrées, de paramètre $a = 5{,}29^{0}$ Å, a complètement disparu; les atomes La sont distribués selon deux réseaux différents, également cubes à faces centrées, mais de paramètres respectifs 5,60 et $5{,}67_6$ Å. La présence de ces deux structures suggérant la coexistence possible de deux phases, inégalement deutérées par suite d'une réaction incomplète, l'échantillon a été chauffé de nouveau en présence de l'excès de deutérium; cette fois, le réseau de paramètre $a = 5{,}67_6$ Å subsiste seul; la limite de sensibilité des mesures manométriques ne permet pas de constater si cette modification de la structure résulte d'une variation de la quantité de deutérium absorbée. Aucune variation du paramètre ne s'observe lorsque la préparation est maintenue sous vide, dans un domaine de température compris entre 20 et 300° C. Ce résultat est donc nettement différent de celui qui a été obtenu avec l'hydrure. Le produit, remis en présence de deutérium sous une pression de quelques centimètres de mercure, à froid, ne présente aucun changement apparent, même après 45 jours. Mais un chauffage ultérieur à 300° C entraîne une nouvelle absorption et une modification du paramètre de réseau, qui passe de $a = 5{,}67_6$ à $a = 5{,}69_1$ Å. Il semble donc qu'il y ait eu un effet d'induction nettement caractérisé, au cours de la période ayant précédé le chauffage.

Il résulte de cet ensemble d'observations que l'interprétation des données radiocristallographiques ne peut être séparée de l'histoire des échantillons examinés. Il apparaît, en particulier, que la mise en présence du métal et d'un excès du réactif gazeux contribue à créer les conditions d'une réaction brutale, rendant les expériences pratiquement irreproductibles. C'est là une observation particulièrement importante pour l'analyse de l'effet d'isotopie, laquelle ne sera possible qu'une fois bien précisée la correspondance entre les structures isotopiques caractérisées par leurs diagrammes de diffraction.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution au diagramme fer-carbone par l'étude des vitesses de réaction dans le système fer-méthane-hydrogène.* Note (*) de MM. **Gaston Collette** et **Léon Jacqué**, présentée par M. Pierre Chevenard.

L'étude cinétique du système fer-méthane-hydrogène, par une technique thermogravimétrique déjà décrite, permet d'apporter des précisions au diagramme fer-carbone.

La technique utilisée pour l'étude des équilibres fer-méthane-hydrogène ([1]) permet, en enregistrant la masse de l'éprouvette à température connue et en atmosphère définie, d'analyser les vitesses de carburation et de décarburation.

Nous avons pensé que les modifications de phases solides provoqueraient une discontinuité de ces vitesses susceptible de fixer les frontières correspondantes du diagramme. Quinze expériences entre 835 et 1025° C confirment

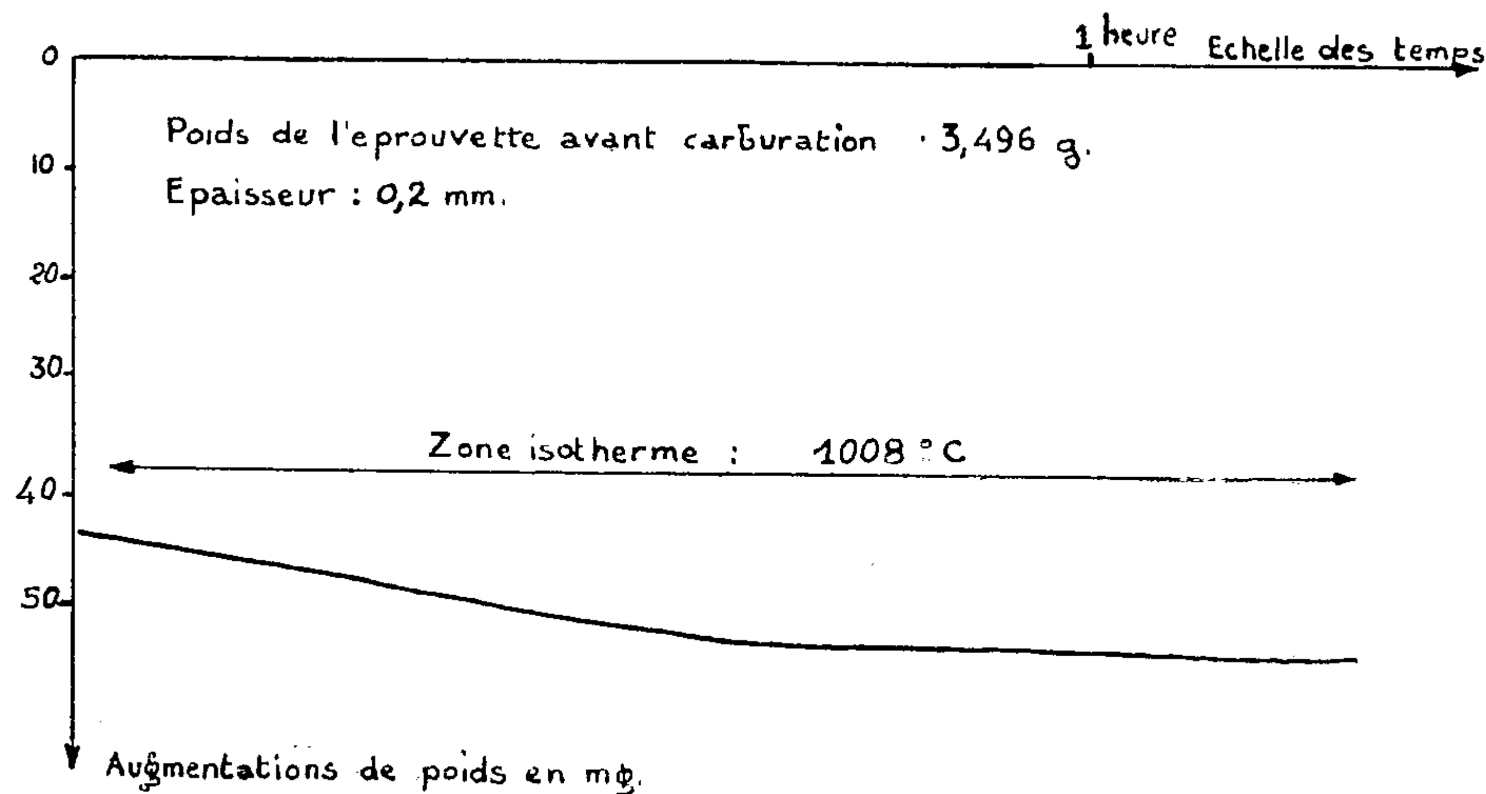


Fig. 1.

cette hypothèse. La figure 1 reproduit la zone isotherme d'un enregistrement où apparaît un point anguleux fixant, à ± 0,03 % de carbone et ± 2 degrés près un des points de la courbe en traits forts du diagramme de la figure 2.

On n'observe qu'une très faible dispersion de ces points, qu'ils soient obtenus :

a. par carburation isotherme de fer technique (points 1);

b. par carburation isotherme d'un fer plus pur (points 4);

c. par décarburation de fer technique (points 2);

d. par dérivation d'une courbe de carburation à température lentement croissante (points 3).

L'analyse du fer technique a déjà été donnée ([1]); le fer plus pur contenait,

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) L. Beaujard, G. Collette et L. Jacqué, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1388.

en % : C 0,03; Si 0,06; Mn 0,005; S 0,002; P 0,002; Cu 0,003; N_2 0,001; Ni 0,2.

Par ailleurs, les teneurs initiales et finales en carbone, au cours de chaque essai, étaient indiscutablement situées de part et d'autre de la frontière austénite/austénite + cémentite, qui est ainsi nettement fixée.

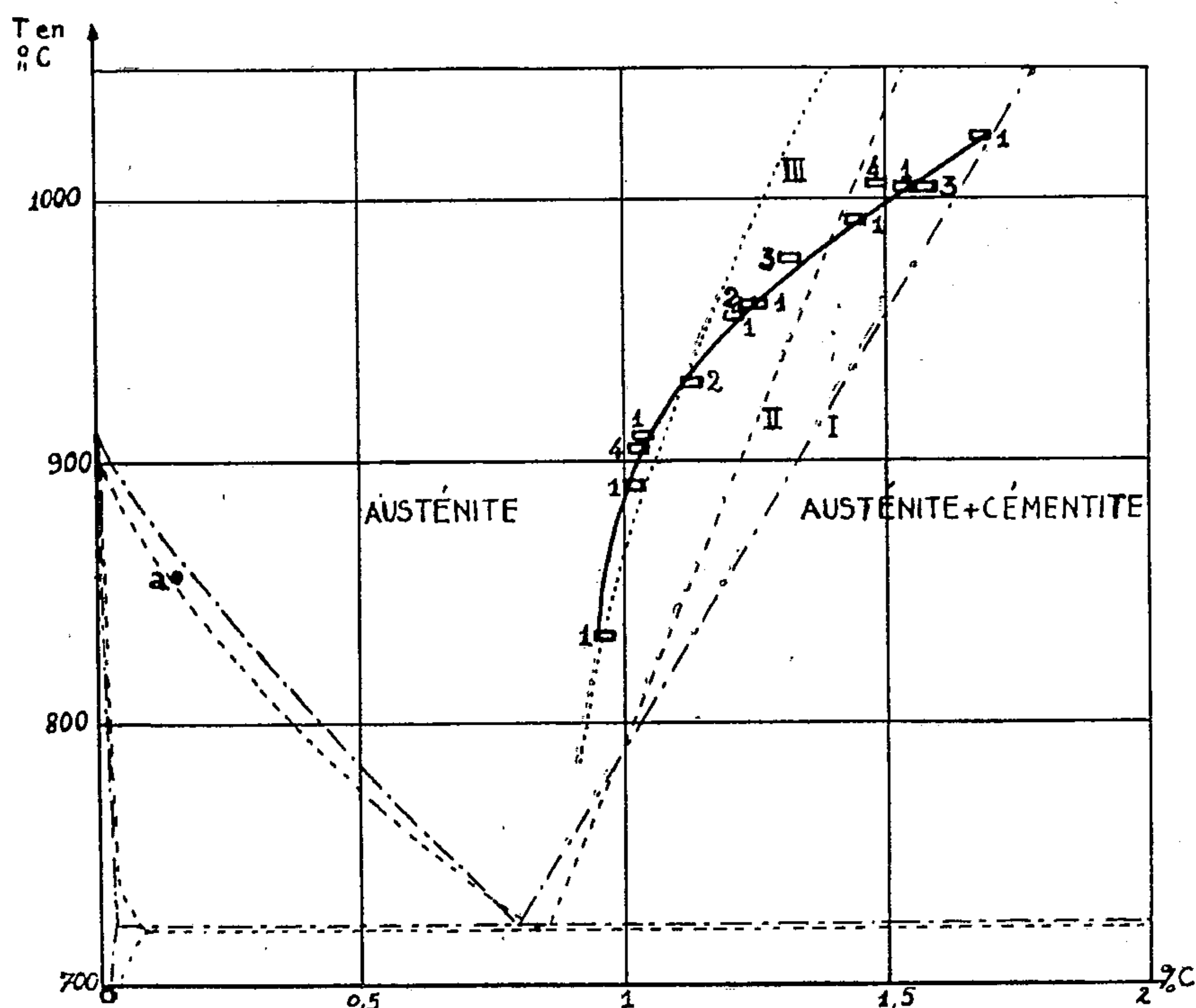


Fig. 2.

Enfin, à la température de nos expériences, le carbone peut être considéré comme uniformément réparti à l'intérieur de la mince lame de fer (0,2 mm), comme l'a montré la micrographie après chauffe interrompue.

La même méthode appliquée à la frontière ferrite + austénite/austénite a donné, à 835°, le point *a* (0,14 % de carbone).

Si ce dernier s'accorde avec les données existantes, la nouvelle courbe que nous avons établie paraît, au contraire, apporter des précisions utiles de l'autre côté du domaine de l'austénite; car, si nos résultats diffèrent de ceux qu'a fournis l'analyse thermique et qui figurent sur les diagrammes fer-carbone classiques, la comparaison des courbes I, II, III ([2]) empruntées à ces diagrammes montre ces résultats passablement discordants entre eux.

([2]) I. *Metal Progress*, novembre 1946, p. 970; II. *Gmelin Handbüch der anorganischen Chemie*, Eisen, Teil A, p. 1182; III. Honda et Endo, *Sc. rep. Tohoku Imp. Univ.*, 1927, p. 16.

Observations sur la Note de MM. Collette et Jacqué,
par MM. **Albert Portevin** et **Pierre Chevenard**.

Dans leur ingénieuse application de la thermogravimétrie au tracé de la frontière austénite/austénite + cémentite, dans le diagramme fer-carbone, MM. Collette et Jacqué estiment avoir pratiquement atteint l'état d'équilibre, car ils ont obtenu, pour chaque température, des points-limites sensiblement concordants par carburation du fer ou par décarburation de l'acier.

La frontière qu'ils proposent diffère passablement des lignes auparavant déterminées par l'analyse physicothermique. Mais, comme il apparaît déjà dans un Mémoire d'ensemble publié il y a plus de quarante ans par H. Marion Howe, ces lignes sont fort discordantes entre elles, selon les expérimentateurs.

Vraisemblablement, au cours des variations lentes mais continues de la température, usitées dans l'analyse physicothermique, les états successifs de l'alliage sont assez loin de l'équilibre, contrairement à l'hypothèse implicitement contenue dans le principe de la méthode. Déjà, il y a plus de trente ans, nous avions montré qu'un acier légèrement hypoeutectoïde peut se comporter au dilatomètre comme un hypereutectoïde (1).

Il convient donc de reprendre l'établissement de nombreux diagrammes relatifs aux transformations à l'état solide, en les complétant par *l'étude cinétique* des réactions entre phases. Il importe, en particulier, de bien distinguer les réactions demeurées incomplètes, faute de temps, de celles qui sont affectées d'une véritable hystérésis.

Les techniques expérimentales à utiliser nous semblent pouvoir se diviser à deux groupes. Les unes consisteront à déterminer comment varie la proportion des phases en présence durant un stationnement de la température consécutif, soit à une chauffe, soit à un refroidissement. A ce groupe, appartient la méthode classique pour étudier la décomposition isotherme de l'austénite.

Dans les techniques du second groupe, ressortissant à la méthode générale du « gradient » (2), la proportion des phases en présence sera maintenue constante par un procédé approprié, et l'on enregistrera les variations qu'il faudra imposer à la température pour assurer cette constance de constitution.

On peut noter que les techniques actuellement utilisées pour étudier le fluage font de même appel à deux groupes de méthodes, les unes à température constante, d'autres sous longueur constante: Les résultats des unes et des autres ne sont pas exactement identiques à cause de l'hystérésis; mais ils se complètent utilement.

---

(1) *Comptes rendus*, **172**, 1921, p. 1490.
(2) *Metal progress*, août 1951, p. 63.

CATALYSE. — *Étude du rendement de la synthèse de la tétraméthylpyrazine.* Note de M. **René Guillaumin**, présentée par M. Paul Pascal.

En opérant à 400°, sur une quantité importante de catalyseur, avec des vitesses de passage de 2.3-butanediol très lentes, on augmente le rendement en tétraméthylpyrazine.

Dans une Note précédente (¹), nous avons indiqué la condensation en tétraméthylpyrazine de butylèneglycol 2-3 et d'ammoniac sur catalyseur à la pression atmosphérique.

Parmi les catalyseurs employés, les alumines se sont montrées les plus actives. Nous avons fait une étude systématique des facteurs de cette réaction, effectuée sur une alumine définie (fournie par Prolabo), activée par lavages à chaud avec une solution aqueuse d'acide sulfurique pur (*d* : 1,83), telle que le poids de cet acide soit le quart de celui du catalyseur. Nous sommes partis d'alumine ayant servi de catalyseur pendant plusieurs heures de façon à éliminer les variations de l'activité du catalyseur au début de son utilisation.

La transformation en tétraméthylpyrazine commence vers 230°, elle est maximum à 400°, le rendement décroît ensuite très rapidement. A partir de 220°, nous avons noté la formation d'indoles, au-dessus de 320°, on ne les caractérise plus (courbe I).

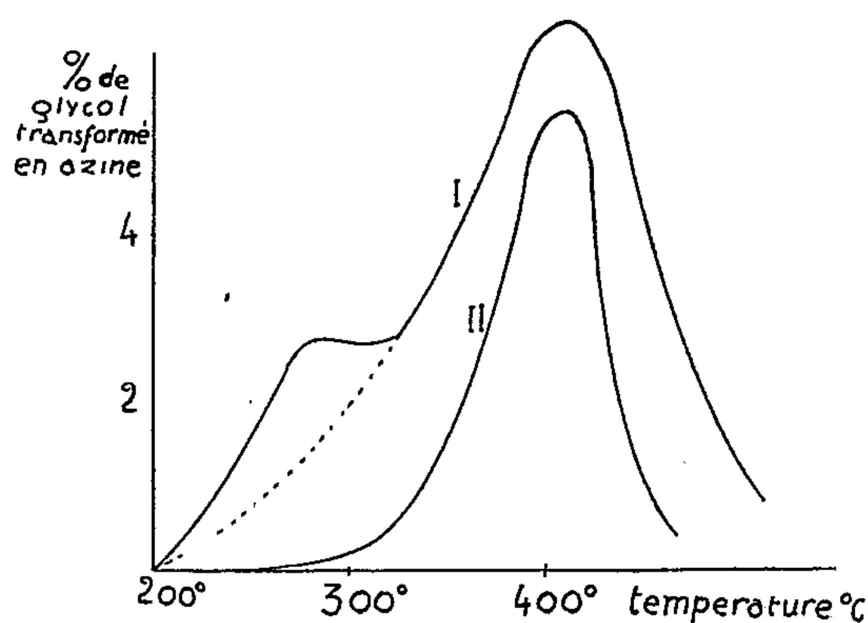


Fig. 1.

L'influence de la quantité de catalyseur a été étudiée en faisant varier la longueur du tube de catalyse. Pour une masse de contact égale au tiers de celle utilisée précédemment, l'on note une diminution du rendement et surtout la disparition des produits indoliques (courbe II). Nous avons tracé sur un même schéma les courbes I et II (*fig.* 1). Nous remarquons

(¹) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2076.

qu'à partir de 320°, elles expriment uniquement le rendement en hydrate (à 3 H_2O) de la tétraméthylpyrazine. Pour la portion au-dessous de 320°, par comparaison avec les résultats de II, nous avons tracé en pointillés la courbe de rendement en hydrate d'azine.

L'emploi d'excès d'ammoniac ne favorise pas la réaction, les mélanges équimoléculaires glycol-ammoniac donnent les meilleurs résultats.

L'augmentation du temps de contact entre le 2.3-butanediol et le catalyseur favorise le rendement. Avec une vitesse de passage du glycol d'un quart de molécule par heure (*fig.* 2), on obtient à 400° un rendement maximum en tétraméthylpyrazine de 9,5 %.

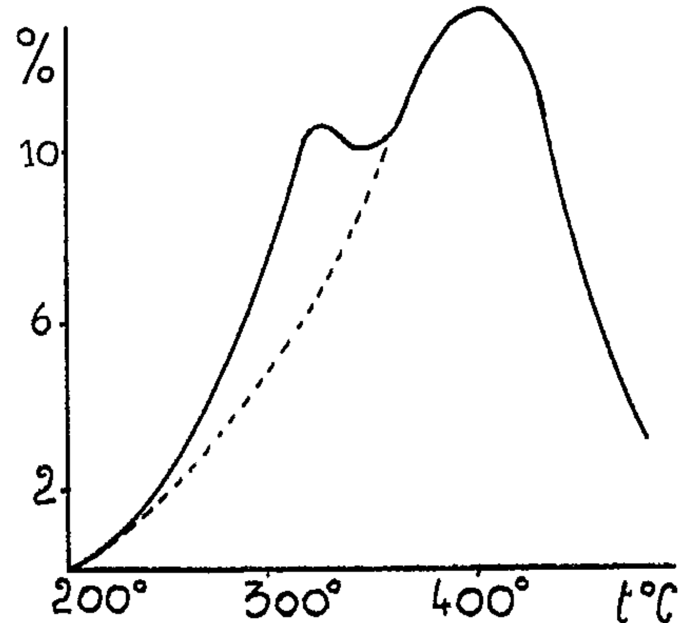


Fig. 2.

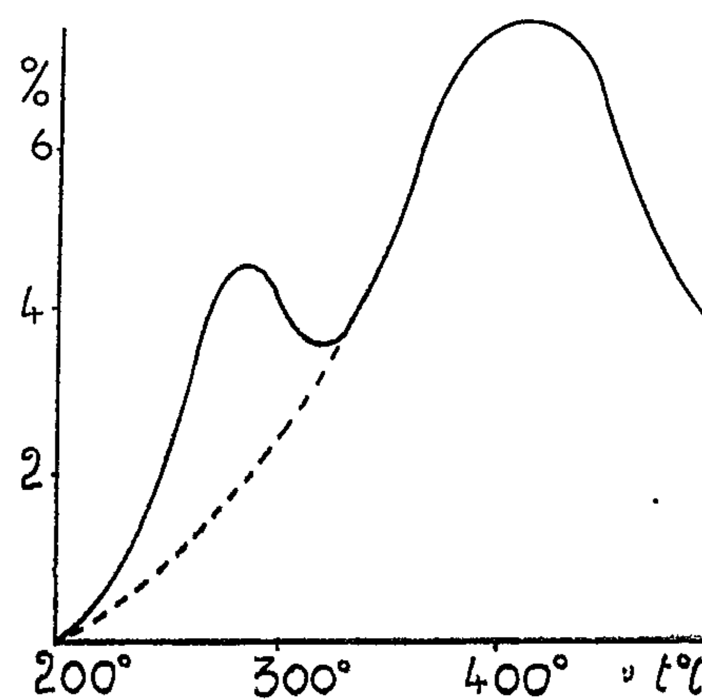


Fig. 3.

L'azote employée comme diluant n'a pas permis d'améliorer la réaction.

La vapeur d'eau augmente le rendement. Il semblerait donc qu'il y ait régénération partielle du catalyseur par la vapeur d'eau au cours de la réaction (*fig.* 3). Nous avions d'ailleurs remarqué auparavant que la vapeur d'eau régénérait le catalyseur.

Les essais de condensation sur le catalyseur de l'ammoniac avec les produits de déshydratation du 2.3-butanediol, éthyléniques et butanone notamment, n'ont pas permis de noter la formation de tétraméthylpyrazine.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie quantique de la molécule d'acide fluorhydrique.*

Note (*) de M. **Daniel Kastler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul de la molécule d'acide fluorhydrique pour la distance internucléaire d'équilibre. On fait intervenir six états moléculaires et on tient compte de tous les électrons.

(*) Séance du 2 mars 1953.

F et H désignant les positions des noyaux de fluor et d'hydrogène, Fz l'axe de la liaison orienté de F vers H, on représente par h l'orbitale $1s$ de l'atome H, par $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ les orbitales de l'atome F relatives aux électrons correspondants.

L'argument i désigne l'ensemble des coordonnées de translation du $i^{\text{ème}}$ électron, les symboles α ou β adjoints en subscrit à une orbitale en font une spinorbitale de composante de spin $+1/2$ ou $-1/2$ suivant F_3.

Nous décrivons le molécule FH par une combinaison linéaire des six fonctions d'onde

$$\begin{aligned}
\Psi_i &= N_i \mathcal{A} \quad C \quad \underset{\alpha}{2s}(7), \quad \underset{\beta}{2s}(8), \quad \underset{\alpha}{2p_z}(9), \quad \underset{\beta}{2p_z}(10);\\
\Psi_{\bar{p}} &= N_{\bar{p}} \mathcal{A} \quad C \quad \underset{\alpha}{2s}(7), \quad \underset{\beta}{2s}(8), \quad \left[\underset{\alpha}{2p_z}(9), \underset{\beta}{h}(10) + \underset{\alpha}{h}(9)\, \underset{\beta}{2p_z}(10)\right];\\
\Psi_j &= N_j \mathcal{A} \quad C \quad \underset{\alpha}{2s}(7), \quad \underset{\beta}{2s}(8), \quad \underset{\alpha}{h}(9), \quad \underset{\beta}{h}(10);\\
\Psi_{\bar{s}} &= N_{\bar{s}} \mathcal{A} \quad C \quad \underset{\alpha}{2p_z}(7), \quad \underset{\beta}{2p_z}(8), \quad \left[\underset{\alpha}{2s}(9)\, \underset{\beta}{h}(10) + \underset{\alpha}{h}(9)\, \underset{\beta}{2s}(10)\right];\\
\Psi_7 &= N_7 \mathcal{A} \quad C \quad \left[\underset{\alpha}{2s}(7)\, \underset{\beta}{2p_z}(8) + \underset{\alpha}{2p_z}(7)\, \underset{\beta}{2s}(8)\right] \quad \underset{\alpha}{h}(9), \quad \underset{\beta}{h}(9);\\
\Psi_k &= N_k \mathcal{A} \quad C \quad \underset{\alpha}{2p_z}(7), \quad \underset{\beta}{2p_z}(8), \quad \underset{\alpha}{h}(9), \quad \underset{\beta}{h}(10);
\end{aligned}$$

où $\mathcal{A}$ est l'opérateur antisymétrisant, C désignant le « cœur » :

$$\underset{\alpha}{1s}(1), \quad \underset{\beta}{1s}(2), \quad \underset{\alpha}{2p_x}(3), \quad \underset{\beta}{2p_x}(4), \quad \underset{\alpha}{2p_y}(5), \quad \underset{\beta}{2p_y}(6).$$

Les N sont des facteurs de normalisation.

Les orbitales choisies sont, pour H, l'orbitale de l'état fondamental de l'hydrogène et, pour le fluor, les orbitales de Coulson-Duncanson [1] (I) et, à titre de comparaison des orbitales de Slater orthogonalisées [2] (II).

La matrice de l'énergie négligeant les effets de spin a été calculée sans approximations pour le système de fonctions d'onde considéré. Le calcul a été mené en orthogonalisant h aux orbitales de F.

Les orbitales de F considérées n'expliquant pas l'affinité électronique du fluor, l'énergie de l'état Ψ_i a été calculée directement par la formule

$$-a + \varphi + E_f,$$

E_f étant l'énergie de l'atome F, a l'affinité électronique du fluor [3] et φ l'énergie du proton en présence de l'ion F^- [4].

Résultats. — On trouve dans le cas (I) l'énergie de liaison 0,205 U. A., le

---

(1) *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 62, 62 A, 1944, p. 37.

(2) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

(3) R. B. BERNSTEIN et M. METLAY, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1612.

(4) D. E. HARTREE, *Proc. Roy. Soc.*, (London), 141, 1933, p. 282.

moment dipolaire 2,756 Debye, la fonction d'onde

$$\Psi = 0{,}8000\,\Psi_i + 0{,}3560\,\Psi_{\bar p} + 0{,}0966\,\Psi_j - 0{,}1257\,\Psi_{\bar s} - 0{,}0513\,\Psi_j + 0{,}0218\,\Psi_k,$$

dans le cas (II) l'énergie de liaison 0,212 U. A., le moment dipolaire 2,746 Debye, la fonction d'onde :

$$\Psi = 0{,}8123\,\Psi_i + 0{,}3900\,\Psi_{\bar p} + 0{,}1098\,\Psi_j - 0{,}1457\,\Psi_{\bar s} - 0{,}0582\,\Psi_{\bar s} + 0{,}0266\,\Psi_k$$

Dans le cas (I) une combinaison linéaire de Ψ_i et $\Psi_{\bar p}$ (méthode de la résonance ionique) donne l'énergie 0,185 V. A. et le moment dipolaire 3,006 Debye. En combinant les trois états Ψ_i, $\Psi_{\bar p}$ et Ψ_k on obtiendrait 0,194 V. A. et 2,717 Debye.

L'hybridation est donc trouvée jouer un rôle faible tant en ce qui concerne l'énergie que le moment dipolaire.

Nous donnerons ailleurs un exposé plus détaillé de ces résultats ainsi que leur discussion.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Efficacité des colonnes à distiller : influence de la composition du mélange*. Note de M. **Edgar Chahvekilian**, présentée par M. Paul Pascal.

Notations :

H. E. T. P., hauteur équivalente à un plateau théorique:
H, hauteur de la colonne;
z, cote, suivant l'axe de la colonne, comptée positivement de bas en haut;
x, titre molaire de la phase liquide, à la cote z (en constituant le plus volatil);
y^+, titre molaire de la vapeur en équilibre avec x;
y, titre molaire de la vapeur, à la cote z;
G, débit molaire de la vapeur par unité de section;
L, débit molaire du liquide par unité de section;
k_L, coefficient de transfert à travers le film de vapeur;
k_L, coefficient de transfert à travers le film liquide;
a, surface active d'échange par unité de volume du garnissage;
m, pente de la tangente à la courbe d'équilibre $y^+ = f(x)$ au point x, soit $m = dy^+/dx$;
N, nombre d'unités de transfert, défini par $N = \int dy/(y^+ - y)$;
α, coefficient de volatilité relative : $\alpha = [y^+/(1 - y^+)]/[x/(1 - x)]$.
Les indices 1 et 2 correspondent respectivement à l'entrée et à la sortie de la colonne, ou d'une section de colonne donnée.

1° On a montré ([1]), ([2]) que dans le cas d'un mélange binaire, une relation différentielle de la forme

$$(y^+ - y)\,dz = G\left(\frac{1}{k_G a} + \frac{m}{k_L a}\right)dy \tag{I}$$

peut être déduite de la « théorie des films ».

([1]) Chilton et Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 255-260.
([2]) Simon et Govinda Rau, *ibid.*, 40, 1948, p. 93-96.

En remplaçant m par sa valeur et en tenant compte de l'équation de la courbe opératoire : $G\,dy = L\,dx$, cette relation devient

$$(II) \qquad dz = \frac{G}{k_G a} \frac{dy}{y^+ - y} + \frac{L}{k_L a} \frac{dy^+}{y^+ - y}.$$

En supposant, en outre, $k_G a$ et $k_L a$ constants, on obtient la formule intégrale

$$(III) \qquad H = \frac{G}{k_G a} \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^+ - y} + \frac{L}{k_L a} \int_{y_1^+}^{y_2^+} \frac{dy^+}{y^+ - y}.$$

En général ces intégrales s'obtiennent graphiquement à partir de la courbe d'équilibre.

Nous proposons une méthode d'intégration qui supprime la seconde intégrale. La relation (II) s'écrit en effet :

$$dz = \frac{G}{k_G a} \frac{dy}{y^+ - y} + \frac{L}{k_L a} \frac{dy}{y^+ - y} + \frac{L}{k_L a} \frac{d(y^+ - y)}{y^+ - y},$$

d'où

$$(IV) \qquad H = \frac{G}{k_G a} N_{1,2} + \frac{L}{k_L a} \left(N_{1,2} - \log \frac{y_2^+ - y_2}{y_1^+ - y_1} \right)$$

avec

$$N_{1,2} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y^+ - y}.$$

Le terme logarithmique de la formule (IV) est relativement petit par rapport à $N_{1,2}$.

Dans le cas de la détermination de l'efficacité d'une colonne, on opère en général sous reflux total. On a alors

$$L = G \qquad \text{et} \qquad y = x.$$

Pour un mélange binaire idéal, le coefficient de volatilité relative α est constant, et l'intégrale (V) s'obtient par une quadrature

$$N = \int \frac{dx}{y^+ - x} = \frac{1}{\alpha - 1} \log x - \frac{\alpha}{\alpha - 1} \log(1 - x).$$

Pour un plateau théorique, on a

$$(VI) \qquad n = \frac{1}{\alpha - 1} \log \alpha + \log[1 + (\alpha - 1)x]$$

et

$$(VII) \qquad \text{H.E.P.T.} = \frac{G}{k_G a} n + \frac{G}{k_L a} \left[n + \log \frac{\alpha}{1 + (\alpha^2 - 1)x} \right].$$

Les relations (VI) et (VII) montrent clairement que la H.E.T.P est fonction, en particulier, du titre de la vapeur à l'entrée de la section considérée.

2° Nous avons étudié expérimentalement la dépendance de la H.E.T.P. de

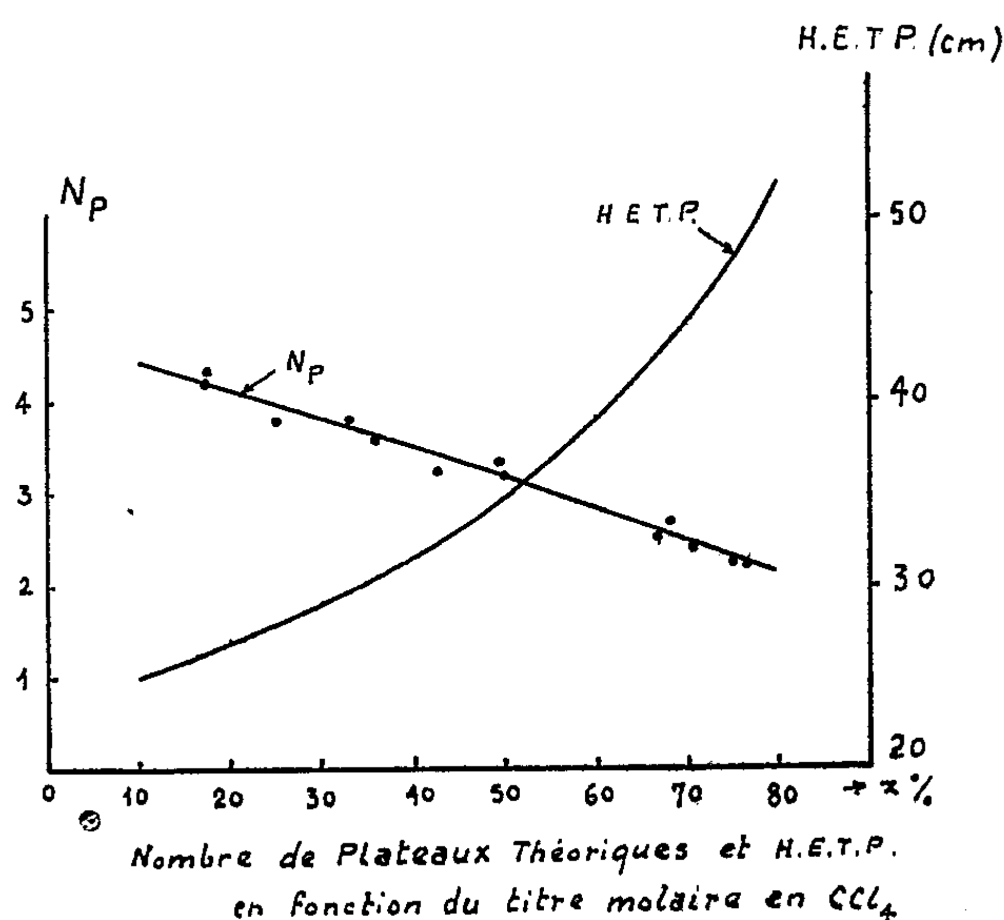
la composition du mélange, dans une colonne non garnie, de 6 mm de diamètre intérieur et 110 cm de hauteur, avec chemise de vide argentée et manteau chauffant.

Mélange : tétrachlorure de carbone-benzène.

Débit : trois gouttes de reflux liquide par seconde.

Temps de mise en équilibre : au moins 2 h.

Analyse des échantillons par indice de réfraction.



Nombre de Plateaux Théoriques et H.E.T.P. en fonction du titre molaire en CCl_4

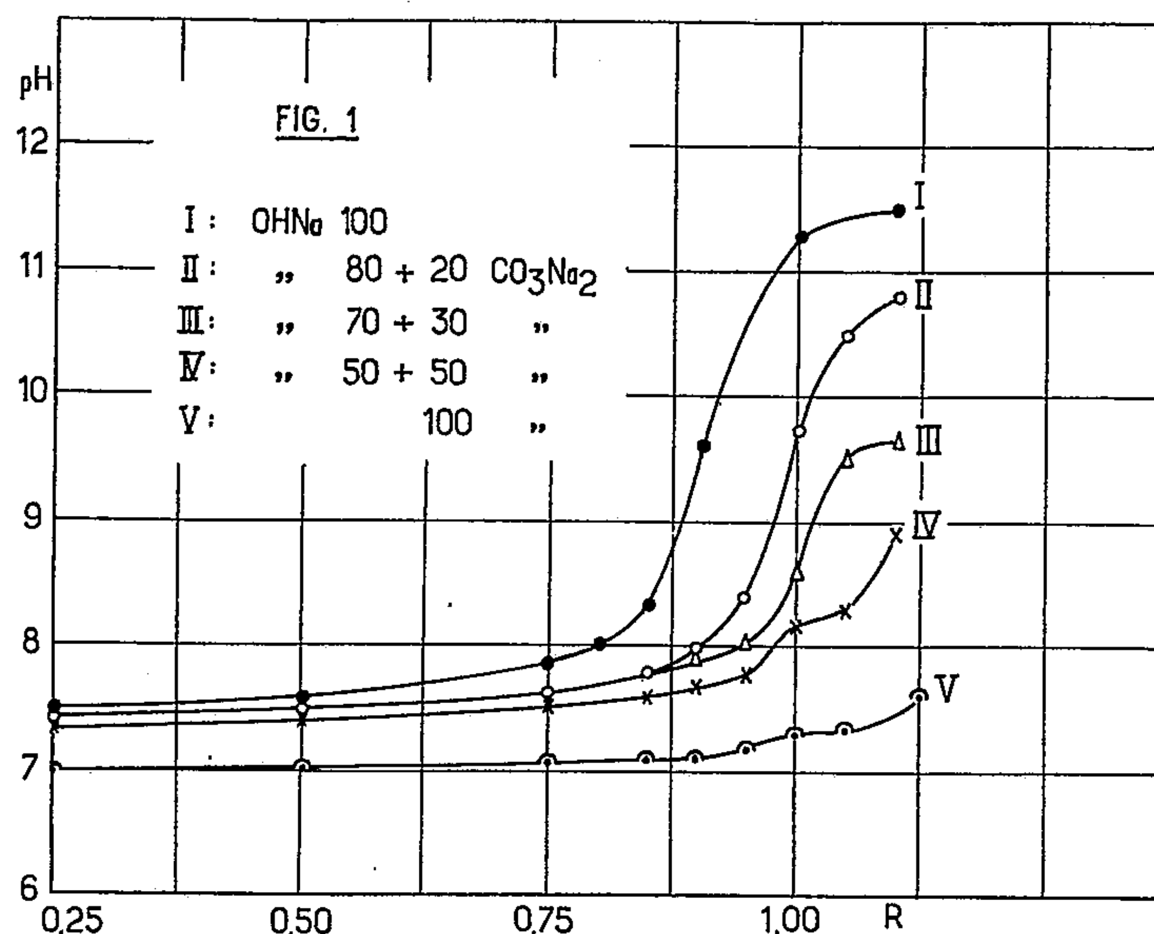
Les résultats sont résumés sur la figure ci-dessus. Le nombre de plateaux de la colonne varie presque linéairement de 4,4 pour $x = 0,10$ à 2,1 pour $x = 0,80$. La variation de la H. E. T. P. qui en résulte est supérieure aux prévisions de la théorie précédente; la hauteur équivalente à une unité de transfert varie également. Ce résultat ne peut s'expliquer que par la non constance des coefficients $k_G a$ et $k_L a$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les précipitations d'hydroxydes de nickel par des mélanges de soude et de carbonate de sodium.* Note de Mlle **Odette Bagno**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente nous avons signalé l'action retardatrice de CO_2 sur le vieillissement des sols d'hydroxyde de nickel [1]. Afin d'élucider le rôle du CO_2 (ou plutôt de l'ion CO_3^{--}) j'ai étudié la précipitation du Cl_2Ni par des mélanges de OHNa et CO_3Na_2. J'ai opéré avec les mêmes concentrations que

[1] J. Longuet-Escard et O. Bagno, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1205.

dans l'étude de la précipitation par la soude pure (²) (Cl_2 Ni o,2 N et mélange alcalin 2 N). Dans ces conditions, pour tous les précipités frais obtenus à partir de mélanges alcalins contenant moins de 50 % de CO_3Na_2, les diagrammes de rayons X sont ceux de l'hydroxyde de nickel. On peut donc admettre qu'il ne se forme pas de carbonate basique immédiatement après la précipitation.

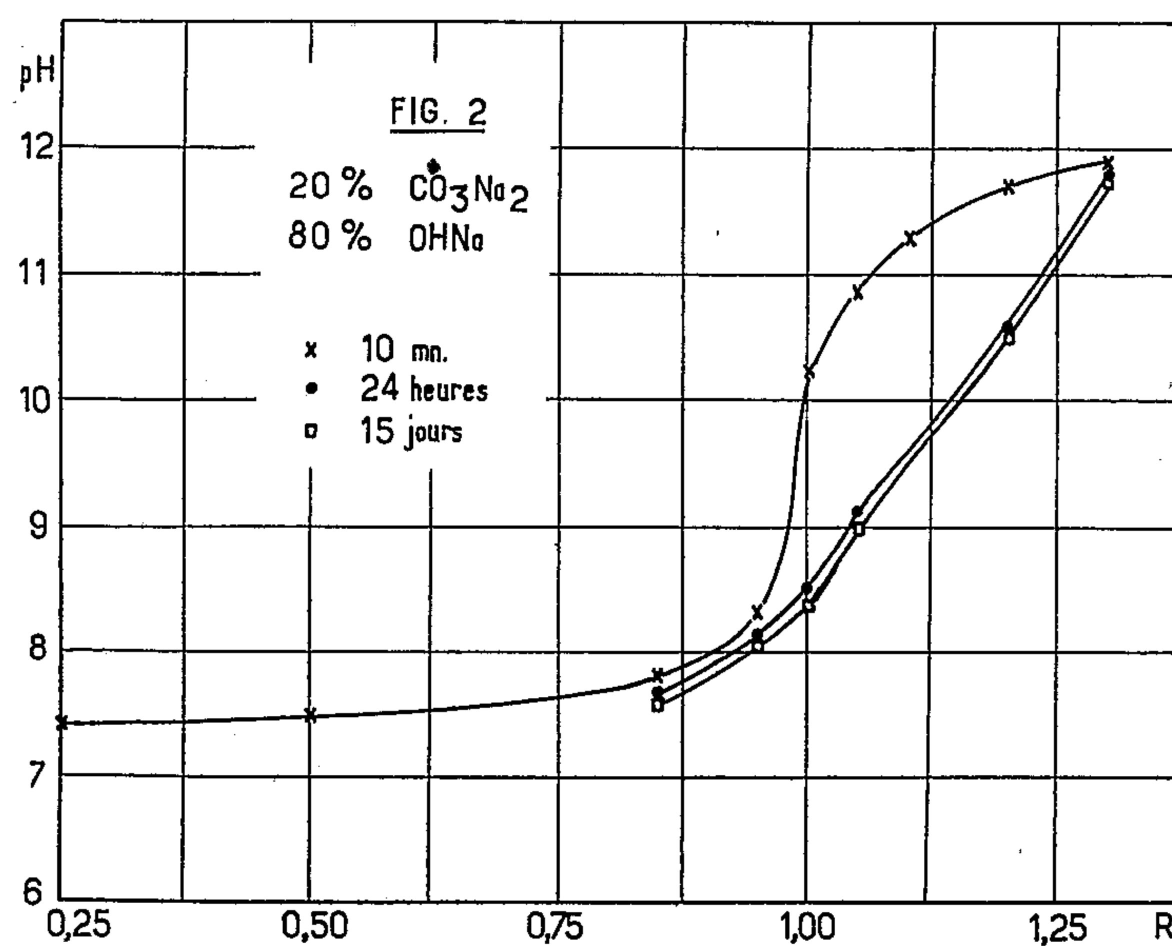


La figure 1 donne les courbes de pH en fonction des quantités du mélange alcalin ajouté (additions successives à une même prise de Cl_2Ni). En abscisses sont portés les rapports R du nombre d'équivalents du mélange ($OHNa + CO_3Na_2$) ajouté à 1 équivalent de Cl_2Ni. Les courbes correspondent aux mélanges contenant 0, 20, 30, 50, et 100 % de CO_3Na_2. On remarque une double inflexion sur les deux courbes inférieures au voisinage de $R = 1$.

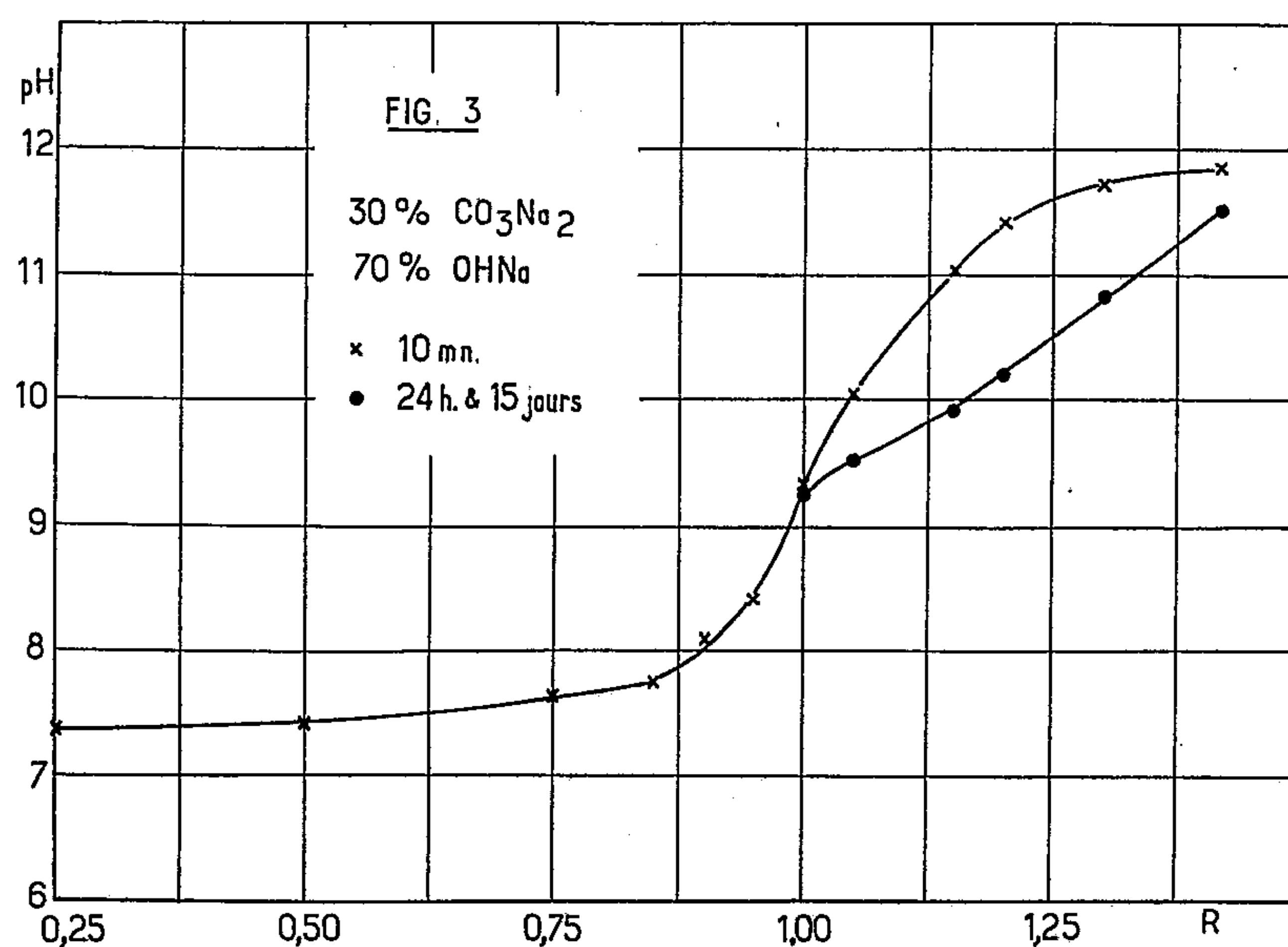
Vieillissement des précipités. — Comme dans les expériences exposées dans la Note précédente (²), j'ai laissé vieillir les précipités dans leurs eaux-mères en opérant sur des prises d'essai indépendantes pour chaque stade du vieillissement. La figure 2 montre l'évolution du pH dans le cas du mélange précipitant contenant 20 % de CO_3Na_2. On remarque un abaissement notable du pH dans la région de $R > 0,95$. Cette variation de pH décroît et tend à s'annuler pour une valeur de R voisine de 1,3. La quantité de OHNa contenue dans le mélange représente alors, à elle seule, l'équivalent du Ni^{++} de la solution de Cl_2Ni. On remarque que l'abaissement du pH est très rapide au cours des premières

(²) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 699.

24 heures, puis se ralentit considérablement. La courbe ne varie plus au delà de 15 jours.



La figure 3 représente les résultats des mêmes mesures pour le mélange contenant 30 % de CO_3Na_2. Les deux branches des courbes se rejoignent



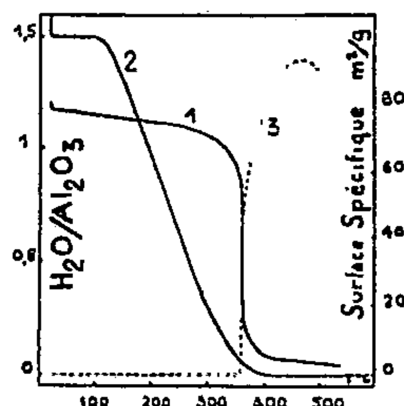
dans ce cas vers R = 1,43 ce qui correspond encore à une quantité de OHNa dans le mélange équivalant au Ni^{++} de la solution. L'évolution est ici plus rapide et entièrement stoppée au bout de 24 h.

L'analyse des eaux mères montre que le vieillissement s'accompagne de la disparition de la soude libre et de la transformation du carbonate de sodium en bicarbonate. Il y a donc un échange entre les ions OH^- de la solution et les ions CO_3^{--} préalablement entraînés dans le précipité à l'état adsorbé. Les diagrammes de rayons X indiquent que la croissance de l'épaisseur des cristallites est d'autant plus marquée que cet échange est plus important.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la déshydratation d'une boehmite cristallisée.* Note (*) de MM. **Boris Imelik, Marc Petitjean** et **Marcel Prettre**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une précédente Note ([1]), Blanchin et deux d'entre nous ont étudié les modifications de texture et de structure d'un gel microcristallin de boehmite au cours de sa déshydratation. Il était intéressant de confronter ces résultats avec les caractères de la dissociation d'une boehmite bien cristallisée. Dans ce but, nous avons examiné par les mêmes méthodes que précédemment une boehmite obtenue par traitement à l'autoclave pendant une heure à 205° C d'une hydrargillite cristallisée. La préparation ainsi obtenue titre 17,8 % d'eau et est constituée de monocristaux de boehmite dont la taille est comprise entre quelques dizièmes de microns et quelques microns.

La déshydratation sous vide ($p = 0{,}001$ mm) de cette boehmite en fonction de la température est représentée par la courbe 1 de la figure. A titre de comparaison, la courbe 2 représente l'évolution chimique correspondante du gel de boehmite. La boehmite cristallisée est un produit bien



plus stable que le gel, puisque sa perte d'eau est négligeable au-dessous de 300° alors qu'à 260° le gel a déjà atteint la composition $2\,Al_2O_3, H_2O$. Ce n'est qu'à partir de 360° C sous vide ou de 400° à l'air que s'observe un brusque départ d'eau conduisant directement à une alumine pratiquement anhydre. D'autre part, la dissociation thermique de la boehmite cristallisée est, à l'opposé de celle du gel, une évolution univariante.

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) Blanchin, Imelik et Prettre, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1106.

La courbe 3 traduit les variations de la surface spécifique du solide au cours du même traitement thermique. Cette surface augmente brusquement quand la boehmite se déshydrate et atteint 90 à 96 m^2/g en fin de déshydratation, pour ne décroître que lentement au-dessus de 470°. Signalons que les courbes de déshydratation à l'air se différencient de celles obtenues sous vide par une simple translation dans l'échelle des températures.

Les échantillons prélevés au cours de la décomposition ont fait l'objet d'études de structure aux rayons X. Pour les préparations calcinées à l'air, une phase anhydre apparaît dès le début de la déshydratation. Par contre, les produits déshydratés sous vide gardent leur structure initiale jusqu'à la composition : Al_2O_3, O, $8H_2O$. La première phase engendrée par un début de dissociation pourrait être, comme pour le gel, une boehmite lacunaire. Mais celle-ci, d'après nos expériences antérieures, s'effondre au-dessus de 300°. Aussi semble-t-il plus logique d'envisager la formation d'une phase trop désorganisée pour être mise en évidence par diffraction X. Nous pensons qu'à ses débuts, la déshydratation se limite aux couches superficielles des cristallites, domaine qui ne peut être exploré que par diffraction électronique (²).

Au fur et à mesure que progresse la déshydratation, la boehmite est remplacée par l'alumine η bien organisée. En effet, à l'opposé des diagrammes d'alumine η publiés par Stumpf et collaborateurs (³) et observés par nous (¹) au cours de la décomposition d'autres hydrates d'alumine, les clichés obtenus dans la présente étude sont caractérisés par des raies relativement fines et bien dessinées. Pour obtenir des clichés aussi nets avec les produits de dissociation du gel de boehmite, il nous a fallu chauffer ces échantillons jusque vers 800-900° C.

L'évolution cristalline se poursuit lentement après achèvement de la déshydratation quand on élève la température. A 800°, les diagrammes semblent caractériser, soit une phase de transition, soit une alumine θ encore peu organisée. Comme le montre l'énumération des raies et de leurs intensités relatives dans le tableau ci-après, les éléments principaux de cette alumine s'observent déjà, mais il faut souligner l'absence de la raie d'intensité moyenne à 2,26 Å ainsi que de toutes les raies de faible intensité faisant partie du diagramme de l'alumine θ.

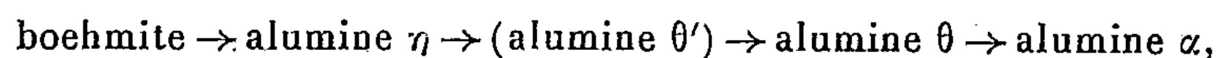
d(Å)	6,7	5,2	4,6	4,2	3,5	2,9	2,75	2,6	2,5
$\frac{I}{I_0}$	0,15	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,5	0,15	0,6
d(Å)	2,3	2,2	2,0	1,98	1,82	1,64	1,58	1,53	1,41
$\frac{I}{I_0}$	0,4	0,05	1,0	0,25	0,1	0,05	0,15	0,15	1,0

(²) BLANCHIN, IMELIK et PRETTRE, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1025.

(³) STUMPF, RUSSELL, NEWSOME et TUCKER, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1950, p. 1398.

On remarque de plus quelques raies étrangères à cette phase. Enfin, un chauffage aux températures supérieures à 900° C fait clairement apparaître l'alumine θ, dernière phase cristalline observée avant la conversion finale en alumine α.

En résumé, le passage de la boehmite cristallisée au corindon se fait par la même succession de phases que le gel correspondant :


boehmite → alumine η → (alumine θ′) → alumine θ → alumine α,

où, par alumine θ′ nous désignons la phase observée à 800° qui nous paraît caractériser une alumine θ mal cristallisée. Nous n'avons pas observé cette phase au cours de la calcination du gel. Mais cela n'est pas surprenant, car l'organisation cristalline des produits de déshydratation du gel évolue bien plus lentement avec la température que celle de produits de dissociation de la boehmite bien cristallisée. C'est ainsi qu'à 800°, domaine de stabilité de l'alumine θ′, le produit de calcination du gel a un état d'organisation comparable à celui observé à 450° dans le traitement de la boehmite cristallisée.

Si l'on compare au cours de leur calcination, l'évolution de la boehmite cristallisée à celle du gel, la première semble plus homogène. Il n'est jamais observé de phases dont le caractère indéterminé de l'arrangement atomique donne lieu à des diagrammes diffus de diffraction X. Déjà, la première phase anhydre obtenue par chauffage prolongé vers 450° est caractérisée par une certaine organisation cristalline qui s'améliore tout au long du traitement thermique, par une évolution lente mais continue.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chlorure basique* Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$. Note de M. **Pieter Maarten de Wolff**, Mme **Léone Walter-Lévy** et Mlle **Yolande Bianco**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'une étude des zones de formation des composés obtenus par action de la magnésie sur les solutions de chlorure de magnésium, nous avons signalé l'existence et donné les distances réticulaires d'un hydrate inférieur du sel bien connu Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$, $8H_2O$ (1), (2). Les moyennes des rapports analytiques Cl_2/Mg et H_2O/Mg relatifs aux essais présentant un diagramme caractéristique étaient respectivement voisines de 0,25 et 1,00 (0,26 et 0,90) et nous avions adopté la formule Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$, H_2O.

Une étude cristallographique dont les conclusions seront données ci-après, a montré que ce chlorure basique devrait répondre à la formule de sel anhydre Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$.

(1) Mme L. Walter-Lévy et Mlle Bianco, *Bull. Soc. Chim.*, **310**, M 1951.

(2) Y. Bianco, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1108.

Nous avons donc repris l'étude de la formation de ce composé. Les impuretés proviennent, soit d'une hydrolyse du sel par lavage prolongé à l'alcool, soit d'une adsorption de la solution mère par lavage insuffisant, soit de la formation du sel Cl_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$, entre 125° et 150°, lors du chauffage à 175° du système initial.

Dans les deux derniers cas les rapports Cl_2/Mg et H_2O/Mg s'élèvent au-dessus des nombres théoriques 0,25 et 0,75. La courbe obtenue en portant ces rapports l'un en fonction de l'autre passe par le point correspondant au composé Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$.

Par ailleurs, les impuretés ont pu être complètement éliminées car le sel Cl_2Mg, $2Mg(OH)_2$, $2H_2O$ disparaît si l'on prolonge la durée des essais au delà de 6 h [2] (de 18 h à 5 jours); d'autre part, il ne se forme pas si l'on part d'une solution filtrée de magnésie dans le chlorure de magnésium.

La liqueur mère a pu être totalement entraînée par un lavage à l'alcool, contrôlé à l'aide de nitrate d'argent. La durée de lavage d'un résidu d'attaque d'environ 5 g varie de 2 à 5 h suivant la concentration de la liqueur mère. Dans ces conditions l'hydrolyse ne se produit pas sensiblement.

La dessiccation du produit lavé à l'alcool et éventuellement à l'éther a été effectuée à 25° dans une atmosphère desséchée par de l'anhydride phosphorique et dans des étuves réglées aux températures de 50, 75, 100, 125 et 150°. Les courbes de pesée en fonction du temps ne présentent que deux droites, l'une presque verticale, correspondant au départ d'alcool ou d'éther, l'autre horizontale de poids constant où le rapport Cl_2/Mg ne s'est pas écarté de plus de $-0{,}001$ du rapport théorique 0,250. Les rapports H_2O/Mg ont été les suivants :

Concentration de la liqueur mère en Cl_2Mg mol par 1000 g de solution.	Durée de l'essai.	Températures de dessication.					
		25°.	50°.	75°.	100°.	125°.	150°.
5	24 h	0,768	0,773	–	0,755	0,757	–
	48 h	0,779	–	0,754	–	–	0,750
	5 jours	0,779	–	–	0,760	–	0,767
4,7	48 h	0,763	–	–	–	–	0,751
4,5	5 jours	0,794	–	–	0,755	–	0,750

Par ailleurs, le spectre caractéristique n'est pas altéré au cours de ces dessiccations. Ces résultats permettent de fixer sans ambiguïté les rapports Cl_2/Mg et H_2O/Mg à 0,250 et 0,75 et d'écrire la formule Cl_2Mg, $3Mg(OH)_2$ ou $Mg_2(OH)_3Cl$.

La densité du sel pur a été déterminée à nouveau et trouvée égale à 2,26 (au lieu de 2,135) [2].

Les arguments d'ordre cristallographique obtenus par la méthode des poudres ([3]) ont été les suivants :

a. Le sel cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 6{,}24$, $b = 9{,}19$, $c = 6{,}87$, le groupe spacial étant $Pnam$ ou $Pna2_1$. Avec 2 mol par maille, on calcule comme densité théorique 2,43 pour la formule à $1\,H_2O$ et 2,28 pour le sel anhydre. Cette dernière densité est voisine de celle précédemment trouvée ([2]) et coïncide presque exactement avec celle du corps pur donnée ci-dessus (2,26).

b. La présence de deux plans de symétrie avec glissement $\underline{n}$ et $\underline{a}$ exige que chaque atome se répète suivant quatre positions équivalentes dans la maille, ce qui serait impossible avec une molécule d'eau de cristallisation.

c. Le volume moléculaire : 197,0 Å^3, comparé à ceux des hydrates à 8 (370 Å) ([4]), 6, et $4\,H_2O$ correspond exactement à la formule Cl_2Mg, $3\,Mg(OH)_2$, le volume par molécule d'eau étant en moyenne 21,8 Å^3, [21,6 Å^3 pour les hydrates du tétraborate de sodium ([5])].

d. La détermination de la structure cristalline ne révèle pas d'eau de cristallisation; il y a très bon accord entre les intensités des raies mesurées et calculées d'après la formule $Mg_2(OH)_3Cl$.

Les considérations d'ordre chimique et cristallographique conduisent donc à admettre $Mg_2(OH)_3Cl$ comme formule du chlorure basique de magnésium formé par voie humide à 175° dans les solutions très concentrées de chlorure de magnésium.

Un chlorure de même formule, préparé par voie sèche à partir de l'hydrate à 7 ou $8\,H_2O$ a été précédemment mis en évidence par Feitknecht ([6]). Les deux sels présentent des structures cristallines différentes et peuvent être considérés comme deux variétés distinctes : α et β.

Notre variété β-$Mg_2(OH)_3Cl$, formée par voie humide, est isomorphe de l'atacamite $Cu_2(OH)_3Cl$.

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydation de l'amidure de potassium.* Note de Mlle **Lucienne Linemann** et M. **Gabriel Tridot**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'oxydation de NH_2K par l'oxygène sec peut s'expliquer par la formation de K_2O_4 et de NH_2OK; K_2O_4 formerait une couche protectrice ralentissant la réaction et par diffusion réagirait sur NH_2K donnant NO_2K et KOH. On constate en effet un maximum de coloration jaune au début de la réaction.

([3]) A l'aide de la chambre décrite par P. M. de Wolff, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207.

([4]) P. M. de Wolff et Mme L. Walter-Lévy, *Acta Cryst.* (6), 1953, p. 40.

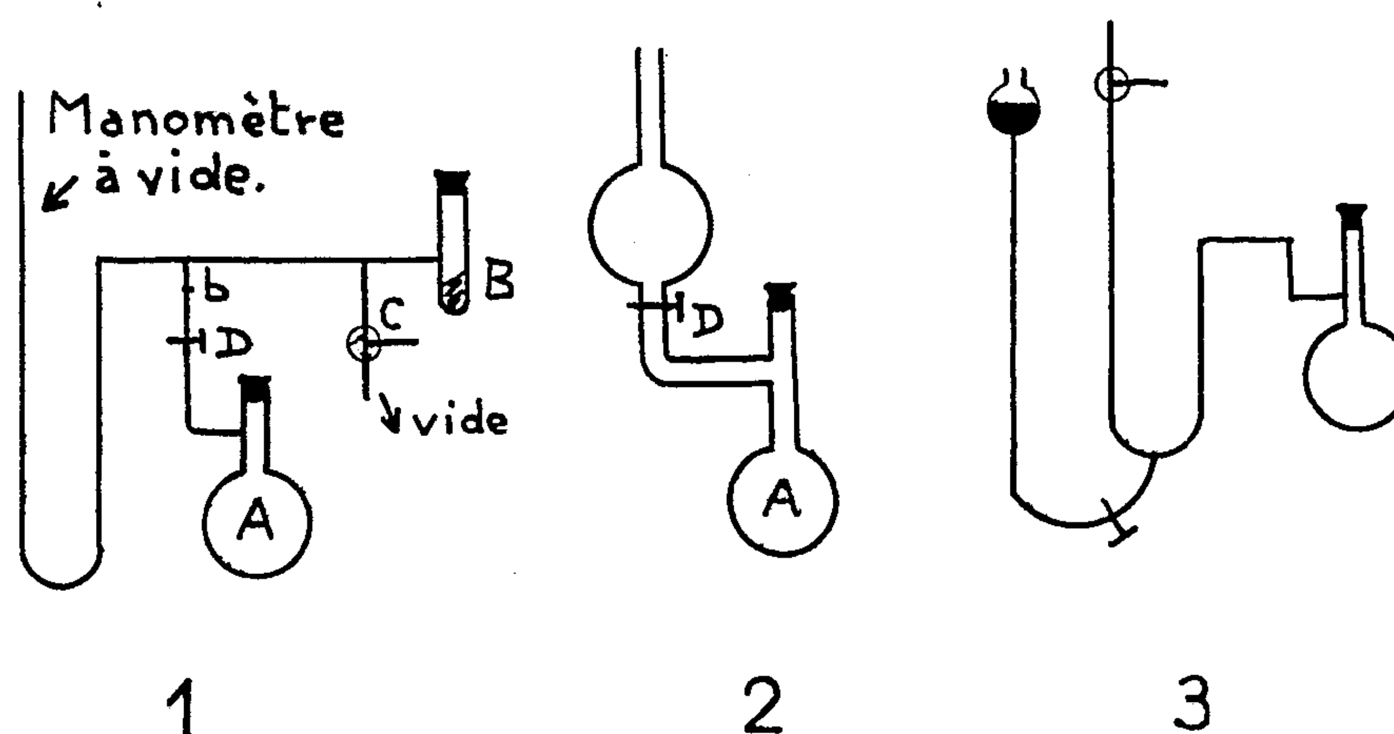
([5]) W. Minder, *Z. Krist.*, 92, 1953, p. 301.

([6]) W. Feitknecht et F. Held, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 1479.

Shrader (¹) indique la formation de NO_2Na et de NH_2NaO_2, par exposition à l'air humide de NH_2Na. Rengade (²), représente l'oxydation de NH_2Cs dans NH_3 liquide, par la formule : $2NH_2Cs + 3O = CsNO_2 + NH_3 + CsOH$ et signale la présence d'un produit jaune par action de l'air.

Nous étudions ici l'action de l'oxygène sec sur NH_2K. La préparation de NH_2K a été décrite dans une Note précédente (³).

Nous avons mesuré (*fig.* 1) les quantités d'oxygène introduit, d'ammoniac dégagé, la contraction des gaz et l'augmentation de poids de la phase solide.



On jauge la réserve A et les espaces nuisibles au delà de D. Ayant rempli A d'oxygène et fermé D, on introduit l'amidure en B sous azote. On fait le vide et on ferme C. Puis, on ouvre D de telle façon que l'augmentation de pression dans l'espace nuisible ne dépasse pas 1 cm/mn, pour éviter une inflammation spontanée de l'amidure. On note la pression en fin d'oxydation.

On condense alors l'ammoniac en plongeant le ballon A dans l'air liquide. De l'azote sec étant envoyé sur le produit d'oxydation afin d'éviter son altération par l'air atmosphérique humide, on coupe l'appareil en *b*. On soude un autre ballon (*fig.* 2) dans lequel on introduit un excès d'acide sulfurique titré. Cet acide est admis lentement dans le ballon A où il absorbe l'ammoniac.

Nous avons alors dosé l'azote restant dans la phase solide. La présence de K_2O_4 interdit un dosage direct de cet azote qui est ammoniacal.

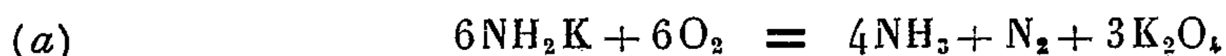
Pour y remédier, on mélange du calcium à cette phase solide (*fig.* 3), on fait le vide et l'on chauffe jusqu'à réaction brutale. Lorsque le calcium a absorbé tous les gaz, on dose N total par la méthode de Kjeldahl.

(¹) *Z. Anorg. Chem.*, **44**, 1919, p. 108.
(²) *Comptes rendus*, **140**, 1905, p. 1183.
(³) J. DE POSTIS et L. LINEMANN, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 867.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

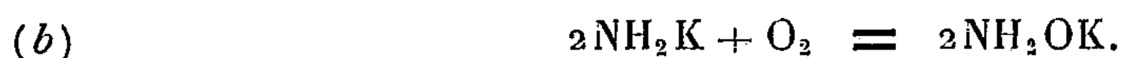
Poids NH_2K (g).	Durée d'oxydation (jours).	Augmentation de poids (g).	Poids O_2 initial (g).	Volume total de l'appareil (cm^3)	t (°C).	H atm. (cm).	Gaz dégagés (g).	Pression finale.
0,298	20	0,052	0,128	100,6	25	76,3	NH_3 : 0,023 N_2 : 0,009 O_2 : 0,042	50,1 cm 52,4 (th)
0,550	6	0,088	0,169	143,7	21	75,8	NH_3 : 0,037 N_2 : 0,015 O_2 : 0,024	43,35 cm 43,70 (th)

Ces dosages nous ont conduit à admettre les réactions principales simultanées suivantes :

(*a*) 

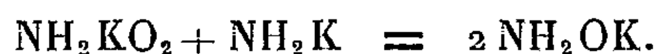
$$6NH_2K + 6O_2 = 4NH_3 + N_2 + 3K_2O_4$$

et

(*b*) 

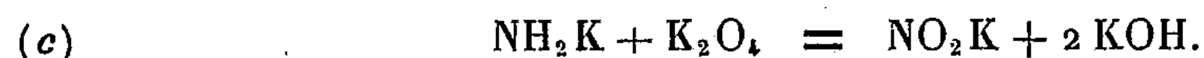
$$2NH_2K + O_2 = 2NH_2OK.$$

Ces deux réactions peuvent être le résultat de la décomposition d'un peroxyde d'amidure NH_2O_2K instable, $6NH_2O_2K = 4NH_3 + N_2 + 3K_2O_4$ et de l'action de ce peroxyde sur de l'amidure n'ayant pas réagi :



$$NH_2KO_2 + NH_2K = 2NH_2OK.$$

Le dosage de l'ammoniac dégagé par (*a*) fournit l'oxygène utilisé par (*a*) et l'augmentation de poids due à cette réaction. La différence entre l'augmentation de poids observée et celle due à (*a*) donne l'oxygène utilisé par (*b*). Nous constatons qu'il se fait 65 % de (*a*) pour 35 % de (*b*). Mais si nous comparons l'augmentation de poids de la phase solide au poids initial, nous trouvons que ce rapport est bien inférieur à celui calculé en supposant que (*a*) et (*b*) portent sur tout l'amidure. Cela prouverait que K_2O_4 forme une couche protectrice, elle diffuserait lentement dans l'amidure en donnant :

(*c*) 

$$NH_2K + K_2O_4 = NO_2K + 2KOH.$$

Les observations qualitatives et les résultats expérimentaux sont en accord avec ces explications : (*a*) explique la couleur jaune due à K_2O_4 l'insolubilité dans l'ammoniac liquide, la formation de H_2O_2 par action ménagée de l'eau, (*b*) explique la forte contraction des gaz et (*c*) l'atténuation lente de la couleur.

Nous avons essayé de confirmer ces résultats par analyse aux rayons X mais la diffraction de ces produits n'est pas suffisante pour déterminer les raies supplémentaires dues à la formation de K_2O_4.

L'oxydation de l'amidure de potassium rapide dans les premières heures, beaucoup plus lente ensuite, conduit à un mélange de K_2O_4, NO_2K, KOH, NH_2OK et de NH_2K non altéré. On peut envisager la formation d'un peroxyde d'amidure de potassium intermédiaire, de durée de vie trop courte pour être mis en évidence dans les expériences précédentes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action d'un cuivre Raney sur l'alcool éthylique, à pression et température élevées.* Note de M. **Jean Deschamps**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente [1], M. Marcel Paty et moi-même avions montré que le nickel de Raney, à pression et température élevées, conduisait à la formation d'acétal diéthylique et de butanol normal, à partir de l'éthanol. Il se formait une quantité relativement abondante de produits gazeux contenant très peu d'hydrogène et d'oxyde de carbone et beaucoup de méthane provenant de la décomposition par le nickel de l'aldéhyde formé, et de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone ainsi obtenu.

Pour essayer de limiter cette décomposition, j'ai repris la réaction dans des conditions analogues avec un catalyseur à base de cuivre, obtenu selon la technique de Raney à partir d'alliage Dewarda. Les résultats ont été qualitativement très différents.

1. *Produits gazeux.* — Pour une pression maximum égale, la pression résiduelle, après refroidissement, est inférieure au tiers de celle obtenue dans les mêmes conditions avec le nickel de Raney.

Les gaz ne contiennent pas de carbures éthyléniques, pratiquement pas ou très peu de gaz carbonique, d'oxygène et d'oxyde de carbone. La proportion de carbures saturés, toujours supérieure à 80 % dans le cas du nickel, tombe aux environs de 10 %, alors que celle de l'hydrogène passe, de 1 à 2 %, aux environs de 75 %.

La décomposition de l'acétaldéhyde est donc pratiquement très faible et l'hydrogène obtenu n'est pas réemployé comme dans le cas du catalyseur au nickel.

2. *Produits liquides.* — Au cours de la distillation fractionnée, à côté d'une forte proportion d'alcool inemployé, on ne rencontre pratiquement pas d'acétaldéhyde, mais on obtient par contre de l'acétate d'éthyle sous forme de son azéotrope avec l'alcool (É 71-72°, $n_D^{18,5}$, 1,3692). L'acétate d'éthyle relargue facilement par lavage à l'eau, et on l'obtient pur après séchage sur sulfate de sodium.

Dans les queues de distillation, il y a de très petites quantités d'acide acétique et le résidu contient un sel de cuivre qui le colore en vert.

L'acétaldéhyde formé s'est donc pratiquement tout condensé en acétate d'éthyle.

En résumé, le cuivre de Raney se comporte, dans cette réaction, d'une manière très différente du nickel de Raney, puisqu'il conduit à la condensation de l'aldéhyde formé en acétate d'éthyle, au lieu de donner de l'acétal

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2291.

diéthylique et du butanol normal. Son action est donc voisine de celle des catalyseurs mixtes à base de cuivre et d'alumine, en présence d'oxydes de cadmium ou de titane comme promoteurs, employés par un groupe de chercheurs russes, parmi lesquels Leltchouk et Dolgow ([2]), pour obtenir directement de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthanol.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du nickel de Raney sur l'alcool méthylique.* Note de MM. **Marcel Paty** et **René Barrans**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ayant voulu conserver du nickel de Raney sous de l'alcool méthylique, au lieu de l'alcool éthylique, comme on le fait le plus souvent, nous avons observé un très net dégagement gazeux, atteignant 0,750 l en trois semaines à 18°.

Nous avons alors chauffé, dans un ballon de 1000 cm³, 750 cm³ de méthanol avec 100 g environ de nickel de Raney, à différentes températures allant jusqu'à une valeur un peu supérieure à la température d'ébullition de l'alcool. Le ballon était surmonté d'un réfrigérant à reflux; et les gaz produits étaient reçus dans un gazomètre à eau saturée de chlorure de sodium, après passage dans un flacon refroidi par un mélange de glace et de sel, puis dans un barboteur à bisulfite de sodium.

Dans aucune des expériences, nous n'avons observé de liquide condensé dans le flacon refroidi.

Nous avons dosé les quantités d'aldéhyde fixé par le bisulfite en titrant celui-ci par une liqueur de soude normale, avant et après passage des gaz.

Enfin, les gaz recueillis ont été analysés à l'appareil d'Orsat.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Températures (°C).	Temps.	Aldéhyde fixé par SO_3HNa (g).	Volumes gazeux recueillis.	CO_2 (%).	O_2 (%).	CO (%).	H_2 (%).	Hydrocarbures (%).
18	3 sem.	–	750 cm³	1	0	1	90,5	0
27	24 h	0,8	1 l	0,5	0	0,5	97,5	0
60	24 h	0,6	3 l	1	0	0,25	95	0
67,5	24 h	0,54	25 l	1	0	0,25	98	0

Dans la dernière expérience, des analyses effectuées sur le premier litre de gaz dégagé, puis sur les 3ᵉ et 4ᵉ, 7ᵉ, 14ᵉ, 20ᵉ et 25ᵉ l, ont donné exactement les mêmes résultats.

([2]) *Voir*, en particulier : Dolgow et coll., *J. Obsch. Khim.*, 5 (67), 1935, p. 1611-1619; 6 (68), 1936, p. 1291-1294 et, plus récemment : Dolgow et Nizowkina, *J. Obsch. Khim.*, 19, 1949, p. 1125-1136; Leltchouk, *J. Prikl. Khim.*, 17, 1944, p. 60-64.

Il semble donc que sous la pression atmosphérique et à basse température, il se produise presque uniquement une déshydrogénation du méthanol; mais la majeure partie du méthanal formé reste en solution dans l'alcool, soit à l'état libre (ce qui expliquerait certaines particularités de la distillation de celui-ci), soit sous une forme résultant de réactions chimiques.

D'autre part, en chauffant à l'autoclave 500 cm³ de méthanol avec 10 g de nickel de Raney, nous avons obtenu les résultats suivants :

Températures (°C).	Pressions maxima (atm).	Volumes gazeux après refroidissement (litres).	CO_2 (%).	O_2 (%).	CO (%).	H_2 (%).	Carbures (%) n. sat.	Carbures (%) sat. (CH_4).
190	90	9	4	9	9	1	0	75
272	200	15	2	2,5	3,5	26	0	66

Les produits gazeux de la réaction sont donc complètement différents. La présence de méthane pourrait s'expliquer par une décarbonylation du méthanal résultant de la déshydrogénation du méthanol; l'oxyde de carbone ainsi formé étant ensuite hydrogéné en méthane.

M. Barrans poursuit cette étude.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétones dérivées du dibenzo-1.2,-4.5 subérane.* Note de (*) MM. **Jean Rigaudy** et **Lucien Nedelec**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Description de la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-6, la dernière des dibenzosubérones théoriquement prévisibles qui restait inconnue. Obtention par cyclisation de l'acide *o*-benzylphényl-acétique. Oxydation en dione-6.7 et trione-3.6.7. Réactions et transformations de ces cétones. La dione est, en fait, la forme tautomère d'une dibenzotropolone.

A l'occasion d'un travail actuellement en cours nous avons dû mettre au point une méthode de préparation de l'acide *o*-benzyl-phénylacétique, III. Cet acide offrait une voie d'accès vers la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-6, V, et, bien que le but poursuivi fût tout différent, l'intérêt qui s'attache aux corps de ce type du fait des rapports qu'ils présentent avec les tropolones nous a amenés à entreprendre quelques recherches dans cette direction. D'autant plus que cette subérone restait la dernière à décrire des quatre dibenzosubérones théoriquement prévisibles; celle qui dérive du même hydrocarbure, la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-3, VI, ayant été récemment obtenue par deux groupes d'auteurs indépendants (1), (2).

(*) Séance du 16 mars 1953.

(1) A. C. Cope et S. W. Fenton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1673.

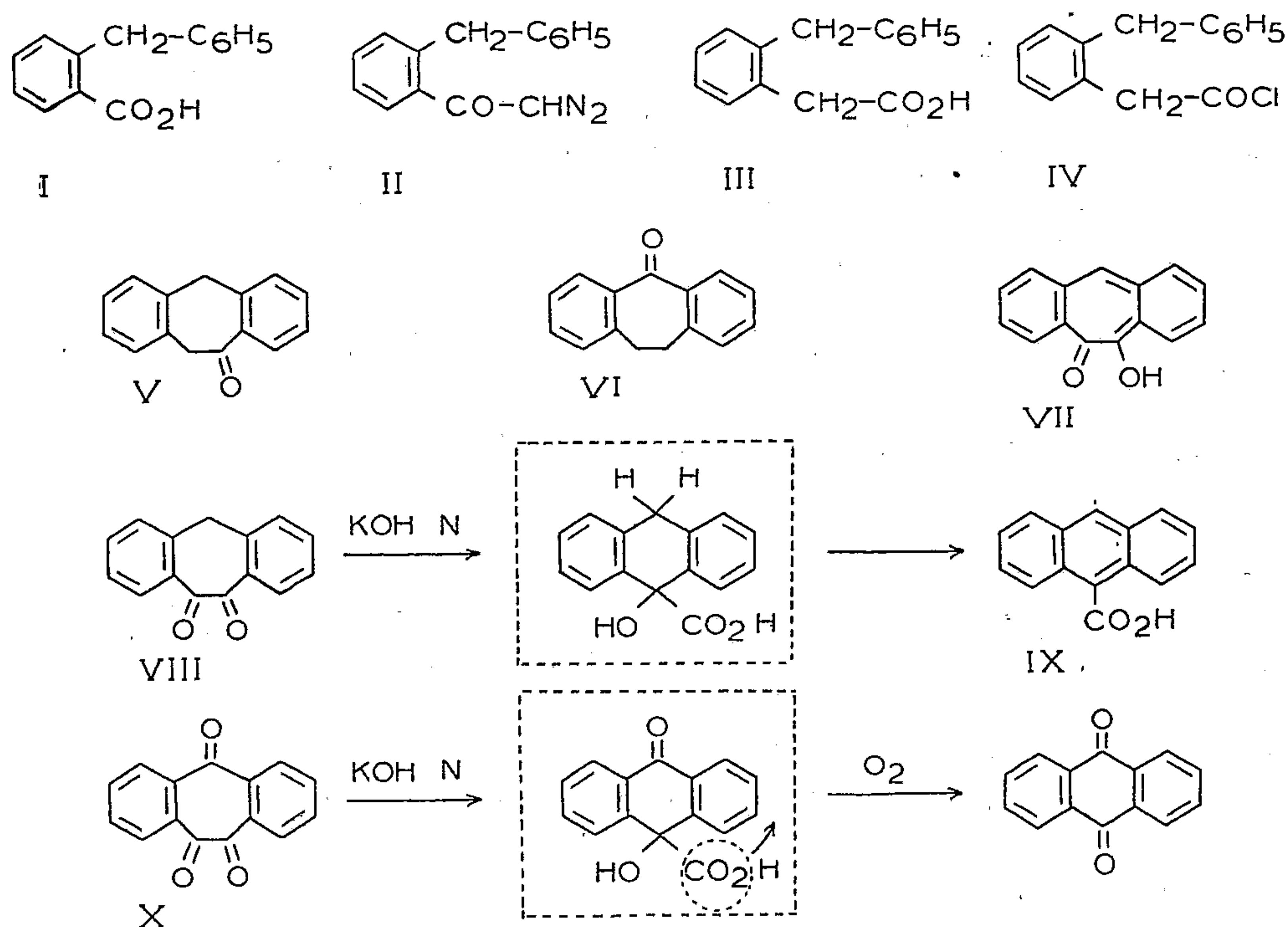
(2) W. Treibs et H. Klinkhammer, *Ber.*, 83, 1950, p. 367, et 84, 1951, p. 671.

L'acide *o*-benzyl-phénylacétique, III, avait déjà été isolé par Murahashi [3], mais par une suite de réactions qui ne pouvait constituer un mode de préparation. L'application de la synthèse de Arndt-Eistert à l'acide *o*-benzylbenzoïque, I, nous a paru être le moyen le plus avantageux d'y parvenir. En effet, l'action du diazométhane sur le chlorure de l'acide *o*-benzylbenzoïque conduit à la diazocétone, II, cristaux jaune clair, F_{inst} 71° (décomp.), qui, décomposée selon la méthode habituelle par Ag_2O en présence d'eau donne l'acide, III. Rendement global : 45 %.

L'acide *o*-benzyl-phénylacétique, III, $C_{15}H_{14}O_2$, présente au bloc un double point de fusion : 1re F_{inst} 88°, puis ressolidification et 2e F_{inst} 93-94° [F d'après [3] 93,5-94-5°].

Chlorure d'acide, IV, $C_{15}H_{13}OCl$, F_{inst} 42°.

La cyclisation de l'acide *o*-benzyl-phénylacétique est effectuée par action de $AlCl_3$ (3 mol) sur le chlorure d'acide, IV, en solution diluée dans CS_2. On obtient la dibenzo-1.2,-4.5 subérone-6, V, $C_{15}H_{12}O$, directement pure avec un rendement quantitatif, F_{inst} 72-73°. Cette cétone donne rapidement à froid des dérivés caractéristiques : oxime F_{inst} 184°, semicarbazone F_{inst} 254-256° (décomp.).



L'anhydride sélénieux permet d'oxyder d'une manière sélective les deux méthylènes inégalement activés de cette subérone. En effet, si l'on opère dans

([3]) *Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res.*, **30**, 1936, p. 180; *Chem. Zentral.*, **109**, 1938, I, p. 2168.

l'acide acétique à 110°, c'est la dicétone, VIII, qu'on recueille (Rdt 85 %) tandis que sans solvant à 210°, c'est la tricétone, X, qui se forme (Rdt 55 %).

La dibenzo-1.2, -4.5 subéranedione-6.7, VIII, $C_{15}H_{10}O_2$, se présente à l'état pur en aiguilles jaune vif sublimables, F_{Inst} 165°. Avec l'o-phénylène diamine, elle donne à froid une quinoaxline, F_{Inst} 234°.

La dibenzo-1.2, -4.5 subéranetrione-3.6.7, X, $C_{15}H_8O_3$, n'est obtenue en aiguilles jaune citron, F_{Inst} 126°, que par sublimation sous vide et recristallisation dans les solvants anhydres. Elle a en effet une tendance très marquée à fixer H_2O et le traitement du mélange d'oxydation aboutit à l'hydrate qu'on décompose par chauffage. (Une certaine tendance à l'hydratation se manifeste également chez la dicétone, mais à un degré bien moindre). La tricétone réagit à froid, d'une manière quasi instantanée avec l'o-phénylène diamine en donnant la quinoxaline, F_{Inst} 256°.

La dicétone, VIII, et la tricétone, X, subissent très facilement le réarrangement benzilique par les alcalis en solution aqueuse à froid. La dicétone conduit dans ces conditions à l'acide anthracène carboxylique-9, IX. Avec la tricétone, on voit bientôt se développer la coloration rouge du sel d'anthrahydroquinone qui s'oxyde à l'air en anthraquinone. La formation de ces composés s'explique par l'instabilité des produits primaires dihydroanthracéniques du réarrangement.

La dicétone, VIII, est, en fait, la forme tautomère d'une dibenzotropolone, VII. Cependant, son aptitude à se combiner aux réactifs du carbonyle et l'absence de coloration par $FeCl_3$ permettent de penser qu'elle n'a aucune tendance à se trouver sous la forme tropolone. De plus, le réarrangement benzilique et les condensations que peuvent produire les bases et qui sont actuellement en cours d'étude, nous ont jusqu'à présent interdit l'accès aux esters de cette forme tropolonique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'estérification de l'acide benzoïque par l'alcool isoamylique.* Note de MM. **Jean Lacroix** et **Robert Vigier**, transmise par M. Raymond Cornubert.

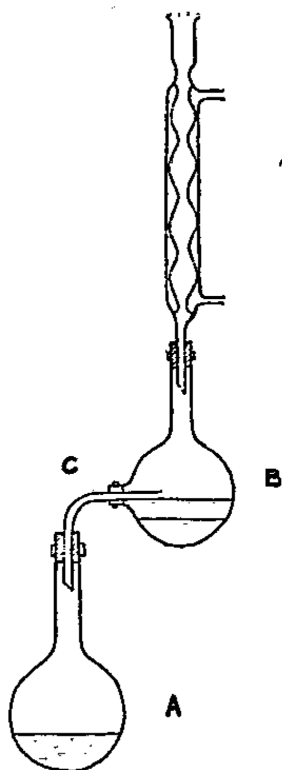
Au cours de recherches sur les insecticides de synthèse, nous utilisons une méthode ayant donné d'excellents résultats dans la préparation de sulfones aromatiques [1]. Les essais poursuivis ont pour but d'appliquer cette méthode à diverses réactions se produisant avec formation de molécules d'eau. Nous indiquons ici les résultats obtenus dans l'estérification de l'acide benzoïque par l'alcool isoamylique.

Il est généralement admis que l'acide benzoïque s'estérifie plus difficilement que l'acide acétique, et, dans le procédé classique de préparation

(1) Focque et Lacroix, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 180; Grignard, *Traité de Chimie organique*, 4, p. 228.

des esters benzoïques, on est obligé de faire intervenir une forte proportion d'acide sulfurique pour obtenir des résultats avantageux. Il est intéressant d'essayer de supprimer l'emploi de l'acide sulfurique ou, du moins, de réduire la quantité de cet acide. A cet effet, il n'est pas indiqué d'utiliser un grand excès d'alcool, car si le rendement en produit est augmenté par le recul de la limite d'estérification, le rendement horaire est insuffisant, la réaction ayant lieu à une température trop basse. Il est préférable d'éliminer l'eau produite au fur et à mesure de sa formation; le rendement en produit est augmenté par déplacement de l'équilibre; le rendement horaire est convenable, l'estérification se poursuivant à une température assez élevée. L'élimination de l'eau s'obtient au moyen d'un dispositif simple, semblable à celui utilisé dans la préparation des sulfones, et dont voici la description :

Un ballon A posé sur un appareil de chauffage contient l'acide benzoïque à estérifier [2]. Il est fermé par un bouchon portant un tube en verre C d'assez grand diamètre, coudé à angle droit. L'extrémité de la partie verticale de ce tube plongeant dans le ballon A est taillée en biseau; l'extrémité de la partie horizontale est engagée dans un bouchon fermant la tubulure latérale d'un ballon tubulé B surmonté d'un réfrigérant à reflux.



Par l'extrémité supérieure du réfrigérant, on introduit une quantité d'alcool isoamylique suffisante pour remplir le ballon B jusqu'au niveau de la tubulure latérale de manière que quelques gouttes s'écoulent par le tube coudé dans le ballon A, puis on ajoute encore 10 cm³ d'alcool isoamylique. On chauffe le ballon A de façon à obtenir une ébullition régulière et une condensation suffisante dans le réfrigérant. Au cours de l'opération,

---

([2]) En général, les expériences ont porté sur 1 mol-g d'acide benzoïque.

on peut introduire facilement dans l'appareil de nouvelles portions d'alcool pour que l'estérification de l'acide benzoïque se poursuive, la quantité totale d'alcool finalement utilisée étant à peine supérieure à la quantité théorique.

L'eau produite au cours de l'opération se sépare en formant une couche au fond du ballon tubulé. Il faut remarquer cependant que dans le cas présent, ce dispositif très simple ne permet pas la séparation absolument complète de l'eau dont la solubilité dans l'alcool isoamylique n'est pas négligeable. Un perfectionnement consiste à amener au moyen d'un tube de verre placé verticalement au-dessous de l'extrémité inférieure du réfrigérant ascendant, le liquide provenant de la condensation des vapeurs, au contact de sulfate de sodium anhydre placé dans le ballon B, dont le fond est alors maintenu à une température inférieure à 25° grâce à une réfrigération extérieure par un courant d'eau.

La quantité d'acide benzoïque estérifié après 15 h de chauffage est de 92,8 % quand on utilise le sulfate de sodium anhydre, et de 91 % en l'absence de ce déshydratant externe. Ces résultats ont été comparés à celui obtenu en chauffant le mélange équimoléculaire d'alcool isoamylique et d'acide benzoïque dans un ballon simplement surmonté d'un réfrigérant à reflux. Dans ce dernier essai où tous les produits volatils sont condensés et ramenés dans la masse liquide, le rendement obtenu après 15 h est de 30 % de la quantité d'acide benzoïque mise en œuvre. Ce rendement est bien inférieur à ceux obtenus dans les essais précédents; on en déduit que le dispositif proposé permet de déplacer nettement l'équilibre sans qu'il y ait un excès appréciable d'alcool par rapport à l'acide.

Dans une prochaine série d'expériences, nous essayerons de voir si l'acide sulfurique ou d'autres substances employées en petites quantités permettent d'augmenter le rendement horaire de la réaction.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence probable de tillites dans le Précambrien III de l'Anti-Atlas central.* Note de MM. **Lucien Cahen**, **Georges Choubert**, **Jean Hindermeyer** et **Henri Hollard**, présentée par M. Paul Fallot.

Il existe dans la boutonnière précambrienne d'El Graara, à la base du Précambrien III des schistes à galets représentant vraisemblablement des tillites.

Au cours de l'excursion C. 36 du 19e Congrès Géologique International, nous avons pu faire des observations nouvelles sur la série du Précambrien III.

D'une grande puissance et de couleur verte dominante, le complexe inférieur de cet ensemble était considéré, jusqu'à présent, comme déposé

sous un climat tempéré ou froid (1), par opposition aux dépôts sédimentaires de sa partie terminale qui, montrant des colorations violacées ou rouges, attestent des climats rubéfiants vraisemblablement chauds.

Le complexe inférieur du Précambrien III forme une partie du massif du Siroua et le couloir de N'kob (Aït Oukharda). Il réapparaît au Sud de la boutonnière précambrienne de Bou Azzer (Sud du barrage), puis se continue le long du fossé médian de celle d'El Graara. Il est constitué par quelques conglomérats, de grès fins et de schistes chloriteux et argileux (argilolites), formant des séries bien régulières, composées de bancs d'égale épaisseur, de couleur verte ou parfois violacée.

On a appelé ce complexe « série d'Irhiri » dans le Siroua et « série de Tidiline » dans le Graara (2).

Nos observations ont porté, en cours d'excursion, sur ces deux séries et en particulier sur certains faciès qui évoquent à des degrés divers, des analogies avec des formations glaciaires.

Série d'Irhiri. — Les conglomérats de base, mal calibrés, de la région de Tachaokcht ont fait penser à B. Choubert à du glaciaire. Mais il semble bien que, si la forme et le manque de calibrage des galets dénotent pour eux une origine glaciaire possible, les formations de cette région se sont certainement sédimentées sous l'eau.

Série du barrage de Bou Azzer. — Des conglomérats situés à la base du Précambrien III au Sud du barrage de Bou Azzer, sont très comparables aux tillites accompagnant les sparagmites de Norvège (L. Strømer).

Série de Tidiline. — C'est dans la « tache » d'El Graara que les dépôts offrent le plus de ressemblance avec des tillites. La formation la plus caractéristique affleure le long de la piste d'Irhtem (Tidiline) à Aït Ahmane, à mi-chemin, environ, des deux localités. Stratigraphiquement, elle se situe près de la base de la série de Tidiline.

Elle se présente ici sous forme d'une roche schisto-argileuse, gris-vert, très diaclasée, comportant d'assez rares galets disséminés, de taille variable (2 à 40 cm). Les galets de quartzite sont les plus nombreux, mais il en existe de quartz et de granite. Ils sont généralement à facettes. L'un d'entre eux portait des stries peu visibles (3), un autre était nettement impressionné.

Deux ou trois de ces couches à galet à l'aspect de tillite (d'une épaisseur de quelques mètres à 10 m chacune) sont interstratifiées dans une série de

(1) G. Choubert, *Monographies régionales* (3e série, Maroc, no 6) *du* 19e *Congrès Géologique International, Alger*, 1952, p. 93.

(2) G. Jourawsky, *Monographies régionales* (3e série, Maroc, no 1) *du* 19e *Congrès Géologique International, Alger*, 1952, p. 87-102.

(3) Rappelons que la rareté ou l'absence de galets striés ne constitue pas toujours un argument contre l'origine glaciaire. (*Voir* E. Wegmann, *Géol. Rundschau*, 39, 1951, p. 225).

schistes argileux ou gréseux verts ou vert-jaune de plus de 100 m. Vers le haut et vers le bas, chaque couche à galets passe progressivement aux schistes sans galets. Cette transition est plus rapide vers le bas; en outre, les schistes situés sous les couches à galets sont parfois chiffonnés. A la base de la série, on observe des grès arkosiques et des quartzites; ils semblent être repris parmi les éléments de la première couche à galets.

Au microscope, la pâte des couches à galets est comparable à celle de tillites de diverses provenances, par la nature et la couleur du ciment, la forme triangulaire, les dimensions et la distribution des esquilles de quartz qui y sont parsemées. Les sédiments fins de cette série montrent fréquemment une alternance de lits de grain et de coloration différents. Cependant, aucun critère net permettant de s'assurer qu'il s'agit de varves glaciaires n'a pu être mis en évidence.

D'ailleurs la sédimentation rythmée est très fréquente dans la série de Tidiline. On l'observe, par exemple, près du village du même nom dans des couches situées bien au-dessus du complexe à aspect tillitique. Il s'agit vraisemblablement de formations lacustres.

Les couches à galets de la piste d'Aït Ahmane n'ont certainement pas été déposées dans l'eau : ce n'est une formation ni torrentielle ou fluviale, ni lacustre. Il ne peut s'agir que de tillites, ou, à la rigueur, de coulées de boues enrobant des galets. Mais plusieurs caractères de ces derniers : leur forme, leur manque de calibrage, leur répartition, comme aussi l'aspect macroscopique et microscopique de la pâte et de ses constituants grossiers, enfin, le chiffonnement des schistes subordonnés aux bancs à galets et qui n'apparaît pas au-dessus d'eux, donnent à penser qu'il s'agit là de formations glaciaires.

Une étude statistique des galets et l'analyse granulométrique complète de la formation permettront peut-être de confirmer l'origine glaciaire de ces couches. Mais leur aspect extérieur nous a paru assez caractéristique pous justifier l'hypothèse apportée ici.

GÉOLOGIE. — *Les minéralisations du granite et du complexe métamorphique de Raon-l'Étape* (*Vosges*). Note de M. **Jacques Geffroy**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La région située au Sud de Raon-l'Étape est bien connue pétrographiquement, grâce aux travaux de Velain, A. Michel-Lévy et P. Termier, Gardet, Jung et E. Jérémine. En résumant les vues de ces auteurs, on peut dire qu'il s'agit d'un ancien complexe dévonien (schistes et calcaires marneux, avec intercalation de puissantes coulées andésitiques), redressé par la tectonique hercynienne, puis métamorphisé par un massif granu-

litique. Dans la vallée de la Meurthe, où ce complexe hercynien est dégagé des séries de couverture permo-triasiques, d'importantes exploitations portent (ou ont porté) sur trois catégories de roches.

On a, d'Ouest en Est :

a. Granulite, qui fut exploitée sur les deux rives de la Meurthe.

b. Produits de métamorphisme de contact (les « trapps bigarrés » des carriers) : schistes micacés, grès feldspathiques, et cornéennes amphiboliques et pyroxéniques à bancs intercalés de *grenatite* et d'*épidotite* (¹).

c. Andésite labradorique à pyroxène (le « trapp bleu » des carriers); chargée de biotite néoformée, elle a subi aussi le métamorphisme de contact. De plus, d'importants apports de silice, avec développement d'épidote, chlorite et ouralite, traduisent une propylitisation d'origine certainement hydrothermale.

Les contacts mutuels de ces formations sont faillés et ne peuvent être observés avec précision. Différents types de minéralisations, que nous avons étudiées en lumière de Wood et au microscope en lumière réfléchie, apparaissent dans les trois catégories de roches, dont chacune est caractérisée par un « style » métallogénique propre.

A. *Dans la granulite*, on observe de grosses miaroles pegmatiques (comparables à celles des granulites d'Alençon). Les faces libres des gros cristaux de quartz et de microcline sont corrodées et pénétrées de fines paillettes d'hématite. De plus, la granulite est recoupée par des filonnets de quartz gras : certains contiennent de la *molybdénite* et du *béryl* aux épontes, de la *fluorine* violette dans l'axe. D'autres sont caractérisés par de petites mouches de *bismuth natif*, associé à la séricite. Le tout est recoupé par de grandes zones broyées séricitisées, chargées d'hématite qui diffuse largement dans la granulite encaissante, dont les feldspaths prennent une teinte lie-de-vin.

B. *Les cornéennes* sont difficilement observables en place actuellement, mais dans la carrière « bigarrée », abandonnée, de gros blocs, parmi les déblais, permettent d'étudier les associations mutuelles des minerais et des roches.

La minéralisation est caractérisée par le *tungstène* et le *molybdène*, qui peuvent être associés. Cependant, la *molybdénite* est surtout cantonnée dans les *épidotites* où l'accompagnent (dans l'ordre apparent de cristallisation) : blende noire, à émulsion de chalcopyrite, galène, fluorine blanche ou rosée, calcite. La *scheelite*, en mouches atteignant 1 cm apparaît surtout dans les *grenatites*, où elle ne s'accompagne que d'un peu de pyrite.

(¹) Les galets granitiques signalés par J. Vallin (*Diplôme Ét. Sup. Fac. Sc. Nancy*, 29 février 1952) dans les grès feldspathiques de cette série sont probablement à rapporter, comme ceux des conglomérats de la vallée de la Bruche, à un cycle antéhercynien de granitisation.

L'hématite est présente dans les deux catégories de roches, où elle apparaît, soit comme un élément originel (lits d'hématite dans les cornéennes rubannées), soit comme un élément d'apport filonien, en association avec la calcite, la fluorine et les sulfures.

C. *Dans les andésites*, on constate, sur toute l'étendue de la carrière, l'existence d'un système de fines fractures avec rejets visibles à l'échelle de l'échantillon. Leur remplissage comprend : hornblende, épidote, chlorite et quartz avec les minerais suivants, dans l'ordre apparent de cristallisation : magnétite, oligiste (quartz), pyrite, blende très ferrifère, avec émulsion de chalcopyrite, chalcopyrite avec « petites étoiles » de blende (calcite). Les oxydes de fer ne sont vraisemblablement pas des produits directs de la métallogénie granitique, car on constate en bordure des filonnets une décoloration du trapp : il y a eu migration du fer des silicates, suivie de capture hydrothermale dans les filonnets. La fréquence des exsolutions en milieu solide dans la blende et la chalcopyrite caractérise une minéralisation de haute température.

De grandes zones broyées tardives (équivalentes des zones séricitisées du granite) recoupent le « trapp bleu », colmatées par une calcite exempte de sulfures, mais fréquemment rubéfiée par de l'hématite.

En somme, dans le *granite*, les minéralisations sont caractérisées par Fe, Mo, Bi et F. Dans les cornéennes par Fe, Mo, W, F, Zn, Cu et Pb. Dans les andésites, par Fe, Cu et Zn. L'étroit apparentement des minéralisations conduit à leur envisager une origine commune et à les rapporter au granite. Selon la terminologie classique, le type, essentiellement *pegmatitique et pneumatolytique* dans le granite, est *pyrométasomatique* dans les cornéennes, et *catathermal* dans les andésites.

Soulignons la présence de l'hématite, déposée dans des conditions thermiques très « étalées ». Ce minéral est très répandu dans nombre de gîtes métallifères vosgiens, à qui il confère une véritable individualité par rapport à ceux des autres massifs anciens français.

A. Lacroix avait signalé la molybdénite près de Raon, mais le type de gisement n'en avait jamais été précisé. La scheelite, le bismuth étaient inconnus. Raon constitue le troisième gisement vosgien de scheelite : le minéral existe en petites quantités dans les filons à cuivre et à molybène de Château-Lambert, qui sont d'un type métallogénique tout à fait différent. Mais il est connu depuis longtemps à Framont (où le bismuth est également présent), et cela dans des conditions de gisement assez analogues à celles de Raon : le gîte de Framont étant, au moins partiellement, de type pyrométasomatique.

On peut prévoir que d'autres points à scheelite existent dans les Vosges, aux contacts des calcaires dévoniens et des granites.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Résultats préliminaires d'expériences sur la désagrégation de roches sédimentaires par le gel.* Note de M. **Jean Tricart**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Pour éclairer la genèse des nombreux dépôts périglaciaires du Bassin de Paris, dont le rôle morphologique a été étudié ailleurs [1], nous avons entrepris des expériences sur la gélivation des roches, notamment des calcaires.

a. Conditions des expériences [2]. — Alternances de gel à — 25 ou — 30° pendant 24 h et dégel progressif jusqu'à + 10 ou + 15.

Les échantillons, prélevés dans la roche saine (carrières), ont été soumis à 10 alternances à demi-submergés dans l'eau.

On a prélevé, pour chaque formation étudiée, plusieurs échantillons dans des bancs différents. Les résultats donnés sont des moyennes brutes.

b. Résultats :

Localité.	Formation.	N.	16 mm.	16-8 mm.	8-4 mm.	4-2 mm.	Sable.	Limon.
Vitry-le-François (Marne)..	Craie blanche C^6	3	–	11,27	38	28,96	14,22	6,83
Camiers (Pas-de-Calais)....	Craie blanche C^6	4	1,42	28,35	28,38	19,07	6,18	16,15
Châtel-Censoir (Yonne)....	Calcaire crayeux rognoneux blanc J^{v}	3	72,87	19,43	5,77	1,32	1,08	1,11
Ligny-en-Barrois (Meuse)...	Calcaire coquillier marneux gris J^7	4	95,5	1,25	1	0,5	1,33	0,42
Lay-Saint-Rémy (Meuse)...	Calcaire marneux impur rognoneux gris J^3	4	95,09	1,60	1,26	0,62	0,35	0,95
Douaumont (Meuse).......	Calcaire marneux J^4 en lits très minces	4	88,46	8,48	1,96	0,37	0,24	0,41
Gravelotte (Moselle).......	Calcaire coquillier jaune, J_{iv}, milieu	3	98,09	–	0,59	0,37	0,79	0,16
	Id, gros bancs de la base	3	99,76	–	0,04	0,02	0,14	0,04
		3	99,80	–	0,02	0,03	0,06	0,1
Nancy (Forêt de Haye).....	Calcaire compact en partie recristallisé, J_{iv}, S	3	89,43	5,60	–	4,83	0,07	0,07
Lutzelbourg (Moselle).....	Grès bigarré, divers bancs	7	96,60	–	–	1,77	1,04	0,04

Sable : entre 2 mm et le tamis 300. Limons : inférieur au tamis 300. N, nombre des échantillons; S, sommet.
Les deux séries de chiffres relatives à Gravelotte (couches de base) concernent deux expériences successives de 10 alternances portant sur les mêmes échantillons, afin de déterminer l'influence de la durée.

(1) J. Tricart, *L'Est du Bassin de Paris, étude morphologique, S. E. D. E. S.*, Paris, 1950 et 1952, p. 474, 2 vol.

(2) Nos étudiants, Mme R. Rochefort et M. Schwobthaler, ont effectué certaines des mesures granulométriques.

c. Conclusions. — Le faible nombre d'échantillons étudiés doit inciter à la prudence dans les interprétations. Néanmoins, on note :

1° L'extrême diversité du comportement des roches calcaires explique la répartition très inégale des dépôts détritiques de période froide dans le Bassin Parisien et la diversité du relief périglaciaire. Le Bajocien est le moins gélif des calcaires du Nord-Est. La côte de Moselle qu'il couronne possède peu de dépôts de pente et une corniche vigoureuse. Inversement, la côte de Meuse, où les faciès marneux gélifs abondent dans les couches à Polypiers du Rauracien, a d'importants dépôts de pente, mais généralement localisés. Au débouché des plateaux du Barrois, les énormes cônes de cailloutis calcaires du Perthois, de la Plaine de Brienne, de Troyes, sont pauvres en matériel fin (sables et limons). Effectivement, la gélivation du Portlandien, du Rauracien, du Séquanien, dont provient le matériel, donne surtout des fragments de taille supérieure à 4 mm. Les plateaux du Barrois sont fortement disséqués par les vallons de solifluction qui ont apporté ce matériel aux rivières. En Champagne crayeuse, au contraire, la grève est formée de granules et d'éléments fins, semblables à s'y méprendre à ceux que nous avons obtenus. Le relief se réduit à de molles ondulations façonnées par la solifluction, rendue très active par la forte proportion des limons dans les débris [3].

2° On peut, en gros, distinguer deux types de gélivation. La *macrogélivation* met à profit les discontinuités visibles dans la roche : joints de stratification et diaclases. Elle déloge des fragments volumineux et peut agir même sur des roches peu sensibles à la microgélivation. Ainsi, le pied de la côte de Moselle montre souvent des blocs de plusieurs mètres cubes de calcaire, basculés et soliflués sur les marnes sous-jacentes. La vallée de la Zorn, à Lutzelbourg, est encombrée d'éboulis de grès bigarré, indiquant une intense action de macrogélivation, tandis que la roche résiste bien à la microgélivation [4]. La *microgélivation* opère sans liens visibles avec la texture apparente des couches, souvent obliquement aux lits. Elle pulvérise des blocs cohérents et fournit, comme produits caractéristiques, limons, granules et sables. Elle semble en rapport avec la porosité. Si l'on en juge par l'expérience, malheureusement encore unique, de Gravelotte, la prolongation de l'action du gel ne provoque pas le remplacement de la macrogélivation par la microgélivation.

3° Certaines non-concordances entre les résultats des expériences et les observations de terrain aident à poser des problèmes importants. Ainsi, la craie de Camiers est au moins aussi gélive que celle de Vitry-le-François. Or, elle forme une falaise morte vigoureuse (pente atteignant 15°), tandis

(3) J. TRICART, *Le modelé périglaciaire*, *C. D. U.*, Paris, 1950, p. 267.

(4) J. TRICART, *C. R. Somm. Soc. Géol. France*, 1949, p. 351-353.

qu'à Vitry, le modelé est celui de croupes fuyantes (pente : 1-2°). Seule une différence d'évolution morphologique peut expliquer ce contraste. La falaise de Camiers date du dernier interglaciaire, de la formation du Pas-de-Calais, et n'a subi que le froid würmien. Les environs de Vitry ont également subi du Riss. Si, comme nous le pensons avec bien des auteurs, le Riss a eu un climat plus rigoureux que le Würm, les choses s'éclairent. Un autre facteur a pu aussi intervenir : la relative immunité des pentes raides. Escarpée, la falaise originelle de Camiers ne permettait pas une saturation aisée de la craie en eau. Or, le gel à sec est inefficace.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite.* Note de M. **Raymond Wey**, présentée par M. Albert Demolon.

D'après divers auteurs les ions phosphoriques peuvent être adsorbés à la surface des colloïdes argileux par l'intermédiaire des cations échangeables de l'argile (notamment Ca_2^+) en l'absence de précipitation de phosphates calciques insolubles ([1]). Je me suis proposé de vérifier cette interprétation dans le cas d'une argile minéralogiquement pure. Une montmorillonite-H a été préparée par lavages avec HCl(N/2) et dialyse; elle possédait une capacité d'échange de 112 méquiv-g par 100 g d'argile calcinée.

Les expériences d'adsorption ont été faites sur des quantités fixes de montmorillonite-M (M étant H^+, Na^+ ou Ca_2^+ dans un volume final constant (0,2 g pour 40 cm³. La suspension contenait toujours la même quantité de P_2O_5 ($285\gamma = 7,12$ mg/l) sous forme de phosphate M et la même quantité de chlorure M(0,015N). La seule variable était le pH, réglé par un apport supplémentaire soit d'HCl soit de MOH. On homogénéise la suspension de montmorillonite-M par agitation pendant 24 h en présence du chlorure métallique correspondant et d'acide (ou de base) pour obtenir un certain pH. La durée de contact avec le phosphate ajouté est de 30 mn, la suspension étant agitée pendant ce temps. La phase argileuse est ensuite séparée par centrifugation et le pH du liquide mesuré avec l'électrode de verre. Enfin le P_2O_5 resté en solution est dosé par colorimétrie. J'ai déterminé dans des *conditions opératoires identiques* les courbes de précipitation de H_3PO_4 et de $Ca(H_2PO_4)_2$ par $Ca(OH)_2$. La quantité de chaux ajoutée contrôle le pH.

On constate dans le cas de la montmorillonite-Na (*fig.* 1) une forte diminution de la teneur en P_2O_5 de la solution, c'est-à-dire une forte adsorption par la montmorillonite dans le domaine de pH 3 à pH 6. La variation du pH entraîne celle du rapport H^+/Na^+ des cations adsorbés et la montmorillonite-Na

---

([1]) G. Barbier, J. Chabannes et P. Miallet, *Ann. Agron.*, 1, 1946, p. 7; G. Barbier et J. Chabannes, *Ann. Agron.*, 3, 1949, p. 343.

peut être totalement désaturée. Par exemple en (1) (*fig.* 1) tous les ions Na^+ sont remplacés par des ions H^+. Au contraire en (2) la saturation par Na^+ est totale : on a une montmorillonite-Na. La courbe montre qu'en fonction de la saturation, c'est-à-dire de la fixation de cations par la montmorillonite, la quantité de P_2O_5 adsorbé décroît.

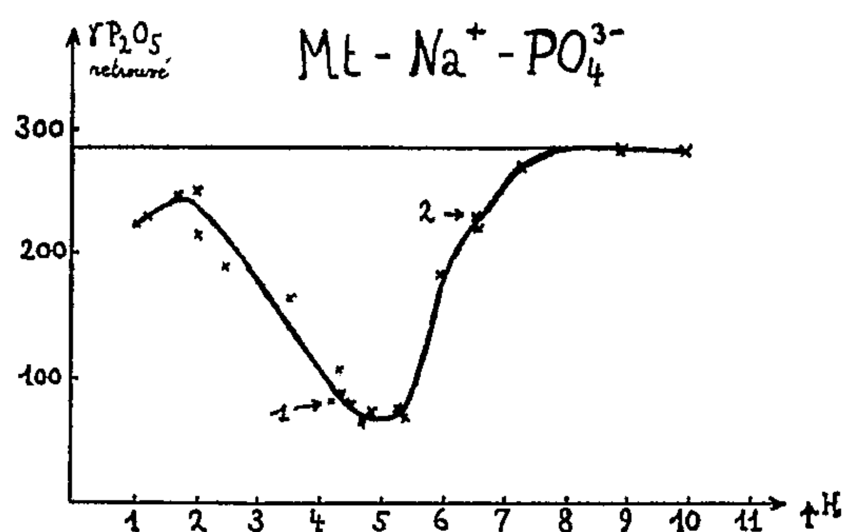


Fig. 1.

La courbe (*fig.* 2) relative à la montmorillonite-Ca a une allure analogue à celle de la montmorillonite-Na entre pH 1 et pH 7. La montmorillonite-H est représentée par le point n° 1 et la montmorillonite-Ca par le point n° 2.

On constate que l'adsorption du P_2O_5 pour les branches de courbe entre (1) et (2) est plus forte avec la montmorillonite-Ca qu'avec la montmorillonite-Na. La différence est maximum pour les deux termes ultimes : la montmorillonite-Ca pure adsorbant plus de P_2O_5 que la montmorillonite-Na.

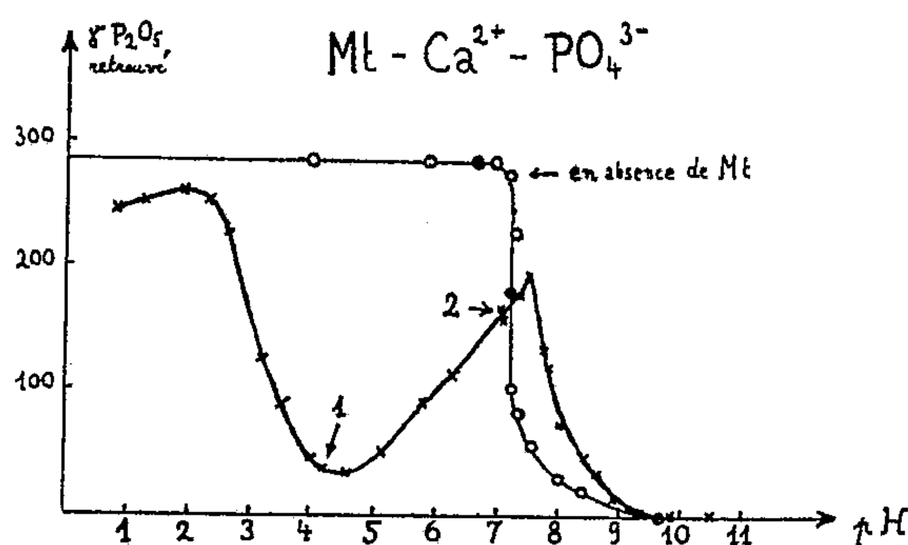


Fig. 2.

La courbe de précipitation de l'acide phosphorique par $Ca(OH)_2$ en fonction du pH coupe la branche ascendante de la courbe d'adsorption de la montmorillonite-Ca pour un pH 7 environ, (*fig.* 2).

Ces résultats peuvent s'exprimer ainsi :

1° Aux très bas pH, très faible adsorption de l'acide phosphorique.

2° Vers pH5 maximum d'adsorption de l'anion qui peut être dû à une liaison PO_4-argile.

3° A mesure que le pH remonte, moindre fixation de PO_4; celle-ci reste cependant plus marquée avec la montmorillonite-Ca qu'avec la montmorillonite-Na.

4° Au-dessus de pH 7, la concentration de la solution diminue brusquement par suite de la précipitation d'un phosphate calcique que confirme l'apparition d'une nouvelle phase cristalline dans le dépôt.

PHYSIOLOGIE. — *Activité lécithasique du foie de rats normaux et de rats cancéreux.* Note (*) de M. **Marc Pascaud**, présentée par M. Robert Courrier.

L'activité lécithasique du foie est diminuée chez les rats porteurs d'hépatome ou porteurs d'épithélioma de Guérin greffé. Cette activité est mesurée *in vitro*, par le pourcentage des phosphatides hydrolysé en fonction du temps ou par le temps nécessaire à l'obtention d'une hydrolyse atteignant 50 % du maximum.

Introduction. — Les modifications du métabolisme lipidique constatées au cours de l'évolution de l'hépatome expérimental du Rat nous ont conduit à étudier l'activité lécithasique du foie, étant donné le rôle important des phosphatides dans les phénomènes constatés. Pensant que le métabolisme d'une tumeur maligne peut entraîner des altérations du fonctionnement hépatique, nous avons également étudié l'activité de cet enzyme chez des rats porteurs d'épithélioma de Guérin greffé. Ne disposant pas actuellement d'une technique d'isolement quantitatif de la lécithase permettant son étude, nous avons adopté la technique ci-dessous.

Technique. — On utilise le rat Wistar mâle âgé de 8 à 12 mois. Après 24 h de jeûne, on pratique aseptiquement des prises homogènes de 1 à 2 g de foie. Ces prises subissent l'hydrolyse à 38° en solution saccharose 30 %; ce milieu, utilisé, par ailleurs, dans un travail analogue effectué au niveau des structures cellulaires, n'atténue pas l'activité lécithasique. On dose les phosphatides, par leurs acides gras, aux temps : 0, 4, 8, 24, 48 h; les résultats sont portés sur une courbe représentant le pour-cent d'acides gras phosphatidiques (AGP) libérés par hydrolyse en fonction du temps. Sur cette courbe, nous repérons le temps θ au bout duquel le pour-cent hydrolysé est égal à la moitié du pour-cent hydrolysé à l'équilibre. Ce temps nous renseigne sur l'activité enzymatique d'une façon analogue à la constante de Michaelis.

Nos expériences ont porté sur trois séries de rats :

A. Rats normaux (régime équilibré);

B. Rats porteurs d'hépatome induit par action combinée d'un régime déséquilibré et de *p*-diméthylaminoazobenzène (jaune de beurre);

C. Rats porteurs d'épithélioma de Guérin greffé.

(*) Séance du 16 mars 1953.

Occasionnellement, en raison du faible poids de certains foies, on mélange les foies de deux rats strictement comparables de la même série. Dans la série des rats à hépatome, on prélève les lobes hépatiques non porteurs de la tumeur principale. Ces hépatomes se trouvent à des stades variables d'évolution, appréciables par l'importance quantitative de la tumeur. Dans la série des rats porteurs d'épithélioma de Guerin greffé, les animaux sont étudiés au stade tumeur principale très évoluée, fréquemment métastases bien développées, mais jamais métastase hépatique.

Résultats expérimentaux et discussion. — Nous groupons dans les deux tableaux ci-dessous les résultats numériques relatifs aux trois séries.

TABLEAU I.

Hydrolyse des phosphatides en fonction du temps
(les nombres représentent le pourcentage des acides gras libérés par l'hydrolyse).

Rats.	Temps (h).	Nos des expériences de chaque série. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
A. Normaux	4	48	45	45	–	–	66	29	26
	8	74	59	–	72	69	69	61	46
	24	73	64	65	78	82	70	69	68
	48	87	–	65	–	82	–	–	–
B. A hépatome	4	35	20	–	–	–	–	–	–
	8	50	41	57	21	45	31	–	–
	24	–	63	62	45	57	37	–	–
	48	69	69	81	52	66	58	–	–
C. A épithélioma	4	45	34	45	26	22	–	–	–
	8	64	66	52	42	–	37	–	–
	24	–	68	64	62	49	54	–	–
	48	63	85	62	64	68	71	–	–

TABLEAU II.

θ *temps d'obtention de* 50 % *de l'hydrolyse finale* (en heures).

Nos des Rats	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Moyenne.
A. Normaux	3	$2^2/_3$	$2^1/_2$	2	$3^3/_4$	2	4	$4^3/_4$	3
B. A hépatome	4	$6^3/_4$	6	12	$4^3/_4$	12	–	–	$7^1/_2$
C. A épithélioma	3	$4^1/_2$	$2^1/_2$	5	9	8	–	–	$5^1/_3$

L'examen des tableaux et des courbes correspondantes (ne figurant pas dans cette Note) conduit à deux remarques :

1° la zone entre 0 et 24 h apparaît comme caractéristique. Dans la série des rats normaux l'équilibre est pratiquement atteint aux environs de 12 h;

2° l'activité lécithasique apparaît la plus forte chez les rats normaux.

Les rats à hépatome ont une activité très diminuée. Les rats à épithélioma ont une activité diminuée, mais de façon moins accusée.

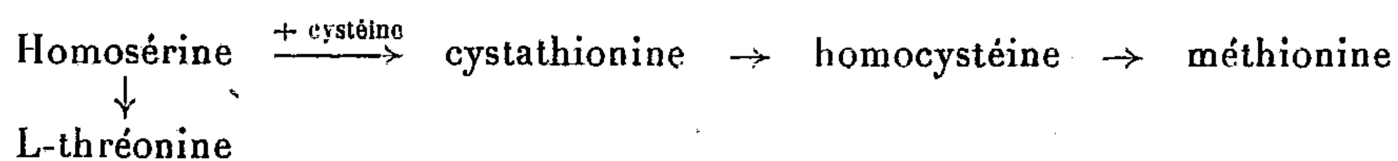
La comparaison des θ des trois séries selon le test de Student-Fischer montre que les séries A et B d'une part, A et C d'autre part sont statistiquement distinctes. La teneur en Phosphoaminolipides des foies cancéreux étant inférieure à celle des foies normaux (18 mg AGP par gramme de foie frais contre 24 mg), au temps θ (plus grand chez les premiers) la quantité absolue de phosphatides hydrolysée est plus faible. Nous sommes autorisé à conclure que la concentration en lécithase du tissu hépatique est plus faible chez les animaux porteurs d'hépatome; la même conclusion s'applique au sujet des rats porteurs d'épithélioma greffé, la teneur en phosphatides du foie de ces derniers étant sensiblement analogue à celle du foie normal.

En conclusion, la présence d'un hépatome ou même d'un épithélioma greffé entraîne une diminution de l'activité lécithasique du foie chez le Rat.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *La thréonine-synthase, système enzymatique synthétisant la* L-*thréonine à partir de la* L-*homosérine*. Note de M. **Georges-N. Cohen** et M[me] **Marie-Louise Hirsch**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les suspensions d'*Escherichia coli* synthétisent la thréonine à partir de l'homosérine.

Teas, Horowitz et Fling (¹) ont décrit un mutant de *Neurospora crassa* qui exige à la fois la méthionine et la thréonine pour sa croissance. La mutation portait sur un seul gène. La double exigence pouvait être satisfaite par l'homosérine seule. Ces résultats, entre autres, ont conduit ces auteurs à admettre que l'homosérine est un précurseur commun de la thréonine et de la méthionine :



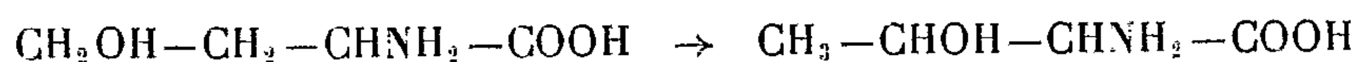
Des conclusions analogues ont été tirées par Teas (²) de l'étude de mutants de *Bacillus subtilis*; d'autre part, Amos et Cohen (³) ont décrit un mutant de *Escherichia coli*, ML 54, qui exige soit l'homosérine soit la L-thréonine pour sa croissance.

De tous les systèmes enzymatiques postulés par le schéma ci-dessus, celui

(¹) *J. Biol. Chem.*, 172, 1948, p. 651.
(²) *J. Bact.*, 59, 1950, p. 93.
(³) *Biochem. J.*, 1953 (sous presse).

qui synthétise la méthionine à partir d'homocystéine est le seul dont l'existence ait été démontrée chez un microorganisme ([4]).

Le système homosérine → thréonine :



$$CH_2OH-CH_2-CHNH_2-COOH \rightarrow CH_3-CHOH-CHNH_2-COOH$$

n'a jamais été identifié directement : sa mise en évidence chez *E. coli* fait l'objet de cette Note.

Les bactéries (souches ML, K 12 et W) sont cultivées en milieu minéral additionné de glucose (5 g/l). Les cultures sont agitées à 33 ou 37° en fioles coniques et arrêtées en phase exponentielle. Les bactéries sont recueillies par centrifugation, lavées une fois avec du tampon phosphate M/40 et amenées à la densité désirée par suspension dans l'eau. L'activité enzymatique est déterminée par dosage de la L-thréonine formée en un temps donné (10 à 60 mn) à 37° dans un mélange agité à l'air, et contenant initialement par millilitre : DL-homosérine : 250 à 2500 mμmoles; glucose : 14 μmoles; suspension bactérienne : 10 à 300 μg N. Tampon phosphate, pH 6,8 q. s. p. M/40. Tous les constituants du système et l'aération sont indispensables à l'activité. A la fin de l'essai, on porte le mélange à 100° pendant 5 mn, puis les bactéries sont éliminées par centrifugation. On prend soin, pour chaque essai, de faire simultanément un temoin sans homosérine.

La thréonine formée a été caractérisée par chromatographie sur papier; elle est dosée microbiologiquement dans l'essai et dans le témoin à l'aide du mutant ML 52 de *E. coli* qui exige la L-thréonine et l'utilise à l'exclusion de l'isomère D et de l'homosérine. Nous avons vérifié que dans nos conditions expérimentales, l'homosérine n'interfère pas avec le dosage de thréonine.

La réaction est spécifique de la L-homosérine.

Pour une quantité fixe de suspension bactérienne (154 μg N/ml), la thréonine est synthétisée à une vitesse constante pendant un temps qui varie avec la concentration d'homosérine (20 mn pour une concentration de 10^{-3} M; 60 mn pour une concentration de $2,5.10^{-3}$ M) (tableau I).

TABLEAU I.

E. coli ML. Suspension bactérienne : 154 μg N/ml. DL-homosérine : $2,5.10^{-3}$ M.

Temps (mn)	10	20	30	40	60	90
L-thréonine (mμmoles/ml)	60	120	176	250	350	387

L'activité est proportionnelle à la concentration de la suspension bactérienne (tableau II).

TABLEAU II.

E. coli ML. DL-homosérine : $2,5.10^{-3}$ M. Temps : 55 mn.

Suspension bactérienne (μg N/ml)	20	50	102	154
L-thréonine (mμmoles/ml)	37	126	240	330

([4]) F. GIBSON et D. D. WOODS, *Biochem. J.*, 51, 1952, Proceedings, V.

A saturation du système par l'homosérine, le taux de synthèse observé est de l'ordre de 3000 mμmoles de L-thréonine par milligramme d'azote et par heure.

Après la période de synthèse à vitesse constante, apparaît une phase où la synthèse de la L-thréonine semble se ralentir puis s'arrêter; enfin, la L-thréonine synthétisée pendant les phases précédentes disparaît totalement.

Ces faits s'expliquent par l'existence dans les suspensions d'au moins deux systèmes :

a. la *thréonine-synthase*, qui synthétise la L-thréonine à partir de la L-homosérine;

b. la thréonine-désaminase ([5]), qui détruit la thréonine formée, d'autant plus rapidement que la concentration atteinte est plus élevée.

Nous décrirons ailleurs la cinétique de ce système complexe ainsi que l'obtention de la thréonine-synthase dans des extraits solubles.

PHYSIOLOGIE DES INSECTES. — *Recherches sur la localisation des enzymes uricolytiques chez les Insectes.* Note (*) de M. **Pierre Razet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les enzymes de l'uricolyse sont connus actuellement chez d'assez nombreux Insectes; mais, jusqu'à maintenant, peu d'auteurs, sauf Leifert ([1]), semblent avoir tenté de rechercher leur origine.

En ce qui concerne l'allantoïnase, nous avons étudié *Gryllus bimaculatus* de Geer (Orthoptère), *Carausius morosus* Br. (Chéleutoptère), et *Carabus intricatus* L. (Coléoptère). Les divers organes de ces Insectes ont été placés à 38° dans une solution titrée d'allantoïne en milieu tamponné à pH 7,3 en présence de toluène, et l'activité de l'enzyme a été déterminée après 3 h d'action. Des expériences semblables, sans apport de substance à transformer, ont permis de connaître la quantité d'acide allantoïque apportée par l'Insecte, et il en a été tenu compte dans les résultats ci-après :

Allantoïne transformée (en mg par 100 mg de tissu).

	Tube digestif.	Tubes de Malpighi.	Appareil génital.	Hémolymphe et tissu adipeux.	Reste.
Gryllus bimaculatus	0,117	9,744	0,170	0,524	0,052
Carausius morosus	0,015	1,406	0,111	0,282	0,142
Carabus intricatus	0,119	8,500	0,329	0,167	0,058

([5]) E. Chargaff et D. B. Sprinson, *J. Biol. Chem.*, 151, 1943, p. 273.

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) *Zool. Jahrb. Physiol.*, 55, 1935, p. 131-190.

L'examen du tableau montre que l'allantoïnase est essentiellement localisée dans les tubes de Malpighi.

Des résultats analogues, prouvant la richesse des tubes de Malpighi en allantoïnase, ont été obtenus chez *Gryllus campestris* L., *Carabus problematicus* Herbst., *Dorcus parallelipipedus* L.

Chez *Carausius morosus*, nous avons effectué deux séries d'expériences complémentaires, afin de confirmer la nature malpighienne de l'allantoïnase, et nous assurer que cet enzyme est bien fonctionnel.

Un Phasme a été disséqué dans du Ringer; les tubes de Malpighi ont été enlevés, rincés au Ringer, et placés pendant 1 h, à 38°, dans une solution d'allantoïne également dans du Ringer. Après ce temps, les tubes de Malpighi, toujours mobiles et par conséquent vivants, ont été enlevés de la solution qui contenait alors une quantité d'acide allantoïque correspondant à la transformation de 0,855 mg d'allantoïne pour 100 mg de tissu.

D'autre part, 1/10 de centimètre cube de la même solution d'allantoïne a été injecté à d'autres sujets. Les dosages d'acide allantoïque ont donné les chiffres suivants rapportés à un insecte : après 1 h, 1,2 mg; après 4 h, 0,42 mg. Un Phasme en contient habituellement entre 0,12 et 0,20 mg. L'enzyme est donc fonctionnel et agit très rapidement.

La recherche de l'uricase a été effectuée chez *Gryllus bimaculatus*, et *Carabus intricatus*. Les expériences, conduites pendant 24 h avec une solution titrée d'acide urique en milieu tamponné à pH 8,0 en présence de toluène, ont donné les résultats suivants :

Acide urique transformé (en mg par 100 mg de tissu).

	Tube digestif.	Tubes de Malpighi.	Appareil génital.	Hémolymphe et tissu adipeux.	Reste.
Gryllus bimaculatus......	0,016	1,069	0,000	0,001	0,001
Carabus intricatus........	0,012	0,633	0,067	0,023	0,005

Comme pour l'allantoïnase, les nombres les plus importants sont obtenus avec les tubes de Malpighi.

Des recherches analogues sur *Calliphora erythrocephala* Mg. (Diptère Muscidé) permettent aussi de constater que l'activité de l'uricase ([2]) est maximum pour les tubes de Malpighi.

Conclusion. — Nos expériences chez *Gryllus bimaculatus* de Geer, *Caraurius morosus* Br., *Carabus intricatus* L. et *Calliphora erythrocephala* Mg. prouvent que les enzymes de l'uricolyse sont localisés essentiellement

([2]) L'allantoïnase n'ayant pu être décelée chez cette Mouche, il est nécessaire, avant le dosage, de transformer l'allantoïne en acide allantoïque, grâce à l'allantoïnase de *Soja* en présence de cyanure de potassium.

dans les tubes de Malpighi. Mais il reste à rechercher si ces organes sont réellement le siège de leur élaboration.

Il est à remarquer, en effet, qu'une telle origine des enzymes uricolytiques ne serait pas générale chez les Insectes. Des recherches effectuées par nous sur *Blabera fusca* Br. (Dictyoptère), et sur les chenilles de *Saturnia pavonia* L. et *Bombyx mori* L., ainsi que celles de Leifert sur les chenilles de *Antherea pernyi* Guér. ont permis de déceler la présence de ces biocatalyseurs surtout dans le tissu adipeux, alors qu'il semble n'en exister que fort peu dans les tubes de Malpighi.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action sélective de la trypaflavine sur la médullaire des glandes génitales de l'embryon de poulet, cultivées* in vitro, Note de Mlle **Berthe Salzgeber**, présentée par M. Maurice Caullery.

La tripaflavine, appliquée à des cultures *in vitro* de gonades embryonnaires de Poulet, a une action sélective sur la médullaire, qu'elle inhibe. Elle ramène à la structure normale ovarienne les gonades femelles qui, en culture sur milieu défini, évoluent toujours en ovotestis. Elle transforme en cordons lacunaires indifférenciés les tubes testiculaires des gonades des deux sexes.

Afin d'étudier l'action de facteurs autres que les hormones sexuelles sur les différents constituants de la gonade embryonnaire du Poulet, nous nous sommes adressés à la technique de culture d'organes *in vitro* mise au point par E. Wolff et K. Haffen [1]. On sait, d'après ces auteurs, que les glandes génitales prélevées soit avant, soit après la différenciation sexuelle, continuent leur développement *in vitro*. Chez le Poulet, les gonades mâles évoluent en testicules typiques; par contre, les gonades femelles se différencient toujours en ovotestis, non en ovaires normaux [2]. Cet ovotestis comprend un cortex normal et une médullaire aberrante, de *structure testiculaire*.

Par addition d'une solution de trypaflavine (chlorure de 3,6-diamino-10 méthylacridine) au milieu de culture, nous avons réussi à modifier les structures de l'ovaire et du testicule de poulet, cultivés *in vitro*.

1. Technique. — Les solutions de trypaflavine ont été préparées dans le liquide physiologique de Tyrode, aux concentrations de 0,01 et 0,02 %. Une goutte de cette solution, correspondant à 0,001 à 0,003 mg de la substance, est ajoutée au milieu de culture qui renferme les constituants suivants :

Gélose (8 parties), préparée dans la solution de Gey.

Liquide de Tyrode (3 parties).

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1388.

Extrait embryonnaire de poulet de 7 jours (3 parties), dilué dans le liquide de Tyrode.

Les glandes génitales gauches, prélevées sur des embryons âgés de 8 à 10 jours, sont coupées en deux parties. Dans la plupart des expériences, les deux moitiés sont déposées séparément sur le milieu de culture, privé de trypaflavine. La cicatrisation se fait rapidement et les deux explants évoluent comme des gonades entières. 24 h après l'explantation, l'un des fragments est repiqué sur un milieu, dans lequel on a introduit la solution de trypaflavine. L'autre fragment évolue sur milieu normal et servira de témoin.

Après 3 ou 5 jours de culture, les gonades sont fixées et étudiées histologiquement.

2. Résultats. — 15 ovaires sur 23 et 19 testicules sur 26 présentent des structures histologiques très différentes de celles des témoins.

Évolution du testicule et de l'ovaire témoins. — L'*ovaire* est aplati sur le milieu. Son centre est occupé par une zone massive, entourée d'une épaisse frange transparente qui correspond au cortex. A l'examen histologique, celui-ci révèle un épithélium germinatif épais, sous lequel s'étendent de nombreux nids à ovogonies. La médullaire, de structure compacte, est formée de cordons testiculaires qui renferment également des cellules germinales. Cette gonade, à cortex et noyau testiculaire, est un *ovotestis* et non un ovaire typique.

Le *testicule* a un aspect cylindrique, renflé et massif. Sous l'épithélium aplati, on observe une albuginée d'épaisseur variable et des tubes testiculaires à nombreuses spermatogonies. La différenciation est normale. Ces observations confirment les résultats obtenus par E. Wolff et K. Haffen (2).

Développement des glandes génitales explantées sur un milieu additionné de trypaflavine. — A l'aspect extérieur, les gonades diffèrent peu des témoins. Néanmoins, dans quelques cas, la partie médullaire de la glande femelle paraît moins compacte que chez le témoin. L'examen histologique révèle des structures nettement différentes de celles des gonades qui se développent sur milieu normal.

Le cortex ovarien de la gonade femelle est bien développé; il n'en est pas de même de la médullaire. Au lieu de présenter des tubes testiculaires, elle montre un réseau de lacunes, qui s'insinuent entre des cordons lâches et sans structure définie. Ceux-ci parfois montrent des vestiges d'organisation testiculaire. Les lacunes sont plus ou moins développées; elles débutent dans la région du hile et s'infiltrent progressivement à l'intérieur de la médullaire. Dans les cas extrêmes, cette dernière est considérablement réduite, occupée par d'énormes lacunes. Une telle structure se rapproche beaucoup de l'organisation d'un ovaire normal.

On observe le même effet de suppression des formations testiculaires, mais à un degré moindre, dans le testicule. L'albuginée et une partie des tubes testiculaires sont inhibées, mais l'épithélium périphérique reste toujours intact; il est parfois complètement décollé du noyau médullaire par la zone des lacunes périphériques. Dans tous les cas, aussi bien chez le mâle que chez la femelle, les cellules germinales sont conservées dans les parties non détruites de la gonade. Les tissus qui subsistent sont sains; ils ne contiennent que de très rares noyaux pycnotiques.

3. CONCLUSION. — En traitant les glandes génitales de l'embryon de poulet, explantées *in vitro*, avec des doses appropriées, variant entre 1/1000 et 3/1000 de milligramme de trypaflavine pour 0,6 cm^3 de milieu, on arrive à inhiber partiellement les formations testiculaires du testicule. *De plus, l'ovaire, dont la médullaire subit en culture la différenciation testiculaire, est ramené, après ce traitement, à sa structure normale* : un cortex normalement développé revêt une médullaire composée de tissu indifférencié et lacunaire. La trypaflavine exerce donc *une action spécifique inhibitrice sur l'un des constituants somatiques de la gonade*, la médullaire, mais elle est sans action sur l'autre constituant, le cortex. Ce résultat montre qu'une substance chimique, autre qu'une hormone, peut avoir un effet inhibiteur sur un constituant de la gonade et reproduire ainsi un effet hormonal.

MÉDECINE. — *Cortisone et hormone corticotrope* (ACTH) *dans les parasitoses à protistes sanguicoles*. Note de MM. **Henri Galliard, Jacques Lapierre, Michel Larivière** et **Robert Berdonneau**, présentée par M. Léon Binet.

Différentes observations ont été faites (1) sur l'action exaltante de la cortisone sur les parasitoses à *Plasmodium*, *Toxoplasma* et *Trypanosoma cruzi*, mais nous ne pouvons souscrire à l'avis de certains auteurs et de nos recherches nous pouvons tirer les conclusions suivantes : Dans le cas de *Plasmodium berghei* chez la Souris, la durée de l'évolution est réduite (mort en 5 jours au lieu de 7 pour les témoins, avec un taux de parasitisme de 25 % par exemple). Dans le cas de *Trypanosoma brucei*, la durée de l'évolution (6 à 11 jours) est peu modifiée, les résultats étant difficiles à apprécier en raison de la sensibilité individuelle des sujets. Par contre, avec une souche de *T. cruzi* peu virulente (Cura, Venezuela), avec une souche de *T. gambiense* d'isolement récent (souche Vaucel), avec une souche de *Leishmania enriettii* chez le Cobaye, les animaux traités par la

(1) Nous donnerons une bibliographie complète dans un travail plus détaillé sur cette question.

cortisone (1 à 3 mg par jour suivant le poids) se sont comportés exactement comme les témoins.

Nous avons aussi employé l'A. C. T. H. pour vérifier les variations de l'éosinophilie au cours de ces différentes infestations.

Plasmodium berghei. — Fabiani et Izzo (1952) ont montré que chez le Rat, le test de Thorn devenait négatif à la période d'infection maximum. Nous avons pu le vérifier sur des rats jeunes à la période agonique. Chez la Souris, nous avons vu se manifester l'irréductibilité de l'éosinophilie à des dates variables; il y a, en effet, des différences considérables dans l'évolution du parasitisme suivant le sujet, certains mourant avec un taux de parasitisme faible (25 % des hématies parasitées), mais avec une altération de l'état général et une anémie considérables. L'irréductibilité de l'éosinophilie paraît plutôt fonction de l'état général que de l'intensité du parasitisme. Mais notons qu'à la période terminale, le nombre des éosinophiles qui a décru progressivement depuis le début (1330 à 30 comme nombres extrêmes) devient extrêmement faible, contrairement au nombre total des leucocytes qui augmente considérablement.

Trypanosoma brucei (souche Institut Pasteur). — Les rats meurent vers le 11[e] jour. Le test à l'A. C. T. H. peut devenir négatif dès le 3[e] jour (30 trypanosomes pour 100 champs du microscope). A une période plus avancée, l'irréductibilité de l'éosinophilie est constante. Deux rats ont été traités (309 Fourneau) à la période agonique et guéris. Trois tests faits jusqu'au 20[e] jour après la guérison sont demeurés négatifs. Chez la Souris, le test se comporte de même, mais il est plus difficile à effectuer en raison de l'abaissement considérable du nombre des éosinophiles (comme dans le cas de *P. berghei*). Dans le cas de la toxoplasmose expérimentale chez la Souris, le test est négatif à la période terminale, mais nos expériences ne reposent que sur trop peu de cas.

Nous avons effectué le test de Thorn à l'A. C. T. H. dans un second groupe d'infestations qui évoluent de façon lente et se terminent par la guérison ou la mort. Dans le cas de *Trypanosoma cruzi* (souche Cura, Venezuela), la mort se produit rarement chez les souris de 15 g. Le test est resté constamment positif. Il en est de même dans une infestation chronique à rechutes chez *T. gambiense*, isolé récemment de l'Homme (souche Vaucel). Mais à aucun moment, ni chez le Rat, ni chez la Souris, le test n'a été modifié, et cela même chez le Cobaye, à la période de parasitisme intense préagonique. Les résultats sont les mêmes pour l'infection à *Borrelia hispanica* (mais les cas observés sont trop peu nombreux) et pour *Leishmania enriettii* chez cinq cobayes infectés et trois guéris de leur infection.

En conclusion, la cortisone n'a d'action exaltante que sur les parasites provoquant rapidement la mort des animaux (*Trypanosoma brucei*, *Plasmodium berghei*, *Toxoplasma*), mais reste sans effet, même à fortes

doses, sur les infestations chroniques (*Trypanosoma cruzi*, *T. gambiense* récemment isolé, *Borrelia hispanica*, *Leishmania enriettii*). Les résultats du test de Thorn montrent que dans les infestations de la première catégorie, le test devient rapidement négatif et l'irréductibilité de l'éosinophilie persiste jusqu'à la mort, ou après traitement et guérison (cas du *T. brucei* chez le rat). La modification du sens du test semble due, plutôt qu'à l'intensité du parasitisme, à l'atteinte de l'état général et à l'anémie, surtout dans le cas de *P. berghei*, chez la Souris. Dans les infestations chroniques, l'A. C. T. H. provoque l'éosinopénie (test positif) comme chez les témoins.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 55 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 5 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Pierre Chouard*, Recherche préliminaire sur la marche de la dépression causée par les mauvaises herbes aux céréales, dans ses rapports avec l'époque et le choix des traitements herbicides :

Page 122, tableau, 1re ligne à gauche, *au lieu de* 9 2 ± 24, *lire* 192 ± 24.

» » » ligne médiane, *au lieu de : Blé sale* (25 mai...), *lire : Blé sale* (24 mai...).

(*Comptes rendus* du 9 février 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Marcel Delépine*, Action singulière de diverses substances à fonction alcool sur la pyridination du rhodium-III hexachlorure de sodium :

Page 561, 22e ligne, *au lieu de* Sorbite 0,5, *lire* Sorbite, 0,05.

» » 30e ligne, *au lieu de* Rhodéite 0,5, *lire* Rhodéite 0,05.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1953 (*suite*).

Quelques précisions sur le chimiste Clouet et deux de ses homonymes, par RENÉ TATON. Extrait de *Revue d'histoire des sciences*. T. V, 1952; 1 feuillet 24 cm.

Centre international de synthèse. Section d'histoire des sciences. *La vie et l'œuvre de Clairaut* (1713-1765), par PIERRE BRUNET. Paris, Presses universitaires de France, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Institut national de la statistique et des études économiques pour la Métropole et la France d'Outre-Mer. *Annuaire statistique*. Cinquante-huitième volume. 1951. Résumé rétrospectif (Partie française et partie internationale). Paris, Imprimerie nationale, 1952; 1 vol. 26 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. I. *Méthodologie. Notions géométriques*, par JEAN-LOUIS DESTOUCHES. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire. XXII. *Végétation et flore de la région montagneuse du Nimba*, par RAYMOND SCHNELL. Dakar, I.F.A.N., 1952; 1 vol. 28,5 cm (présenté par M. A. Chevalier).

Carte géologique de l'Indochine au 1/500 000e. *Notice sur la feuille de Mong Tzeu*, d'après les travaux de MM. ZEIL, LÉON DUSSAULT, CHARLES JACOB, HENRI MANSUY, ÉTIENNE PATTE, JACQUES FROMAGET, ALFRED LACROIX, JOSUÉ-HEILMAN HOFFET, EDMOND SAURIN, par JACQUES FROMAGET. *Notice explicative*. Hanoï, 1941; 1 fasc. 24 cm.

Les prix Nobel en 1951. Stockholm, Imprimerie royale P. A. Norstedt and Söner, 1952; 1 vol. 25 cm.

Traité élémentaire de physiologie humaine, par HENRI FRÉDÉRICQ, 3e édition revue et corrigée. Paris, Masson, et Liége, H. Vaillant-Carmanne, 1952; 1 vol. 24 cm.

Traité de physique théorique et de physique mathématique. III. *Éléments de théorie des quanta et de mécanique ondulatoire*, par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. III. *Pages choisies d'analyse générale* par MAURICE FRÉCHET. IV. *Les systèmes axiomatiques de la théorie des ensembles*, par HAO WANG et MC NAUGHTON ROBERT. Paris, Gauthier-Villars, et Louvain, E. Nauwelaerts, 1953; 2 vol. 25 cm.

Cours de chimie industrielle, par G. DUPONT. T. IV. *Industries organiques*. Deuxième édition. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 25,5 cm.

Thermodynamique, par YVES ROCARD. Paris, Masson, 1952; 1 vol. 24 cm (présenté par M. J. Pérès).

Ministère de l'agriculture. Office national interprofessionnel des céréales. Commission des Blés durs. *Les blés durs et leurs pâtes*, par M. Pignarre, 1952 ; 1 fasc. 27,5 cm.

Les extraits de la revue scientifique, *Lucien Cuénot, biologiste et philosophe*, par Louis Bounoure. Fasc. 3, nº 3317, p. 155 à 164. Paris, Éditions de la revue scientifique, 1953 1 fasc. 32 cm.

Collection des actualités biologiques. *Histochimie et cytochimie animales. Principes et méthodes*, par L. Lison. *Deuxième édition*. Paris, Gauthier-Villars, 1953 ; 1 vol. 21 cm.

Notulæ systematicæ, par Henri Humbert. T. IV. Fasc. 4. Livre dédié à la mémoire de François Gagnepain 1866-1952. Paris, Laboratoire de phanérogame du Muséum national d'histoire naturelle, 1952 ; 1 vol. 25,5 cm.

Harald Bohr. Collected mathematical works in three volumes. I. *Dirichlet series the Riemann zeta-function.* II. *Almost periodic functions. København, Dansk mathematisk; forening*, 1952 ; 2 vol. 28 cm.

Centre international de synthèse. *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. La physique quantique restera-t-elle indéterministe ?*, par Louis de Broglie. Paris, Presses universitaires de France, 1952 ; 1 fasc. 24 cm.

Det kongelige industri-Handverkog skipsfartsdepartement-Norsk Polarinstitut. *Skrifter*. Nr 97 The Dowtnonian and Devonian vertebrates of Spitzbergen. IX. *Morphologic and systematic studies of the Spitzbergen cephalaspids. Results of Th. Vogt's expedition* 1928 *and the english-norwegian-swedish expedition* 1939, by Gustav Wángsjö A. *Text*. B. *Plates*. Oslo, I Kommisjon hos Jacob Dybwad, 1952 ; 2 vol. 26,5 cm.

Pierre Perrault, auteur d'un traité « de l'origine des fontaines » et d'une théorie de l'expérimentation, par Suzanne Delorme. Extrait des *archives internationales d'histoire des sciences*, nº 3, 1948 ; 1 fasc. 24 cm.

Une famille de grands commis de l'État amis des sciences au XVIIIe *siècle : Les Trudaine*, par Suzanne Delorme. Extrait de la *Revue d'histoire des sciences*. T. III, nº 2, 1950 ; 1 fasc. 24,5 cm.

L'Académie royale des sciences. Ses correspondants en Suisse, par Suzanne Delorme. Extrait de la *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. T. IV, nº 2, 1951 ; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 MARS 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des Fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 8 avril, au lieu du lundi 6.

COSMOLOGIE. — *Sur quelques conséquences de l'expansion de l'Univers, au sujet de l'exploration de l'espace.* Note de MM. **JEAN BECQUEREL** et **PAUL COUDERC.**

La possibilité, pour les vitesses de récession, de dépasser la vitesse de la lumière, engendre couramment des idées fausses sur l'horizon cosmique. Les métriques fonctions du temps imposent à l'exploration de l'espace des restrictions malaisées à expliciter dans le cas le plus général : nous pouvons cependant les préciser si l'espace est fermé, et nous donnons des exemples pour le modèle d'Univers de Lemaître.

On sait que la limitation des vitesses à celle de la lumière, imposée par la théorie de la relativité aux « vitesses propres » des mobiles, ne s'applique pas aux vitesses de récession des galaxies, qui sont la manifestation d'une *métrique fonction du temps*.

Il est couramment prétendu que l'exploration de l'espace est *nécessairement* limitée au domaine où les vitesses de récession sont inférieures à celle de la lumière, et qu'ainsi restera faible la portion d'espace accessible à l'étude, quel que puisse être le progrès futur des instruments d'observation. Cette assertion simpliste est fausse de plusieurs façons. D'abord, les galaxies rayonnent depuis une époque très reculée et peuvent demeurer repérables sous des états suffisamment anciens. D'autre part, dans un Univers en expansion indéfinie, il n'est pas nécessaire qu'une galaxie dépasse, dans sa récession, la vitesse de la lumière pour que ses états ultérieurs nous demeurent à jamais inconnus : nous verrons qu'une récession bien moindre peut établir la coupure. Enfin, dans l'assertion initiale, la vitesse de récession semble tacitement assimilée à une

vitesse propre et confondue avec la vitesse tirée du déplacement des raies spectrales par la formule classique de Doppler-Fizeau : or, dans une Note récente [1], nous avons souligné que l'effet optique de récession est physiquement différent de l'effet Doppler, et que la vitesse ainsi calculée est fictive.

Les restrictions imposées à l'exploration de l'espace sont malaisées à expliciter et présentent divers aspects. Nous les considérerons seulement dans les modèles d'Univers qui comportent un espace *fermé*, homogène et isotrope à une échelle ultra-macroscopique, dont le rayon $R(t)$ est fonction du temps.

Soit une galaxie suffisamment lointaine pour que sa vitesse propre soit négligeable devant sa vitesse de récession : sa distance angulaire χ peut alors être considérée comme constante, et sa distance vraie à l'époque t est $r = \chi R(t)$.

Si t_2 est l'époque de réception de la lumière émise à l'époque t_1, on a :

$$\text{(A)} \qquad \chi = c\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{R(t)}.$$

a. Pour une époque de réception t_2 donnée, la distance angulaire χ est d'autant plus grande que l'époque d'émission t_1 est plus ancienne. On peut recevoir information d'un point *quelconque* de l'espace, sous la condition que l'évolution antérieure à t_2 ne limite pas χ à une valeur inférieure à π et pourvu, naturellement, que l'objet émetteur de lumière ait déjà existé à l'époque t_1.

b. Supposons maintenant, comme dans certains modèles d'Univers (celui de Lemaître, en particulier), que $R(t)$ croisse indéfiniment. Fixons une époque d'émission t_1 : χ est fonction croissante de t_2 et tend vers un maximum qu'on obtient en faisant t_2 infini. La formule (A) détermine ainsi la plus grande distance angulaire que puisse franchir la lumière émise à l'époque t_1 par une source placée n'importe où, et ce maximum de χ est d'autant plus petit que t_1 est plus grand. En particulier, si nous prenons pour t_1 l'époque actuelle, le maximum χ_A qui lui correspond délimite autour de nous une portion d'espace en dehors de laquelle aucune évolution *future* ne sera jamais décelée par la lumière. Nous donnerons à χ_A le nom d'« *horizon actuel* » : mais il ne faut pas que cette dénomination évoque l'idée que χ_A limite le repérage de sources lumineuses situées à des distances angulaires plus grandes, car nous pouvons connaître, et les générations futures pourront encore observer, des états qui ont existé au delà de χ_A *avant* l'époque actuelle.

c. Donnons-nous maintenant une valeur de χ inférieure ou égale à π, en conservant l'hypothèse que $R(t)$ croît indéfiniment. Faisons t_2 infini et admettons que l'évolution de l'Univers permette à la formule (A) de donner une solution $t_1 = T$ pour la valeur de χ choisie. T est l'époque à partir de laquelle un objet situé à la distance χ de l'observateur devient *inconnaissable*, puisque

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 983

la lumière émise postérieurement à T ne parviendra jamais à la Terre : nous appellerons T l'*époque critique*. Mais il est essentiel de noter que des états de l'objet *antérieurs* à T ont pu, ou pourront être observés; autrement dit : un objet devenu inconnaissable n'est pas irrepérable dans un état antérieur à son époque critique.

Pour les astres situés sur l'horizon actuel χ_A, il est évident que l'époque critique est l'époque actuelle.

Au jour t_2 où l'astronomie décèle l'existence d'une galaxie dont la distance angulaire a une certaine valeur χ_0, les photons reçus datent d'une époque $t_1 = t_0$ déterminée par (A), et la science peut avoir l'espoir d'étudier l'évolution de cette galaxie depuis t_0 jusqu'à une époque d'autant plus proche de l'époque critique que la Terre sera habitée plus longtemps.

Quelques exemples dans la théorie de Lemaître. — Nous n'avons qu'à appliquer les formules données dans notre Note rappelée plus haut, à laquelle nous prions le lecteur de se reporter.

Pour χ donnée, en faisant dans (7) $x_2 = 1$ (t_2 et q_2 infinis), on obtient la valeur de x_1 qui, portée dans (6), fournit l'époque critique T. χ étant comprise entre π (point antipode) et zéro, il existe toujours une valeur d'expansion Q, donnée par $x_1 = \sqrt{1 + 2/Q}$, correspondant à une époque critique : on trouve $Q = 1{,}073$ (²) pour $\chi = \pi$, et Q croît indéfiniment si l'on fait tendre χ vers zéro.

La vitesse de récession (8) à l'époque critique est toujours inférieure à la vitesse de la lumière : égale à 0,224 c pour $\chi = \pi$, elle tend vers c à mesure que χ décroît jusqu'à zéro.

Les résultats numériques qui vont suivre exigent qu'on se soit donné la valeur q_A de l'expansion actuelle, et celle du rayon R_E de l'Univers d'Einstein. Nous adopterons $q_A = 1{,}5$ (Note précédente), d'où résulte, d'après (5), où $dq_A/q_A\,dt = v_D/d_H$ pour les galaxies assez proches est assez bien connu, que R_E est voisin de 10^9 années-lumière. Nous prendrons le nombre rond 10^9; mais des valeurs notablement différentes ($q_A = 2$, d'où $R_E = 1{,}5 \cdot 10^9$ a-l, serait acceptable) ne modifieraient pas la signification des résultats.

1° La distance actuelle du point antipode est $4{,}71 \cdot 10^9$ a-l; *sa vitesse de récession dépasse de* 38,5 % *la vitesse de la lumière;* nous pouvons cependant en recevoir aujourd'hui des photons émis il y a $3{,}56 \cdot 10^9$ ans (³), alors que l'expansion était 1,016, la distance de ce point $3{,}19 \cdot 10^9$ a-l, et sa vitesse 0,051 c. A fortiori, *nous recevons des photons d'une source quelconque,* sous l'unique

(²) De Sitter avait déja calculé que la lumière ne peut plus faire le demi-tour de l'espace, depuis que la valeur $q = 1{,}073$ a été atteinte.

(³) La distance vraie $\chi R(t_2)$ d'une source lumineuse à l'époque t_2 d'observation est supérieure à la longueur $c(t_2 - t_1)$ du trajet parcouru par la lumière. Cependant, l'évaluation de $\chi R(t_2)$ en années-lumière ne doit pas engendrer d'ambiguïté, l'année-lumière représentant une longueur ($9{,}463 \cdot 10^{12}$ km).

condition (évidente) qu'elle soit assez vieille pour que sa lumière ait eu le temps de nous parvenir.

2° Soit une galaxie pour laquelle l'époque critique est l'époque actuelle : elle est sur l'horizon actuel, à une distance angulaire $0,462\pi$. Sa distance est $2,18.10^9$ a-l, et sa vitesse 0,640 c. La lumière que nous en recevons a été émise il y a $1,79.10^9$ ans ($q_1 = 1,094$), alors que sa distance était $1,59.10^9$ a-l, et sa vitesse 0,132 c.

Cette galaxie atteindra la vitesse c dans 581 millions d'années.

Dans un milliard d'années, l'expansion sera 2,16; la même galaxie sera distante de $3,14.10^9$ a-l, et sa vitesse sera de 35 % supérieure à c : la Terre en recevra des photons qui, actuellement, sont déjà en route depuis $1,16.10^9$ ans, époque à laquelle l'expansion était 1,17, la distance de cette galaxie $1,70.10^9$ a-l, et sa vitesse 0,238 c. Tant que la Terre existera, elle recevra de cette galaxie des photons qui sont déjà émis aujourd'hui.

En définitive, notre exposé met en évidence l'inexactitude de l'assertion courante rappelée au début de la présente Note.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Zygophyllacées. Développement de l'embryon chez le* Zygophyllum Fabago *L.* Note de M. **René Souèges**.

L'embryon du *Zygophyllum Fabago* L. se développe selon des lois fondamentalement identiques à celles qui ont été observées chez le *Tribulus terrestris* L.; des différences, tout à fait secondaires, ne peuvent être relevées que dans la construction du suspenseur. Ces lois permettent de séparer nettement les Zygophyllacées de toutes les familles dont on les rapproche d'ordinaire dans les classifications courantes.

Le type embryonomique du *Tribulus terrestris* L., dernièrement défini ([1]), est apparu comme l'archétype d'une famille embryogénique nouvelle, qui a trouvé sa place tout indiquée dans la série B' de la deuxième période de la classification embryogénique. Les Zygophyllacées ne possèdent que 130 espèces environ dont une soixantaine appartiennent au seul genre *Zygophyllum*. Il était intéressant de savoir si l'on retrouverait dans ce genre, tout particulièrement représentatif de la famille par le nombre de ses espèces et par ses caractères morphologiques, les processus embryogéniques précédemment observés chez le *Tribulus*, ou si, au contraire, apparaîtraient, dans ces mêmes processus, des différences plus ou moins profondes venant à l'appui de la séparation des genres de la famille en deux tribus, les Zygophyllées et les Tribulées, selon la présence ou l'absence d'albumen dans la graine.

La figure 2 représente la tétrade *première*, linéaire, de la catégorie C_2, qui succède au proembryon bicellulaire (*fig.* 1). Les deux éléments inférieurs de cette tétrade donnent naissance à un suspenseur filamenteux, étroit, assez long, constitué d'une série de cellules

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1817.

superposées. Ce suspenseur reste longtemps visible, sa base étant entourée par un albumen encore nucléaire. Il est difficile de suivre la filiation cellulaire, qui préside à sa construction; elle doit être, d'ailleurs, assez variable, puisque déjà, dès le stade pentacellulaire, c'est tantôt la cellule-fille supérieure (*fig.* 3), tantôt la cellule-fille inférieure (*fig.* 4 et 5), de la cellule basale, qui se cloisonne la première avant sa sœur.

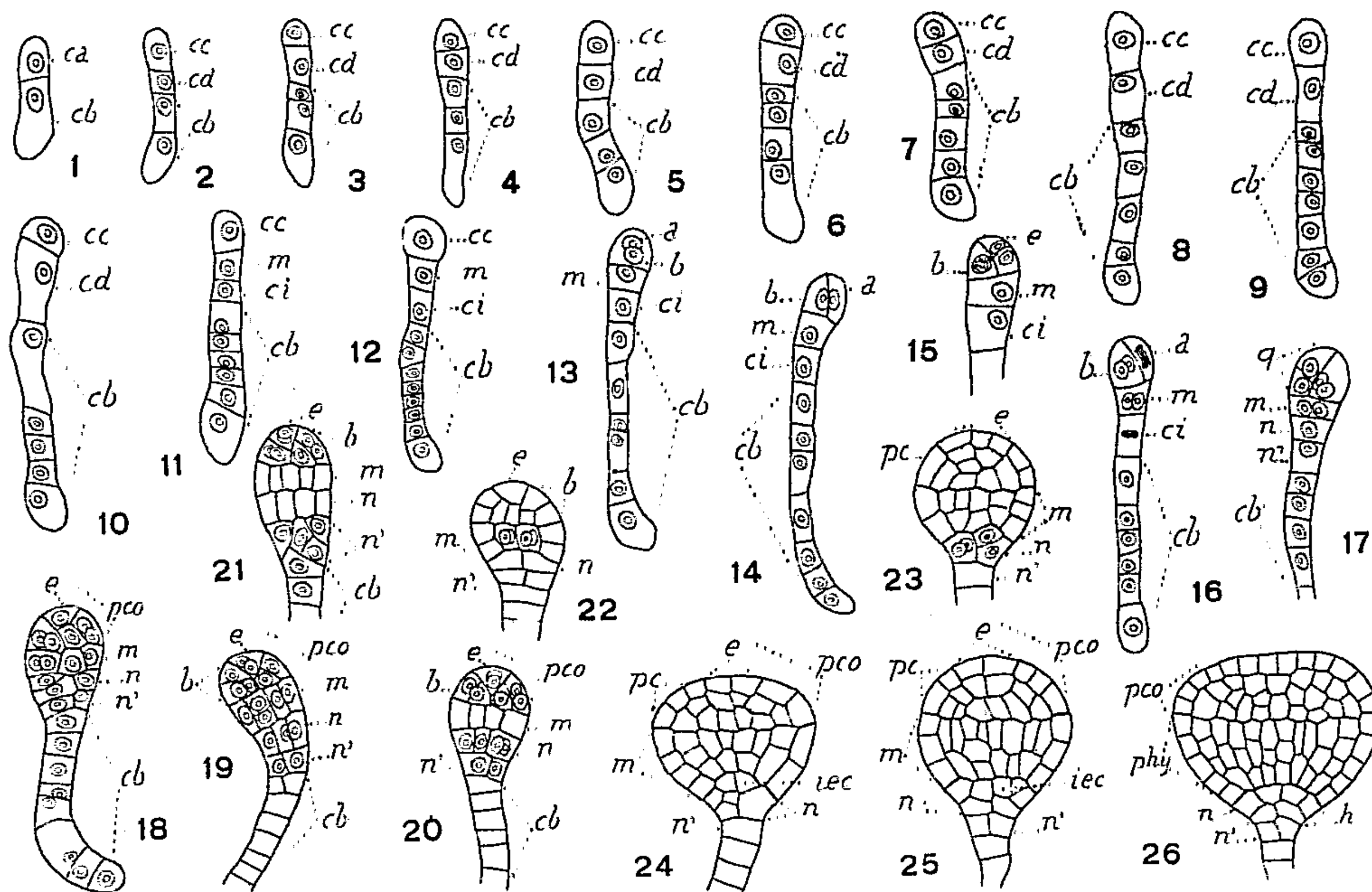


Fig. 1 à 26. — *Zygophyllum Fabago* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca*, cellule apicale du proembryon bicellulaire; *cb*, cellule basale ou partie inférieure du suspenseur; *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *a* et *b*, cellules-filles de *cc* ou groupes cellulaires qui en dérivent; *m*, cellule-fille supérieure de *cd* ou hypocotyle, *phy*; *ci*, cellule-fille inférieure de *cd* donnant *n* ou hypophyse et *n'* ou petite fraction du suspenseur; *c*, quadrants; *e*, épiphyse; *pco*, partie cotylée *s. lato*, et *pc*, partie cotylée *s. stricto*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. G = 180.

Les blastomères *cc* et *cd* de la tétrade première restent assez longtemps indivis; par leurs dimensions et par l'aspect de leur contenu cytoplasmique, ils demeurent toutefois fort distincts des éléments du suspenseur inférieurement placés. La figure 11, comparée à la figure 10, apporte la preuve de la division transversale de *cd* en deux cellules superposées, *m* et *ci*; les figures 13 et 14 permettent de voir comment, par cloisonnement oblique, *cc* donne naissance aux deux cellules juxtaposées, légèrement dissemblables, *a* et *b*. Les quatre blastomères *a*, *b*, *m* et *ci*, qui résultent de ces dernières segmentations et qui tirent origine de la cellule apicale, constituent une tétrade *seconde*, de la catégorie B_2.

A la période de divisions suivantes, *m* se partage longitudinalement (*fig.* 16, 17) et *ci* transversalement; dans la figure 16, les éléments nucléaires de *ci* seraient au stade de la plaque équatoriale. Selon les processus aujourd'hui maintes fois décrits, les deux éléments *a* et *b* produisent quatre quadrants en disposition tétraédrique. Il n'a pas été possible de rencontrer le stade précis des quatre cellules-quadrants (*fig.* 17), mais les figures 15 et 16 ne peuvent laisser subsister aucun doute sur leur mode de formation et leur disposition. Au terme de ces divisions, se trouve constituée, aux dépens de *cc* et de *cd*, une forme à huit cellules qui représente la troisième des générations cellulaires comptées à partir de la

cellule apicale. Dans les figures 18 à 21, on peut voir comment se cloisonne le quadrant épiphysaire du sommet, par parois d'abord anticlines, puis périclines (*fig.* 24, 25). Les trois autres quadrants produisent la partie cotylée *s. stricto*.

Les deux éléments juxtaposés de l'étage *m* (*fig.* 16, 17), par divisions verticales, donnent une assise cellulaire (*fig.* 18, 20, 21) qui prend peu après des cloisons transversales (*fig.* 19, 22, 24) et engendre finalement la partie hypocotylée (*fig.* 25, 26). A ce moment, sous le dermatogène bien distinct, la masse centrale embryonnaire se montre à peu près homogène.

L'élément *n* (*fig.* 17), à son tour, par cloisons verticales, produit quatre cellules circumaxiales qui peuvent, ou bien se cloisonner transversalement (*fig.* 23, 24) pour donner, vers le haut, les initiales de l'écorce de la racine et, vers le bas, le primordium de la coiffe, ou bien prendre de nouvelles parois verticales et former une assise (*fig.* 19, 20, 21) dont les processus suivants de division et les fonctions rappellent ceux qui ont été indiqués au sujet de l'*Erodium cicutarium*. De toute manière et en règle générale, *n* engendre une hypophyse véritable, génératrice des *iec* et de la portion centrale de la coiffe. L'élément *n'* (*fig.* 17) peut rester indivis (*fig.* 24); le plus souvent il produit seulement deux cellules juxtaposées (*fig.* 18, 19, 20, 25, 26); parfois, il se segmente obliquement et donne naissance à un massif cellulaire irrégulier (*fig.* 21). En règle générale, les éléments engendrés par *n'* s'ajoutent à ceux du suspenseur; ils ne contribuent nullement à la construction de l'embryon proprement dit.

Somme toute, les lois fondamentales du développement chez le *Zygophyllum Fabago* L. sont les mêmes que celles qui ont été décrites chez le *Tribulus terrestris* L. : même tétrade *première* en C_2, dans les deux cas, même tétrade *seconde* en B_2, même disposition tétraédrique des quadrants, même forme octocellulaire à la troisième génération à partir de la cellule apicale. Ces lois trouvant leur point d'application dans cette dernière cellule, les deux espèces se rangent dans la deuxième période du système embryogénique. Par leur tétrade seconde en B_2, servant, dans cette période, à définir le dixième groupe, et par les fonctions histogéniques de la cellule *cd*, caractéristiques du mégarchétype II, la même place leur est assignée dans la classification périodique. Les différences qu'offrent leurs formes embryonnaires sont accessoires; elles concernent surtout la forme, les dimensions et la construction du suspenseur.

Il n'est pas inutile d'ajouter que, par les caractères embryogéniques bien tranchés que présentent les chefs de file de leurs deux tribus, les Zygophyllacées, dans l'état actuel des recherches, se détachent nettement de toutes les autres familles de la série des Disciflores.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule émanant de l' « Accademia Nazionale dei Lincei » intitulé : *Guido Castelnuovo. Commemorazione tenuta nella Seduta a Classi riunite del* 13 *dicembre* 1952.

M. **Henri Humbert** fait hommage à l'Académie de cinq nouveaux fascicules de la *Flore de Madagascar et des Comores*, publiée sous sa direction et sous les

auspices du Gouvernement général de Madagascar, comprenant les familles suivantes : *Moracées*, rédigée par MM. Henri Perrier de La Bâthie et Jacques Leandri; *Linacées, Erythroxylacées, Zygophyllacées. Myrsinacées. Ebénacées*, par M. Henri Perrier de La Bâthie; *Chlénacées*, par M. Alberto Cavaco.

M. **Bertil Lindblad** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire publié avec M. Ray G. Langebartel dans les « *Stockholms Observatoriums Annaler* », et intitulé : *On the dynamics of stellar systems.*

M. **Jules Rouch** adresse en hommage à l'Académie une plaquette intitulée : *Le Prince Albert Ier de Monaco, Fondateur du Musée Océanographique.*

M. **Louis Néel** adresse à l'Académie une collection de tirages à part de ses travaux sur les phénomènes magnétiques et la physique du Métal.

M. **Gottlieb Flückiger** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire intitulé : *L'épizootie de fièvre aphteuse de* 1951-1952 *et les moyens utilisés pour la combattre dans les différents pays de l'Europe occidentale.*

DÉSIGNATIONS.

MM. **Maurice Caullery, Louis Fage** et **Pierre-P. Grassé** sont désignés pour représenter l'Académie au **XIVe Congrès international de Zoologie**, qui aura lieu à Copenhague, du 5 au 12 août 1953.

M. **Léon Moret** est adjoint à M. **Charles Jacob**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie au **IVe Congrès international de l'Association internationale pour l'étude du Quaternaire (INQUA)**, qui se réunira à Rome et à Pise, du 10 août au 10 septembre 1953.

CORRESPONDANCE.

MM. **Georges Deflandre, Raymond Delaby** et **Pierre Girard** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

L'Académie est informée de la Cérémonie qui a eu lieu à Pavie, le 27 mars 1953, pour commémorer le cinquantième anniversaire de la première communication de **Adelchi Negri** sur l'Étiologie de la rage.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de Walter Robyns. *Spermatophytes*. Vol. I, Fasc. II, par André Lawalrée.

2° Juan C. Goñi. *Arenas negras ilmenitico-monaciticas del litoral sur uruguayo*.

3° Raúl Vaz Ferreira. *Observaciones sobre las Islas de Torres y de Castillo Grande*.

4° *Instituto Agronômico do Estado de São Paulo* (Campinas). *Histórico, Organização, Finalidades*.

5° Instituto agronômico do Estado, em Campinas. *Taxonomia de Coffea Arabica L. Descrição das variedades e formas encontradas no Estado de São Paulo*, par C. A. Krug, J. E. T. Mendes et Alcides Carvalho.

6° *Zdeňku Nejedlému Československá Akademie věd* (Praha).

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Sur les corps topologiques et les valuations.* Note (*) de M. **Isidore Fleischer**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Il est démontré que la condition (V) due à Bourbaki (*Topologie générale*, chap. III, Groupes topologiques, p. 57) (¹) et à Kaplansky (*Duke Math. J.*, 14, 1947, p. 527), nécessaire pour que la topologie d'un corps puisse être définie par une valuation, est aussi, avec des hypothèses supplémentaires naturelles, suffisante.

Toutes les topologies qui interviendront ici sont supposées séparées et non-discrètes. Dans un corps topologique un ensemble est dit *borné* si pour chaque voisinage de zéro, U, il existe un voisinage de zéro V tel que VB (ensemble des produits vb) et BV soient tous deux contenus dans U.

Soit K un corps. Une *valuation à valeurs réelles* est une application $x \to |x|$ de K dans les nombres non-négatifs telle que $|x| \neq 0$ si $x \neq 0$, $|xy| = |x|\,|y|$, $|x \pm y| \leq |x| + |y|$. Si cette application jouit de la propriété plus forte $|x \pm y| \leq \max(|x|, |y|)$, elle sera appelée *valuation non-archimédienne*. Puisque l'addition n'intervient plus dans cette définition on peut la généraliser, suivant Krull, aux groupes totalement ordonnés quelconques. On note un tel groupe Γ multiplicativement et on ajoute un élément 0 satisfaisant à $0 \leq \alpha$, $0\alpha = 0$, pour chaque $\alpha \in \Gamma$. Alors on peut définir les valuations non-archimédiennes à valeurs dans Γ.

Chaque valuation induit sur K une topologie compatible avec sa structure

(*) Séance du 23 mars 1953.

(¹) Bourbaki l'appelle (KT_a). Signalons ici que la condition (KT_b) du Livre V, chap. 1, p. 31 lui est équivalente pour les corps non-discrets.

de corps : un système fondamental de voisinages de zéro est donné par les ensembles $\{x : |x| \leqq \alpha\}$ où $\alpha \neq 0$ appartient à Γ. (Les ensembles bornés coïncident alors avec les ensembles à valeurs majorées). Cette topologie satisfait en outre à la condition suivante :

(V) : *Quel que soit le voisinage de zéro,* U, $(\complement U)^{-1}$ *est un ensemble borné.*

On peut énoncer cette condition d'une façon plus imagée en se servant de la construction suivante : pour chaque sous-ensemble X de K, posons $X^* = (\complement X)^{-1}$ [ou $\complement(X^{-1})$ si $0 \varepsilon' X$], de façon que $X^{**} = X$. Or, dans un corps topologique quelconque, B^* est un voisinage de zéro pour chaque ensemble borné B. En effet, soit U un voisinage de zéro tel que $1 \varepsilon' UU$ et soit $B\lambda \subset U$ pour $\lambda \neq 0$, alors $U \subset U^* \subset \lambda^{-1} B^*$. Les corps du type (V) sont précisément ceux dans lesquelles la réciproque est vraie aussi; autrement dit, tel que chaque voisinage de zéro est de la forme B^* pour B borné.

Nous nous proposons d'étudier dans quelles conditions (V) entraîne l'existence d'une valuation sur K induisant la topologie donnée. Commençons par quelques remarques évidentes :

Soit K un corps dont la topologie est définie par une valuation et soit S l'ensemble des éléments de K à valeurs au plus égales à 1. Évidemment S est un semi-groupe invariant (pour les automorphismes intérieurs) de K, borné, et tel que $S^* \subset S$. De plus, on a ou bien $\lim_{n \to \infty} x^n = 0$ pour $x \varepsilon S^*$, ou bien S est un sous-groupe additif suivant que la valuation prend des valeurs réelles, ou que la valuation est non-archimédienne.

Afin de voir la réciproque, soit K un corps topologique ayant un ensemble S jouissant de ces propriétés. Alors on peut préordonner le groupe multiplicatif de K en prenant S pour l'ensemble des éléments qui sont au plus égaux à 1. Bien entendu, $1 \varepsilon S$ à cause de $S^* \subset S$; cette relation implique de plus que le groupe Γ associé au préordre est totalement ordonné et que S est un voisinage borné de zéro dans K; donc l'homomorphisme canonique de K sur Γ induit la topologie donnée sur K. Reste à démontrer l'inégalité du triangle. Celle-ci est immédiate si S est un anneau : sinon, l'hypothèse faite sur S^* entraîne la propriété suivante pour Γ : si α et β sont tous les deux < 1, alors $\alpha^n < \beta$ pour n assez grand, c'est-à-dire, que Γ est isomorphe à un sous-groupe des nombres positifs. Dans ces conditions il est connu qu'on peut arriver à l'inégalité du triangle par un automorphisme convenable des nombres positifs ([2]).

Théorème. — *Soit* K *un corps topologique satisfaisant à* (V) *tel que le groupe de commutateurs* C *de* K *soit un ensemble borné. Alors il existe une valuation sur* K, *à valeurs dans un groupe abélien, qui induit sur* K *sa topologie.*

Démonstration. — Soit V un voisinage de zéro tel que $1 \varepsilon' VV$. Alors $V \subset V^*$ d'où V est un voisinage borné; en le remplaçant par $\{x : Vx \subset V\}$ on voit qu'on

---

([2]) Lemme d'Artin. *Voir* Kaplansky, *loc. cit.*, p. 528.

peut supposer que $VV \subset V$ et que $1 \varepsilon V$; puis en le remplaçant encore par CV on atteint à l'invariance de V par rapport aux automorphismes intérieurs.

Premier cas. — On suppose qu'il existe $z \neq 0$ tel que $\lim_{n \to \infty} z^n = 0$. Alors l'ensemble Z de tous ces z est un voisinage invariant de zéro. En effet, $(zv)^n \varepsilon z^n v^n C$, de sorte que $zV \subset Z$. Nous construirons la valuation à valeurs réelles à partir de l'ensemble S de tous les éléments b tel que $\{b^n\}_{n \geqq 0}$ soit un ensemble borné. A cause de $(ab)^n \varepsilon a^n b^n C$, S est un semi-groupe invariant. Toutes les propriétés voulues de S seront établies d'un seul coup en démontrant $S = Z^*$. Or, les conditions $x \varepsilon S$, $x^n \varepsilon U^*$ pour chaque $n \geqq 0$ et un voisinage de zéro U, $(x^{-1})^n \varepsilon' U$, $x^{-1} \varepsilon' Z$, $x \varepsilon Z^*$ sont toutes équivalentes.

Deuxième cas. — On suppose que $z^n \to 0$ implique $z = 0$ ou que $Z^* = K$. Posons $U = V \cup V^*$; alors U est un voisinage borné et invariant qui contient C et U^*. Il suffira donc de démontrer que l'anneau S engendré par U est encore borné, car il jouira des mêmes propriétés. D'abord, en passant à $U \cup -U$, on peut supposer $U = -U$. Puis, $U + U$ étant borné, il existe λ tel que $U + U \subset \lambda U$; $U + U + U + U \subset \lambda U + \lambda U = \lambda(U + U) \subset \lambda^2 U$; et, d'une façon générale, $U + \ldots + U (2^n \text{fois}) \subset \lambda^n U$: par conséquent le sous-groupe G engendré par U est contenu dans $\bigcup_{n \geqq 0} \lambda^n U$, ensemble borné à cause de $\lambda \varepsilon Z^*$. De la même façon, à partir de $GG \subset \mu G$ et de l'invariance de G, on démontre que $S = \bigcup_{n \geqq 0} G^n$ est borné. C. Q. F. D.

Il existe des corps du type (V) ne satisfaisant pas à ces hypothèses : on n'a qu'à appliquer les constructions de la théorie des valuations à valeurs non abéliennes ([3]) à un groupe totalement ordonné ayant un commutateur non borné ([4]). Les raisonnements du théorème s'appliquent également à la caractérisation de ces valuations. Il y a lieu de supposer que le groupe des commutateurs de chaque sous-groupe à deux générateurs est borné.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Un théorème général relatif à la croissance des fonctions holomorphes et privées de zéros dans le cercle unité et un nouveau critère de normalité pour une famille de fonctions holomorphes ou méromorphes.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Émile Borel.

Un théorème de même nature que celui de M. Schottky est établi pour une grande catégorie de fonctions; comme conséquence un nouveau critère de familles normales s'obtient dans des conditions larges. Les résultats obtenus d'abord pour les fonctions d'ordre fini s'étendent ensuite avec une hypothèse au cas de l'ordre infini au moyen de la notion de l'ordre que l'auteur a introduite antérieurement ([1]).

([3]) O. F. G. Schilling, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 51, 1945, p. 297-304.

([4]) Par exemple, A. H. Clifford, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 72, 1951, p. 902-903.

([1]) K. L. Hiong, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 239; *J. Math.*, 14, 1935.

1. L'application de la seconde inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna [1] exige souvent d'éliminer la seconde valeur initiale qui y figure [2]. La méthode que M. Valiron a employée dans sa nouvelle démonstration du théorème de M. Schottky [3] ne convient pas au cas où l'origine doit être conservée ni au cas où la fonction peut prendre la valeur 1. Nous parvenons à effectuer l'élimination sans ces inconvénients, en utilisant principalement un lemme que nous démontrons et qui s'énonce comme suit :

Lemme. — *Si $f(z)$ est une fonction holomorphe et privée de zéros dans le cercle unité, on a ou bien*

$$m(r, f) < \overset{+}{\log} |f(0)| + \mathrm{H}$$

ou bien, en posant $\mathrm{V}(r, f) = m(r, f) + m(r, 1/f)$,

$$m\left(r, \frac{f}{f^{(k)}}\right) < \frac{1}{(\rho - r)^2}\left[\alpha_k \overset{+}{\log} |f(0)| + \beta_k \log\frac{1}{\rho - r} + \gamma_k \overset{+}{\log} \mathrm{V}(\rho, f)\right] \quad (r < \rho < 1).$$

H, α_k, β_k, γ_k *sont des constantes numériques ne dépendant que de k.*

Ce lemme pourrait jouer, avec des inégalités de M. R. Nevanlinna ou des inégalités de M. Milloux, un rôle utile dans bien des problèmes; en particulier, il permet de donner une nouvelle démonstration simple pour le théorème de M. Schottky et le théorème de M. Miranda.

2. En cherchant à étendre un théorème de M. Montel [4], nous sommes conduit à un résultat général imprévu en ce qui concerne la croissance des fonctions. On sait que le théorème bien connu de M. Schottky donne, pour une fonction $f(z)$ holomorphe privée de 0 et 1 dans le cercle unité, une limitation ne dépendant que de $f(0)$ et $|z|$; nous trouvonsune telle limitation en considérant simplement 0 comme valeur lacunaire. Le théorème analogue que nous démontrons est le suivant :

Théorème A. — *Soit une fonction holomorphe d'ordre fini λ dans le cercle unité, définie par*

$$f(z) = c_0 + c_h z^h + \ldots \qquad (c_0, c_h \neq 0); \tag{1}$$

si elle ne s'annule pas et si on suppose que $c_0 \neq 1$, on a pour $0 < \delta \leqq r < 1$ et quelque petit que soit δ, l'inégalité

$$\log \mathrm{M}(r, f) < \frac{1}{(1 - r)^s}\left[\mathrm{H}\,\Omega(c_0\,\delta) + \mathrm{K}\log\frac{2}{1 - r}\right] \tag{2}$$

où s est un nombre choisi tel que $s = 3$ si $\lambda < 2$ et $s > \lambda + 1$ dans le cas contraire;

([2]) A. Bloch a déjà fait une remarque sur cette valeur, voir *Mém. Sc. Math.*, 20, p. 48.

([3]) G. Valiron, *Acta Math.*, 47, 1926, p. 139.

([4]) *Mém. Acad. de Belgique, Cl. de Sc.*, 2e série, 6, 1922, p. 1-41; *voir* aussi *Mém. Sc. Math.*, 20, p. 42.

et

$$\Omega(c_0, \delta) = \overset{+}{\log} |c_0| + \overset{+}{\log} \left|\frac{1}{c_0}\right| + \overset{+}{\log} \left|\frac{1}{c_0 - 1}\right| + \log \frac{1}{\delta}.$$

3. Soit une famille de fonctions $f(z)$ ayant un développement de forme (1) et désignons la par (f); nous appellerons *famille réduite de* (f) toute famille (φ) dont les fonctions $\varphi(z)$ sont obtenues en remplaçant dans (1) c_0 par un nombre fixe Λ.

En nous appuyant sur le théorème A nous démontrons le suivant :

Théorème I. — *Toute famille de fonctions holomorphes $f(z)$ d'ordre fini dans le cercle unité, telle que les fonctions $\varphi(z)$ d'une de ses familles réduites ne s'annulent pas et que $\Lambda = \varphi(0) \neq 1$, est normale dans le cercle unité.*

Cette proposition est comparable au théorème de M. Montel dont nous avons parlé au n° 2. Mais à l'aide d'un résultat de M. Montel, le théorème A nous permet encore d'obtenir le suivant :

Théorème II. — *Toute famille de fonctions $f(z)$ holomorphes d'ordre fini dans le cercle unité, telle que les $f(z)$ ne s'annulent pas et que $f(0) \neq 1$, est normale dans le cercle unité.*

Ce théorème comprend celui de M. Montel, dans le cas de l'ordre fini. Inversement, le dernier peut fournir au premier une démonstration plus directe.

4. Comme théorème analogue à celui de M. Landau, nous obtenons :

Théorème L. — *Soit une fonction holomorphe d'ordre fini, définie par*

$$f(z) = c_0 + c_1 z + \ldots + c_n z^n + \ldots \qquad (c_0, c_1 \neq 0)$$

dans le cercle $|z| < R$; si elle ne s'y annule pas et si $c_0 \neq 1$, on a

$$|c_1| R < K e^{H\Omega(c_0)}, \qquad \text{avec} \quad \Omega(c_0) = \overset{+}{\log} |c_0| + \overset{+}{\log} \left|\frac{1}{c_0}\right| + \overset{+}{\log} \left|\frac{1}{c_0 - 1}\right|.$$

H *et* K *étant des constantes numériques.*

5. *Cas de l'ordre infini.* — Soit $\rho[1/(1-r)]$ un des ordres de $f(z)$, d'après la définition que nous avons introduite ([5]).

En généralisant un lemme à l'aide duquel nous avons démontré le théorème A, nous trouvons sous certaines hypothèses, au lieu de (2), une inégalité de la forme

$$\log M(r, f) < (2x)^{\rho(x)(1+\varepsilon)} [H\Omega(c_0, \delta) + K\rho(x) \log(2x)], \qquad \text{avec} \quad x = \frac{1}{1-r},$$

ce qui permet d'obtenir les théorèmes I et II.

6. Les critères I et II s'étendent aisément au cas d'un domaine fini connexe quelconque, et on trouve des théorèmes anologues pour les fonctions méromorphes.

([5]) *Loc. cit.*

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Conjugaison et fibration dans les algèbres normales.* Note (*) de M. **Roger Pernet**, présentée par M. René Garnier.

Dans un produit tensoriel de deux espaces abstraits, on définit pour toute classe d'algèbres une variété canonique fibrée et des sous-variétés dont les projections sur un des espaces composants sont des variétés indivisibles, importantes en arithmétique.

Soit R le radical d'une algèbre associative A de rang fini N sur un corps commutatif P, de caractéristique $\neq 2$, et k le plus petit surcorps pour lequel l'algèbre semi-simple $A/R = \sum_1^\mu A_m$, somme directe d'algèbres normales simples A_m ; e_m projecteur de A/R sur A_m est l'unité de A_m, e celle de A/R.

$z = \sum_1^N \xi_i u_i$ est l'élément général de A/R. Les u_i forment une base telle que : $u_i u_j = \sum_l \rho_{ijl} u_l$ où $\rho_{ijl} \in k$ dit corps initial et les ξ_i prennent leurs valeurs dans un domaine universel Δ défini sur k.

Si n(resp. n_m) est le rang de A/R (resp. A_m), on a $n = \sum_1^\mu n_m^2$.

La théorie se rapporte à des « modèles » au sens de l'équivalence « prébrauérienne » si l'on range dans une même classe les algèbres de même suite $(n_1, n_2, \ldots, n_m)$.

A. *Cas des algèbres semi-simples.* — $R = 0$ et tout $z = \sum_1^\mu z_m$ ($z_m \in A_m$) est identifié soit au point de coordonnées ξ_i, d'un espace abstrait E_Δ, soit à sa matrice image Z dans une représentation isomorphe sur un anneau $\mathfrak{A} \simeq \sum_1^\mu A_m$, somme directe d'algèbres totales de matrices. On pose : $E_\Delta \simeq \prod_1^\mu E_\Delta^m$ (E_Δ^m restriction de E_Δ pour z_m). A_m étant normale simple, son polynome caractéristique est la $n^{\text{ième}}$ puissance de son polynome rang : $F_m(\lambda) = [G_m(\lambda)]^{n_m} = [\lambda g_m(\lambda) + \delta_m e_m]^{n_m}$ où $\delta_m = |Z_m|$ déterminant de Z_m et où $\tilde{Z}_m = -g_m(Z_m)$ est la matrice adjointe de Z_m: par définition, la fonction de A_m-conjugaison de z_m est $\tilde{z}_m = -g_m(z_m)$.

Si z_m est régulier : $\tilde{z}_m = z_m^{-1} \delta_m e_m$.

(*) Séance du 23 mars 1953.

Si z_m est irrégulier : $\delta_m = 0$ et $\bar{z}_m$ est diviseur de zéro. Si, de plus, les premiers mineurs de Z_m s'annulent : $\tilde{Z}_m = \bar{z}_m = 0$.

$z_m \bar{z}_m = \delta_m e_m$ est la A_m-norme de z_m.

Le A-conjugué de z_m dans A est la fonction $\bar{z}_m = \delta/\delta_m z_m$ où $\delta = \prod_1^{\mu} \delta_m = |Z|$.

On déduit : $z\bar{z} = e\delta = \mathbf{z}$, A-norme de z.

Propriétés :

1° $\bar{z}z = \bar{z}\,z$. 2° $\overline{zz'} = \bar{z}'\bar{z}$.

3° Les cordonnées $\bar{\xi}_i$ de $\bar{z}$ sont des formes sur k de degré $\sum_1^{\mu} n_m - 1$ en les ξ_i.

4° La notion est indépendante de la base choisie dans chaque A_m et la A-norme demeure invariante si l'on multiplie Z par un élément du groupe unimodulaire de $\mathfrak{A}$.

5° $\bar{\bar{z}}_m = z_m$ si, et seulement si, $n_m = 2$ (quaternions).

6° $z \to \bar{z}$ induit sur E_Δ une transformation birationnelle $\mathfrak{Z}$ dont les éléments invariants dépendent de la caractéristique du corps. Les parties régulières et irrégulières sont stables pour $\mathfrak{Z}$ et tout point de la chaîne F_Δ, définie par les hypersurfaces de E_Δ d'idéaux (δ_m), est exceptionnel.

Algèbres satellites. — Toute A_m-norme peut être considérée comme le déterminant de la matrice générique d'une algèbre totale de matrices de rang pair après spécialisation évidente de certaines coordonnées, si n_m est impair. On supposera donc désormais $n_m = 2\nu_m$ pour tout m.

Soit z' l'élément général d'une algèbre $A' \simeq A$ et $\mathcal{L}$ l'application qui, à tout $z \otimes z' \in E_\Delta \otimes E'_\Delta \simeq \mathcal{E}$ fait correspondre $zz' \in E_\Delta$. On restreint $\mathcal{L}$ à une partie convenable $\mathcal{V} \subset \mathcal{E}$ de manière que :

1° $\mathbf{z}' = 1$.

2° $\theta = z\bar{z}' = \sum_1^{\mu} z_m \bar{z}'_m = \sum_1^{\mu} \theta_m \delta/\delta_m \delta'_m$ soit tel que l'équation rang de chaque θ_m se réduise à la forme :

$$\theta_m^{2\nu_m} + A_{\nu_m, 2\nu_m} \theta_m^{\nu_m} + \delta_m \delta'_m e_m = 0, \qquad \text{où} \quad A_{\nu_m, 2\nu_m} \in k[\xi, \xi'] \tag{1}$$

(ξ, ξ' coordonnées de z, z' respectivement). Θ_m désignera l'image de θ_m.

Il faut et il suffit pour cela que les ξ' soient solutions d'un idéal semi-premier $\mathcal{J}$ sur $k(\xi)$, de dimension déterminée ρ, engendré par l'idéal principal $(\mathbf{z}' - 1)$ et des idéaux principaux A_{p, n_m} dont chacun est somme de mineurs principaux de rang $p \neq \nu_m$ de la matrice ZZ'. Soit $\mathcal{V}$ la variété associée à $\mathcal{J}$, pris comme idéal sur k après spécialisation des ρ paramètres

Une transformation de Frobenius $F_m : T_m = \Theta_m^{\nu_m}$ ramène toute équation (1) à une équation du second degré et tous les éléments t_m d'image $T_m = \Theta_m^{\nu_m}$

forment une algèbre A^*_m isomorphe à une algèbre de quaternions dont le corps initial est un surcorps K_m de k. On définit alors $A^* \simeq \sum_1^\mu A^*_m$ dite satellite de A dont le corps initial K contient k (K corps minimal contenant les K_m) et qui dépend de ρ paramètres.

Soit w_m la variété linéaire à quatre dimensions définie dans E^m_Δ par un point générique dont les coordonnées sont celles d'un élément général de A^*_m. Dans F^{-1}_m tout point de w_m a pour homologue un ensemble isomorphe à un Δ-module matriciel de A dont la dimension déterminée à l'aide de théorèmes de Frobenius et de Ceccioni ne dépend que de la forme de la décomposition de ν_m en facteurs premiers, de l'appartenance à K de certaines racines $\nu_m{}^{\text{ième}}$ de 1 et du fait que les deux racines de l'équation $t^2_m + A_{\nu_m, 2\nu_m} t_m + \delta_m \delta'_m c_m = 0$ sont distinctes ou non (i. e. $t_m \in$ ou $\notin \Delta e_m$). La structure de W_m homologue de w_m est ainsi déterminée.

Dans E_Δ : l'homologue de $w \simeq \prod_1^\mu w_m$ image de A^* par $F^{-1} \simeq \prod_1^\mu F^{-1}_m$ est une variété $W \simeq \prod_1^\mu W_m$ dont la partie régulière $\mathring{W}$ est réunion de 2^μ parties disjointes de E_Δ, chacune isomorphe au produit de la partie $\mathring{w}_{uv}$ correspondante (u, v, partition des μ premiers nombres) et d'un Δ-module matriciel de $\mathfrak{A}$ dépendant de la partition choisie.

THÉORÈME. — *La partie régulière (resp. irrégulière) de $\mathcal{V} \subset \mathcal{E}$ est canoniquement isomorphe au produit du groupe unimodulaire de $\mathfrak{A}$ et de la partie régulière (resp. irrégulière) d'une variété $W \subset E_\Delta$, homologue d'une variété linéaire à 4μ dimensions par l'inverse d'une transformation de Frobenius.*

HYDRODYNAMIQUE. — *Méthode de solution pratique des problèmes d'écoulements de filtration non permanents à surface libre.* Note de MM. **Georges Schneebeli** et **Pierre Huard de la Marre**, transmise par M. Joseph Pérès.

En supposant que l'écoulement suit la loi de Darcy, on peut écrire la loi de filtration $\overline{V} = -K\,\overline{\text{grad}}\,\varphi$ avec $\varphi = p/\varpi + z$ (l'axe des z étant pris selon la verticale ascendante). Dans cette hypothèse la condition d'incompressibilité entraîne $\Delta_2 \varphi = 0$. La fonction φ, qui dépend du temps dans le cas d'un écoulement non permanent, est donc harmonique à chaque instant.

Au point de vue des conditions aux limites à imposer à φ, on distingue quatre types de limites :

les limites imperméables sur lesquelles la condition est à chaque instant $\partial\varphi/\partial n = 0$;

les limites en contact avec des zones d'eau libre, le long desquelles le potentiel est à chaque instant égal à h_0, cote du plan d'eau libre à cet instant ;

les surfaces de suintement, en contact avec l'air libre, sur lesquelles $\varphi = z$; la surface libre, où l'on a $\varphi = z$, mais qui se déplace dans le temps.

Il est aisé de résoudre l'équation de Laplace à un instant donné par analogie rhéoélectrique, pourvu que l'on connaisse la position de la surface libre et celle des plans d'eau amont et aval entre lesquels se fait l'écoulement. Il se pose donc en premier lieu le problème de la détermination du mouvement de la surface libre en fonction de ces plans d'eau. Ce problème n'a été résolu jusqu'à présent que pour les écoulements où l'on peut négliger les composantes verticales des vitesses. Pour le cas général, Boussinesq [1] avait, dès 1904, posé l'équation du mouvement de la surface libre. Pour les problèmes plans se réduisant à une dimension horizontale et une dimension verticale, cette équation peut se mettre sous la forme suivante :

$$(1) \qquad \frac{\varepsilon}{k}\frac{\partial h}{\partial t} = \left(1 - \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)(1 + i^2) - 1,$$

où $h = h(x, t)$ est la cote de la surface libre au-dessus du plan de référence $z = 0$, $i = \partial h/\partial x$ sa pente, et ε la porosité du milieu perméable.

A un instant donné t_1, et pour une surface libre donnée, la solution de l'équation de Laplace par analogie électrique donne les valeurs de $\partial\varphi/\partial z$, et par suite, d'après (1), les valeurs de la vitesse de déplacement $\partial h/\partial t$ de la surface libre, en chacun de ses points.

Soit h_1 et h_2 les cotes de la surface libre aux instants t_1 et $t_2 = t_1 + \delta t$ (cotes relatives à deux points de même abscisse). A l'aide de développements en séries de Mac-Laurin, on établit facilement que

$$(2) \qquad h_2 - h_1 = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_1 + \left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_2\right]\delta t,$$

avec une erreur de l'ordre de $1/12(\partial^3 h/\partial t^3)_1 . \delta t^3$, négligeable si δt petit. Étant donné une surface libre à un instant t_1, on peut donc déterminer expérimentalement, à l'aide des analogies électriques, par approximations successives, la position de la surface libre à l'instant t_2, qui doit vérifier en chaque point l'équation (2).

Nous avons utilisé jusqu'à présent deux techniques analogiques; celle du réseau rhéoélectrique et celle du papier conducteur [2]. La première se prête facilement aux problèmes comportant des zones de perméabilités différentes, et permet également de traiter le cas des écoulements radiaux (puits). La seconde peut être utilisée dans le cas des massifs homogènes et isotropes.

Dans le cas des écoulements en milieux anisotropes, l'équation (1) devient

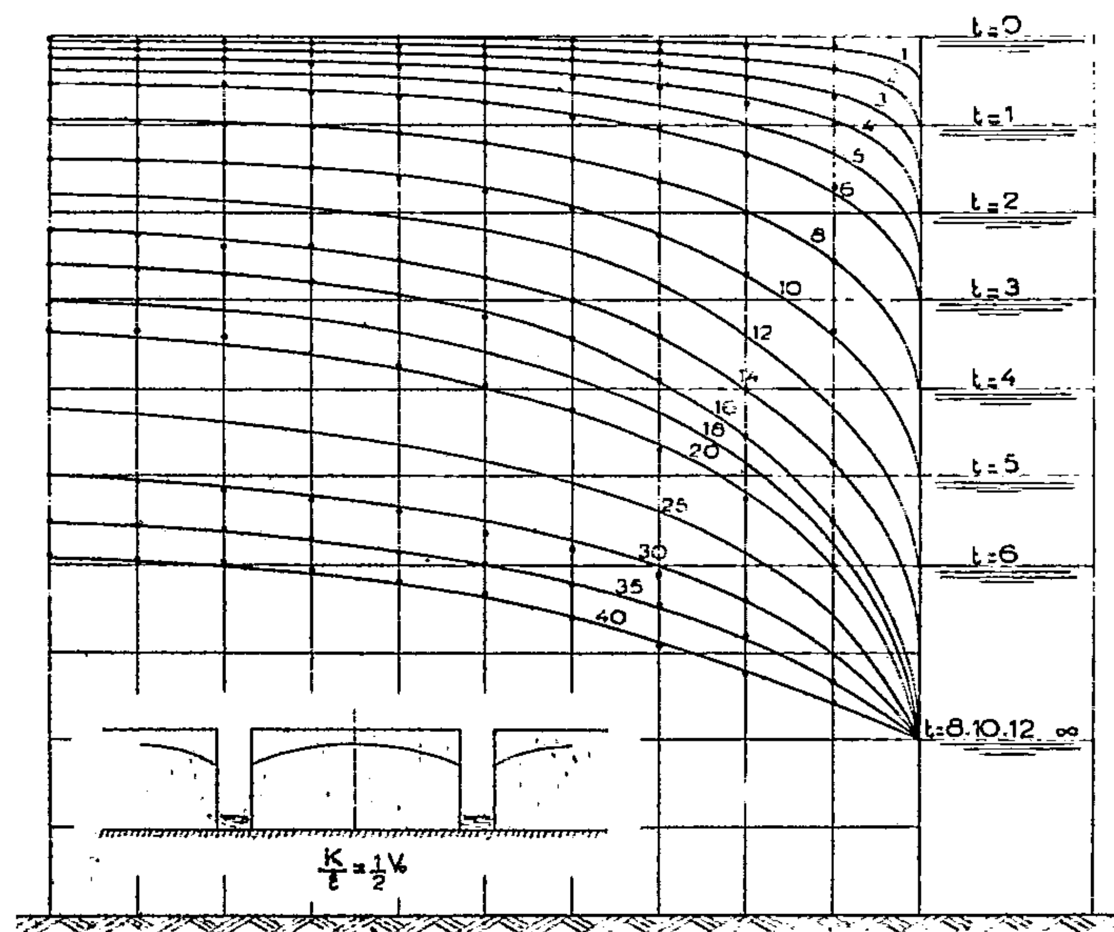
$$\frac{\varepsilon}{k}\frac{\partial h}{\partial t} = \left(1 - \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)\left(1 + \frac{k_x}{k_z} i^2\right) - 1.$$

---

(1) *Comptes rendus*, 139, 1904, p. 387.

(2) P. Huard de la Marre, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 602.

Pour tenir compte approximativement de la capillarité, il suffit de remplacer les conditions $\varphi = z$ sur la surface libre par $\varphi = z - \xi$, ξ étant la hauteur d'ascension capillaire moyenne de l'eau dans le sol.



Drainage d'un massif rectangulaire. — Réaction de la surface libre à l'abaissement du niveau dans les tranchées.

La figure ci-jointe représente le résultat obtenu au réseau électrique, de l'étude du drainage d'un massif rectangulaire. Au temps zéro, l'eau est à la cote 10 dans les tranchées et dans les massifs. Le niveau de l'eau dans les tranchées s'abaisse à la vitesse constante V_0 de $t = 0$ à $t = 8$, puis demeure fixe à partir de $t = 8$. Les positions de la surface libre pour différentes valeurs de t sont indiquées. La valeur de V_0 est telle que $V_0 = 2\, k/\varepsilon$.

HYDRAULIQUE. — *Oscillations dans deux chambres d'équilibre placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine*. Note de MM. **Léopold Escande** et **Roger Huron**, transmise par M. Charles Camichel.

Mise en équation des oscillations dans les chambres d'équilibre situées respectivement à l'aval du canal d'amenée et en tête du canal de fuite en charge d'une usine hydroélectrique.

Considérons une usine débitant une puissance électrique constante, sur un réseau isolé. Supposons les canaux d'amenée et de fuite, en charge, munis chacun d'une cheminée d'équilibre, et étudions les oscillations engendrées dans ces ouvrages par l'action du régulateur.

En affectant de l'indice 1 le système d'amenée et de l'indice 2 le système de fuite, nous posons

$$U_{10} = V_{10} = \frac{Q_0}{F_1}, \quad W_{10} = \frac{Q_0}{f_1}, \quad U_1 = \frac{Q}{F_1}, \quad W_1 = \frac{Q}{f_1}, \quad V_1 = \frac{dz_1}{dt},$$
$$U_{20} = V_{20} = \frac{Q_0}{F_2}, \quad W_{20} = \frac{Q_0}{f_2}, \quad U_2 = \frac{Q}{F_2}, \quad W_2 = \frac{Q}{f_2}, \quad V_2 = \frac{dz_2}{dt}$$

avec

$$Z_{1*} = U_{10}\frac{T_1}{2\pi} = \frac{Q_0}{F_1}\sqrt{\frac{L_1 F_1}{gf_1}},$$
$$Z_{2*} = U_{20}\frac{T_2}{2\pi} = \frac{Q_0}{F_2}\sqrt{\frac{L_2 F_2}{gf_2}}.$$

P_1, P_2, P_{10}, P_{20} désignant les pertes de charge dans les canaux d'amenée ou de fuite pour les débits Q ou Q_0.

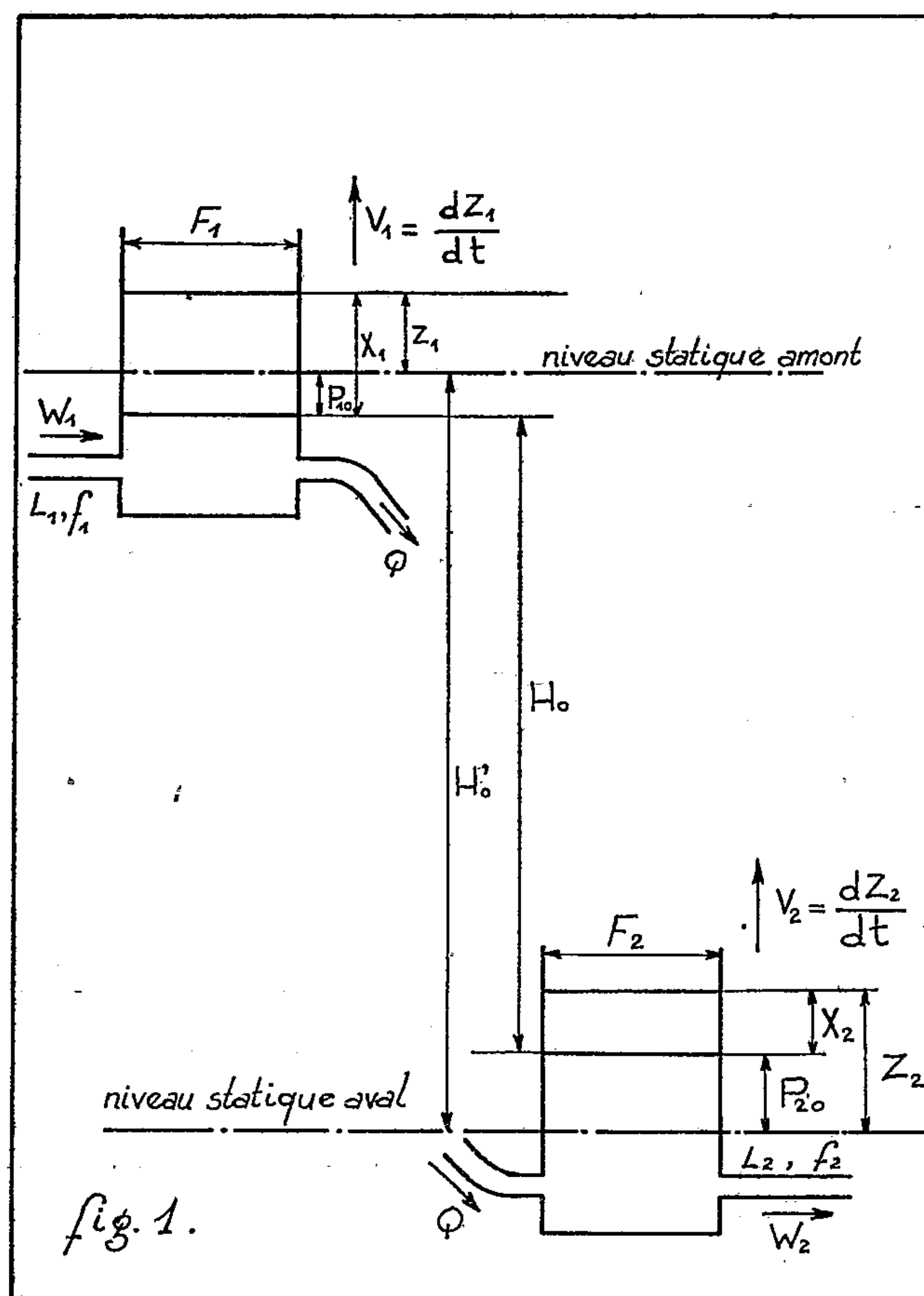


fig. 1.

Nous utilisons les grandeurs relatives habituelles.

L'action du régulateur se traduit par la relation

$$Q_0 H_0 = Q(H_0 + X_1 - X_2),$$

d'où l'on déduit, en première approximation

$$u_1 = u_2 = 1 - \frac{x_1}{h_{10}} + \frac{m x_2}{h_{10}} = 1 - \frac{1}{m}\frac{x_1}{h_{20}} + \frac{x_2}{h_{20}} \qquad (1)$$

avec

$$m = \frac{Z_{2*}}{Z_{1*}} = \sqrt{\frac{L_2 f_1 F_1}{L_1 f_2 F_2}}. \qquad (2)$$

En faisant, dans les équations générales, la même hypothèse de linéarisation que pour l'établissement de la condition de Thoma, dans la transformation des expressions de p_{10} et p_{20}, on écrit, par exemple,

$$p_1 = p_{10}\left[1 + \frac{1}{\pi}\frac{dx_1}{dt'_1} - \frac{2x_1}{h_{10}} + m\,\frac{2x_2}{h_{20}}\right]. \qquad (3)$$

On aboutit alors, sans difficulté, au système différentiel (4) suivant :

$$(4)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2x_1}{dt'^2_1} - 2\pi\left[\dfrac{1}{h_{10}} - 2p_{10}\right]\dfrac{dx_1}{dt'_1} + 4\pi^2\left[1 - \dfrac{2p_{10}}{h_{10}}\right]x_1 = -\dfrac{2\pi}{h_{10}}\left[\dfrac{1}{k}\dfrac{dx_2}{dt'_2} + 4\pi m p_{10} x_2\right], \\ \dfrac{d^2x_2}{dt'^2_2} - 2\pi\left[\dfrac{1}{h_{20}} - 2p_{20}\right]\dfrac{dx_2}{dt'_2} + 4\pi^2\left[1 - \dfrac{2p_{20}}{h_{20}}\right]x_2 = -\dfrac{2\pi}{h_{20}}\left[k\dfrac{dx_1}{dt'_1} + \dfrac{4\pi}{m}p_{20}x_1\right]. \end{cases}$$

avec $k = F_2/F_1$ et en remarquant que $t'_1 = kmt'_2$.

En revenant à la variable t, les équations des oscillations s'écrivent :

$$(5)\quad \begin{cases} \dfrac{d^2x_1}{dt^2} + a_1\dfrac{dx_1}{dt} + b_1 x_1 = A_1\dfrac{dx_2}{dt} + B_1 x_2, \\ \dfrac{d^2x_2}{dt^2} + a_2\dfrac{dx_2}{dt} + b_2 x_2 = A_2\dfrac{dx_1}{dt} + B_2 x_1, \end{cases}$$

avec (6) :

$$(6)\quad \begin{cases} a_1 = -\dfrac{2\pi}{T_1}\left(\dfrac{1}{h_{10}} - 2p_{10}\right), & b_1 = \dfrac{4\pi^2}{T_1^2}\left(1 - \dfrac{2p_{10}}{h_{10}}\right); \\ a_2 = -\dfrac{2\pi}{T_2}\left(\dfrac{1}{h_{20}} - 2p_{20}\right), & b_2 = \dfrac{4\pi^2}{T_2^2}\left(1 - \dfrac{2p_{20}}{h_{20}}\right); \\ A_1 = -\dfrac{2\pi}{h_{10}}\dfrac{F_1}{F_2}\dfrac{T_2}{T_1^2}, & B_1 = -8\pi^2\dfrac{p_{10}}{h_{10}}\dfrac{F_1}{F_2}\dfrac{T_2}{T_1^2}; \\ A_2 = -\dfrac{2\pi}{h_{20}}\dfrac{F_2}{F_1}\dfrac{T_1}{T_2^2}, & B_2 = -8\pi^2\dfrac{p_{20}}{h_{20}}\dfrac{F_2}{F_1}\dfrac{T_1}{T_2^2}. \end{cases}$$

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la loi d'association par magnitudes des composantes dans les étoiles doubles.* Note de M. **Paul Muller**, présentée par M. André Danjon.

Étudiant la répartition des différences de magnitudes dans les étoiles doubles visuelles, on s'est proposé en particulier de la comparer à celle que ferait prévoir la théorie dans le cas où les couples seraient assemblés au hasard.

Le nombre des étoiles dont la magnitude apparente est comprise entre $m - 0,5$ et $m + 0,5$ croît avec m suivant une progression qui, tout au moins dans les limites qui nous intéressent ici, est représentée avec des écarts petits et non systématiques par la formule

$$\log N(m) = a + b.m.$$

La valeur du coefficient b (voisine de 0,5) suffit à déterminer entièrement la loi de fréquence probable des Δm. Les formules obtenues [1] donnent des résultats très différents suivant la façon de limiter le domaine de magnitudes considéré :

1° Si l'on ne fait pas explicitement une hypothèse contraire, la valeur de m_A (magnitude de l'étoile principale) et celle de Δm ne sont pas bornées supérieurement; le résultat serait d'ailleurs le même si cette dernière l'était seule. On peut alors associer à chaque étoile A un nombre de compagnons B *croissant* avec m_B, donc avec Δm. La sommation par rapport à m_A conserve cette allure à la répartition des Δm, laquelle suit finalement une loi de la même forme que celle des magnitudes écrite plus haut.

2° Mais, dans la pratique, tout matériel d'observation comporte une limite supérieure *commune* à m_A et à m_B, c'est-à-dire une limite de Δm liée à chaque valeur de m_A. La sommation doit se faire alors par rapport à m_B, et l'on ne peut associer à chaque étoile B qu'un nombre d'étoiles A *décroissant* quand Δm augmente. Le calcul montre que $\log N(\Delta m)$ suit une loi très proche d'une progression exactement inverse de la précédente, avec un terme $- b. \Delta m$.

Voyons maintenent ce que donne l'observation.

Nous avons utilisé uniquement les éléments contenus dans notre catalogue de magnitudes photométriques des composantes de plus de 300 systèmes doubles ou multiples [2]. Ces magnitudes résultent des valeurs déterminées à Harvard globalement pour le couple, combinées avec les Δm mesurés par nous. Le matériel ainsi rassemblé est particulièrement homogène, et il offre la précision nécessaire pour garantir contre les erreurs systématiques qui n'eussent pas manqué d'affecter une statistique basée sur des magnitudes et surtout sur des différences Δm estimées. Les écartements vont de 0",5 à 12" environ, de sorte que même les valeurs de Δm atteignant 2 ou 3 unités ne risquent pas encore de présenter des fréquences réduites par la sélection instrumentale. La limite extrême des magnitudes est entre 9 et 10, mais leur répartition n'a été jugée exempte d'un effet de sélection que jusqu'à la 8e. On a enfin limité la statistique à $\Delta m = 2$ en raison du trop petit nombre d'objets au delà de cette valeur.

---

(1) Un Mémoire plus complet, donnant notamment le détail de cette théorie, sera publié ultérieurement.

(2) *Ann. de l'Obs. de Strasbourg*, 5, fasc. 3, 1951, II.

Le tableau ci-dessous donne la répartition des couples par intervalles de Δm de 0,20; en regard sont indiqués les nombres calculés d'après la loi :

$$\log N(\Delta m) = a' - b.\Delta m$$

où le coefficient b a été pris avec la valeur même qui caractérise la distribution générale des étoiles simples jusqu'à la 8e magnitude, tandis que la constante a' correspond au volume total du matériel utilisé.

Δm.	N obs.	N calc.	Δm.	N obs.	N calc.
0,00-0,19.........	56	49	1,00-1,19.........	15	15
0,20-0,39.........	36	39	1,20-1,39.........	14	12
0,40-0,59.........	22	30	1,40-1,59.........	9	9
0,60-0,79.........	22	24	1,60-1,79.........	10	8
0,80-0,99.........	19	19	1,80-1,99.........	6	6

Les écarts entre l'observation et le calcul ne paraissent pas dépasser ce que l'on pouvait attendre du matériel utilisé. Les tests usuels montrent du reste que leur accord est significatif. Le résultat est donc conforme à l'hypothèse que, du point de vue des magnitudes, les étoiles doubles visuelles se présentent comme des assemblages fortuits.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les identités de divergence dans la nouvelle théorie unitaire.* Note de M. S. N. **Bose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Einstein [1] a déduit les quatre identités de divergence de sa nouvelle théorie des identités de Bianchi, en y levant l'ambiguïté de la différenciation covariante.

La méthode de Hilbert [2] légèrement modifiée fournit aussi immédiatement le résultat; il est peut-être intéressant d'indiquer le mode de calcul.

La relation entre les coefficients de connexion affine $\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu}$ et $g^{\mu\nu}$ n'est pas simple dans la nouvelle théorie. On ne peut donc appliquer directement ici la méthode de Hilbert de variation d'une fonction invariante de $g^{\mu\nu}$ et de ses dérivées. Dans la nouvelle théorie, on ne suppose pas initialement cette relation entre Γ et g et la variation donne les équations ainsi que les équations de connexion de Γ et g. La nouvelle démonstration proposée tient compte de ceci. On comprendra la méthode d'après les indications suivantes.

Formons le tenseur $R_{\mu\nu}$, contracté du tenseur de Riemann généralisé. Son caractère covariant est évident d'après la loi de transformation de $\Gamma^{\alpha}_{\mu\nu}$ comme dans la théorie symétrique. $g^{\mu\nu}R_{\mu\nu}$ est donc un invariant dans les changements de coordonnées, de même que l'expression $|g|^{1/2}\,dx_1\,dx_2\,dx_3\,dx_4 = |g|^{1/2}\,d\nu_4$.

(1) *Canad. J. Math.*, **2**, 1950, p. 120 et suiv.

(2) *Math. Ann.*, **92**, 1924, p. 1 et suiv.

Si $R_{\mu\nu} = 0$ l'intégrale

$$(1) \qquad I = \int R_{\mu\nu}\, \delta g^{\mu\nu} \sqrt{g}\, dv_4 = 0$$

pour une variation quelconque des seuls $g^{\mu\nu}$; $R_{\mu\nu}$ étant fonction des coefficients de connexion affine n'est pas changé dans la variation.

Observons avec Hilbert (²) que

$$(2) \qquad p^{\mu\nu} = \frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma - g^{\mu\sigma}\varphi^\nu_\sigma - g^{\sigma\nu}\varphi^\mu_\sigma$$

construit à partir d'un vecteur contrevariant arbitraire φ^σ peut être pris pour $\delta g^{\mu\nu}$ dans (1). D'où

$$(3) \qquad 0 = \int R_{\mu\nu}\sqrt{|g|}\left(\frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma - g^{\mu\sigma}\varphi^\nu_\sigma - g^{\sigma\nu}\varphi^\mu_\sigma\right) dv_4.$$

L'intégration est étendue à une multiplicité à quatre dimensions limitée par une multiplicité à trois dimensions et l'on a partout $R_{\mu\nu} = 0$.

Nous observons que

$$(4) \qquad \frac{d}{dx^\sigma}\left[R_{\mu\nu} g^{\mu\nu}\varphi^\sigma\sqrt{|g|}\right] = \frac{\partial R_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} g^{\mu\nu}\sqrt{|g|}\,\varphi^\sigma + R_{\mu\nu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\sqrt{|g|}\,\varphi^\sigma + R_{\mu\nu} g^{\mu\nu}\left[\sqrt{g}\frac{\partial \varphi^\sigma}{\partial x^\sigma} + \frac{\partial\sqrt{g}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma\right].$$

Si nous considérons $\varphi^\sigma \equiv \Delta x^\sigma$ comme une variation convenable petite et arbitraire des coordonnées, variation qui s'annule à la frontière, nous observons que

$$(5) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial \varphi^\sigma}{\partial x^\sigma} dv_4 = \Delta dv_4 \quad \text{et} \quad \dfrac{\partial\sqrt{g}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma = \Delta\sqrt{g} \\ \text{et} \\ \left[\sqrt{g}\dfrac{\partial\varphi^\sigma}{\partial x^\sigma} + \dfrac{\partial\sqrt{g}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma\right] dv_4 = \Delta(\sqrt{g}\, dv_4) \end{cases}$$

et par conséquent $= 0$, puisque $\sqrt{g}\, dv_4$ est invariant.

En multipliant (4) par dv_4 et en intégrant sur la multiplicité à quatre dimensions on a

$$(6) \qquad \int\left[\frac{\partial R_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma} g^{\mu\nu}\sqrt{|g|}\,\varphi^\sigma + R_{\mu\nu}\frac{\partial g^{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\sqrt{|g|}\,\varphi^\sigma\right] dv_4 = \int \frac{\partial}{\partial x^\sigma}\left[R_{\mu\nu} g^{\mu\nu}\varphi^\sigma\sqrt{|g|}\right] dv_4,$$

$=$ une intégrale de surface $= 0$, d'après l'hypothèse de la variation.

On tire donc immédiatement de (3) et (6)

$$\int\left[R_{\mu\nu}(g^{\mu\sigma}\varphi^\nu_\sigma + g^{\sigma\nu}\varphi^\mu_\sigma) + \frac{\partial R_{\mu\nu}}{\partial x^\sigma}\varphi^\sigma\right]\sqrt{g}\, dv_4 = 0.$$

Une intégration partielle pour éliminer les dérivées de φ^σ donne immédiate-

ment les identités

$$g^{\mu\nu}\sqrt{-g}\frac{\partial R_{\mu\nu}}{\partial x^{\sigma}} - \frac{d}{dx^{\nu}}[g^{\mu\nu}R_{\mu\sigma} + g^{\nu\mu}R_{\sigma\mu}]\sqrt{g} = 0$$

identiques au résultat d'Einstein ([3]). Toutefois, d'une certaine façon, notre résultat est légèrement plus général. On peut dire que le raisonnement d'Einstein est une méthode algébrique, où les connexions entre les coefficients affines et les $g^{\mu\nu}$ sont admises *a priori*, ainsi que les conditions d'intégrabilité et l'hypothèse particulière $\Gamma^{\alpha}_{\alpha\mu} - \Gamma^{\alpha}_{\mu\alpha} = 0$.

Notre démonstration est indépendante de ces hypothèses restrictives. En fait, en essayant de déduire les équations générales $R_{\mu\nu} = 0$ et les équations de connexion du principe de variation $\delta\int g^{\mu\nu}R_{\mu\nu}\sqrt{g}\,dv_4 = 0$, on est conduit à la connexion d'Einstein seulement si $\Gamma^{\alpha}_{\sigma\alpha} - \Gamma^{\alpha}_{\alpha\sigma} = 0$.

D'autre part, en posant *a priori* la connexion d'Einstein, la compatibilité de la variation avec l'hypothèse initiale conduit à $\Gamma_{\mu} = \Gamma^{\alpha}_{\mu\alpha} - \Gamma^{\alpha}_{\alpha\mu} = 0$.

Puisque la démonstration donnée ici n'utilise pas les équations de connexion, elle montre donc nettement que les identités ci-dessus sont indépendantes des équations de connexion. En fait, les $R_{\mu\nu}$ sont fonctions des Γ seules, et la démonstration des identités de divergence suppose seulement l'existence des dérivées premières des $g^{\mu\nu}$. Elle subsistent même quand par suite des singularités du champ des $g^{\mu\nu}$, il n'existe pas de dérivées secondes ou d'équation de connexion intégrable.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Excitation double de l'atome à deux électrons.* Note de M. **Paul Kessler**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans l'atome à plusieurs électrons, les transitions multiples sont interdites en approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire en négligeant l'interaction électrostatique entre les électrons et l'interaction spin-orbite pour chaque électron.

En faisant intervenir ces deux formes d'interaction comme perturbation, et en se bornant au premier ordre, on peut avoir des transitions doubles ou triples.

Les transitions doubles obéissent à certaines règles de sélection :

$\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\sum_{1,2} \Delta l$ impair.

On a considéré ici le cas le plus élémentaire de transitions doubles, à savoir l'excitation double de l'atome à deux électrons (H^-, He, Li^+, Be^{++} etc.) à partir de l'état fondamental.

Dans ce cas particulier, l'interaction spin-orbite ne donne pas de contribution.

([3]) *Canad. J. Math.*, **92**, 1924, p. 125, équation (176).

D'autre part, en vertu des règles de sélection notées plus haut :

a. Il n'y a ici que des transitions vers des états symétriques dans les coordonnées d'espace;

b. Dans l'état final, on doit avoir : $l_2 = l_1 \pm 1$; et $L = 1$.

Les probabilités de transition double de l'état fondamental à un état $(n_1 l;\ n_2 l+1)$ sont données (à un facteur de proportionnalité près) par :

$$P_{n_1 l; n_2 l+1} = \left| \left\langle n_1 l;\ n_2 l+1 \left| \sum_{1,2} \vec{r} \right| (10;\ 10)_I \right\rangle + \left\langle (n_1 l;\ n_2 l+1)_I \left| \sum_{1,2} \vec{r} \right| 10;\ 10 \right\rangle \right|^2$$

où l'indice I indique le premier ordre.

Les fonctions d'ordre zéro qui apparaissent dans le développement de $(10;\ 10)_I$ sont sélectionnées de façon à interagir avec $(n_1 l;\ n_2 l+1)$; et vice-versa. Cela donne :

$$P_{n_1 l; n_2 l+1} = \left| \sum_{n=l+1}^{\infty} A(n) + \int_0^{\infty} A'(n')\,dn' + \sum_{n=l+2}^{\infty} B(n) + \int_0^{\infty} B'(n')\,dn' + \sum_{n=2}^{\infty} C(n) + \int_0^{\infty} C'(n')\,dn' \right|^2,$$

où

$$A(n) = \frac{\left\langle n_1 l;\ nl \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 10;\ 10 \right\rangle}{2E_1 - E_{n_1} - E_n} \left\langle n_1 l;\ n_2 l+1 \left| \sum_{1,2} \vec{r} \right| n_1 l;\ nl \right\rangle,$$

$$B(n) = \frac{\left\langle nl+1;\ n_2 l+1 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 10;\ 10 \right\rangle}{2E_1 - E_n - E_{n_2}} \left\langle n_1 l;\ n_2 l+1 \left| \sum_{1,2} \vec{r} \right| nl+1;\ n_2 l+1 \right\rangle,$$

$$C(n) = \frac{\left\langle n_1 l;\ n_2 l+1 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 10;\ n1 \right\rangle}{E_{n_1} + E_{n_2} - E_1 - E_n} \left\langle 10;\ n1 \left| \sum_{1,2} \vec{r} \right| 10;\ 10 \right\rangle,$$

et $A'(n')$, $B'(n')$, $C'(n')$ se déduisent respectivement de $A(n)$, $B(n)$, $C(n)$ en remplaçant les vecteurs propres $|n\rangle$ et les énergies E_n du spectre discret par les vecteurs propres $|n'\rangle$ et les énergies $E_{n'}$ du spectre continu.

Il a fallu établir les formules générales donnant les valeurs des éléments de matrice du type $\langle | e^2/r_{12} | \rangle$.

Les éléments de matrice du type $\langle | \vec{r} | \rangle$ ont été calculés par une formule de Gordon.

Les fonctions $A'(n')$, $B'(n')$, $C'(n')$ ne pouvant être intégrées de façon directe, on a utilisé la méthode de Simpson.

On a utilisé des approximations pour effectuer les sommations (ou intégrations) jusqu'à ∞.

On a ainsi calculé les probabilités de transition à partir de l'état

fondamental vers neuf niveaux $(n_1 l,\ n_2 l+1)$, avec les résultats ci-dessous ($P_{n_1 l;\, n_2 l+1}$ en $10^{-5}\ a^2/Z^4$) :

$n_1 s.$ $n_2 p$......	$2p.$	$3p.$	$4p.$	$5p.$	$n_1 p.$ $n_2 d$......	$3d.$	$4d.$
$2s$............	1.128	223	79	37	$2p$...........	6,0	2,8
$3s$............	173	33	–	–			
$4s$............	56	–	–	–			

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Le principe de Huygens et la diffraction de l'électron en théorie de Dirac.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans son Ouvrage intitulé *Optique électronique et corpusculaire* [1], M. Louis de Broglie a signalé l'intérêt qu'il y aurait à établir pour les ondes Ψ_n de Dirac, qui régissent le comportement de l'électron, un principe de Huygens analogue à celui qu'il avait donné pour les ondes électromagnétiques [2]; nous allons donner ici la solution de ce problème.

Pour cela nous allons d'abord établir une identité très générale concernant une fonction quelconque $\Psi(x_1,\ x_2,\ x_3)$ des coordonnées, en partant de l'identité classique

$$(1)\qquad \left.\begin{matrix} 4\pi\Psi_n(x_1,x_2,x_3) \\ \text{ou zéro}\end{matrix}\right\} = -(\partial_u\partial^u + k^2 - k_0^2)\int_v \frac{e^{-i\sqrt{k^2-k_0^2}\,r}}{r}\Psi_n(x'_1,x'_2,x'_3)\,dv.$$

Cette équation (1) s'applique indifféremment à l'une des quatre fonctions Ψ_n avec $n = 1,\ 2,\ 3,\ 4$. On a $r=\sqrt{(x_u - x'_u)(x^u - x'^u)}$, $dv' = dx'_1\, dx'_2\, dx'_3$ et l'on fait usage de la règle de sommation sur les indices muets u.

Si l'on désigne par α_u avec $u = 1,\ 2,\ 3$ et α_4 les quatre matrices de la théorie de l'électron de Dirac, α_0 étant la matrice unité à quatre rangs, on a entre opérateurs la relation

$$(2)\qquad (\alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 + ik\alpha_0)(ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u) = -(\partial_u\partial^u + k^2 - k_0^2).$$

Introduisons dans ces conditions quatre nouvelles fonctions Φ_n définies par

$$(3)\qquad 4\pi\Phi_n = (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u\partial^u)\int \frac{e^{-iKr}}{r}\Psi_n(x'_1,\ x'_2,\ x'_3)\,dv',$$

en posant pour simplifier $K^2 = k^2 - k_0^2$; l'identité (1) prend alors la forme simple

$$(4)\qquad \text{zéro ou } \Psi_n = (\alpha_u\partial^u + ik_0\alpha_4 + ik\alpha_0)\,\Phi_n,$$

(*) Séance du 23 mars 1953.

[1] Hermann, Paris, 1950, p. 216.

[2] *Propagations guidées des ondes électromagnétiques;* Gauthier-Villars, Paris, 1941. *Voir* aussi sur ce sujet les publications de F. Croze et de ses collaborateurs : *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 305 et 824.

Nous allons transformer successivement l'expression (3) des Φ_n en dérivant sous le signe somme et en notant que pour des fonctions de r, on a entre les dérivations ∂_u par rapport aux x_u et les dérivations ∂'_u par rapport aux x'_u la relation $\partial_u = -\partial'_u$ il vient alors

$$-\alpha_u \partial^u \int_v \frac{e^{-iKr}}{r} \Psi_n \, dv' = -\int_v (\alpha_u \Psi_n) \partial^u \left[\frac{e^{-iKr}}{r}\right] dv' = \int_v (\alpha_u \Psi_n) \partial'^u \left[\frac{e^{-iKr}}{r}\right] dv'$$
$$= \int_v \left\{ \partial'^u \left[\alpha_u \Psi_n \frac{e^{-iKr}}{r}\right] - \frac{e^{-iKr}}{r} (\alpha_u \partial'^u \Psi_n) \right\} dv'$$

En transformant le premier terme de cette dernière intégrale en intégrale de surface et en ajoutant aux deux membres la quantité $(ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4)\int_v (\ldots)\, dv'$, on voit que (3) prend la forme

$$(5) \qquad 4\pi\Phi_n = \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} (\alpha_u n^u) \Psi_n . dS' - \int_v \frac{e^{-iKr}}{r} (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u \partial'^u) \Psi_n . dv'$$

les n^u désignant les composantes du vecteur unitaire de la normale extérieure de la surface S. L'identité que nous cherchions est donnée par (4) avec l'expression (5) pour Φ_n.

Revenons maintenant aux fonctions d'ondes Ψ_n de Dirac. On sait ([3]) qu'en l'absence de champ elles obéissent aux équations

$$(6) \qquad (ik\alpha_0 - ik_0\alpha_4 - \alpha_u \partial'^u) \Psi_n(x'_1, x'_2, x'_3) = 0 \qquad \text{avec} \quad \begin{cases} k_0 = \dfrac{2\pi m_0 c}{h}, \\ k = \dfrac{2\pi W}{ch}. \end{cases}$$

En tenant compte de (6) on voit que (5) se réduit à l'intégrale de surface, soit

$$(7) \qquad 4\pi . \Phi_n = \int_S \frac{e^{-iKr}}{r} (\alpha_u n^u) \Psi_n . dS'.$$

Les grandeurs Φ_n reliées à Ψ_n par (4) sont les potentiels des fonctions d'ondes introduits il y a quelques années par l'auteur ([4]). Les formules (4) et (7) donnent les fonctions de Dirac en tout point d'un volume quand on connaît leur valeur sur la surface S qui le limite. Elles constituent aussi l'expression du principe de Huygens en Mécanique ondulatoire; les sources fictives d'électrons disposées sur la surface donnent Ψ_n à l'intérieur de S et zéro à l'extérieur.

Ces formules peuvent être directement utilisées dans la diffraction d'un électron par le bord d'un écran ou par un trou dans un écran. Ici il est inutile de prendre les mêmes précautions qu'en Électromagnétisme, car il n'est pas

([3]) L. de Broglie, *La théorie des particules de spin 1/2*. Gauthier-Villars, Paris, 1952.

([4]) *Math. pures et appl.*, 28, 1949, p. 85.

nécessaire d'imposer aux potentiels Φ_n des conditions complémentaires analogues aux conditions de Lorentz. De plus, en Électromagnétisme le principe de Huygens ne s'applique qu'à la diffraction par les écrans noirs; ici il n'y a pas à apporter de telles restrictions, car les conditions aux limites en Mécanique ondulatoire sont beaucoup plus simples qu'en Électromagnétisme.

Au lieu d'utiliser les matrices α de Dirac dans la démonstration précédente, on pourrait utiliser les matrices de Von Neumann γ_p directement adaptées aux notations d'Univers avec $p=1, 2, 3, 4$. On a alors entre opérateurs les relations

$$(8) \qquad (\gamma_p \partial^p + k_0\gamma_0)(\gamma_p \partial^p - k_0\gamma_0) = (\partial_p \partial^p - k_0^2)$$

et la démonstration est tout à fait analogue.

CHALEUR. — *Refroidissement des fils fins dans l'air comprimé et application aux courants prédisruptifs.* Note de M. **André Boulloud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les résultats de la mesure du refroidissement de fils fins dans l'air comprimé sont en accord avec la théorie de Langmuir et permettent de conclure que les variations locales de densité du gaz dues à son échauffement par les courants prédisruptifs exercent un effet négligeable sur la tension d'amorçage de l'étincelle.

1. On a mesuré dans l'air comprimé entre 1 et 40 kg/cm² les variations, en fonction du courant, de la résistance électrique de fils fins d'environ 13 cm de longueur placés horizontalement dans l'axe d'une enceinte de 16 cm de diamètre. La valeur exacte du diamètre a des fils et leur température en ont été déduites au moyen des tables fixant la valeur de la résistivité et de son coefficient de température. La correction de rayonnement calculée à partir de la loi de Stefan compte tenu du facteur d'absorption étant négligeable, les échanges thermiques se faisaient uniquement par conductibilité et convection.

La théorie du phénomène donnée par Langmuir [1] conduit à localiser la chute de température entre le fil et le gaz ambiant dans une gaîne de diamètre b où les échanges se font pratiquement par conductibilité thermique seule. Le coefficient k de conductibilité thermique du gaz variant avec la température absolue T, posons par commodité

$$\int_0^T k\, dT = \Phi.$$

La fonction Φ est donnée avec une excellente approximation pour l'air entre 300 et 1300° K par

$$\log_{10}(4{,}186\,\Phi) = -5{,}877 + 1{,}81 \log_{10} T.$$

[1] *Phys. Rev.*, 34, 1912, p. 401.

La puissance W watt dissipée par centimètre de longueur du fil est alors

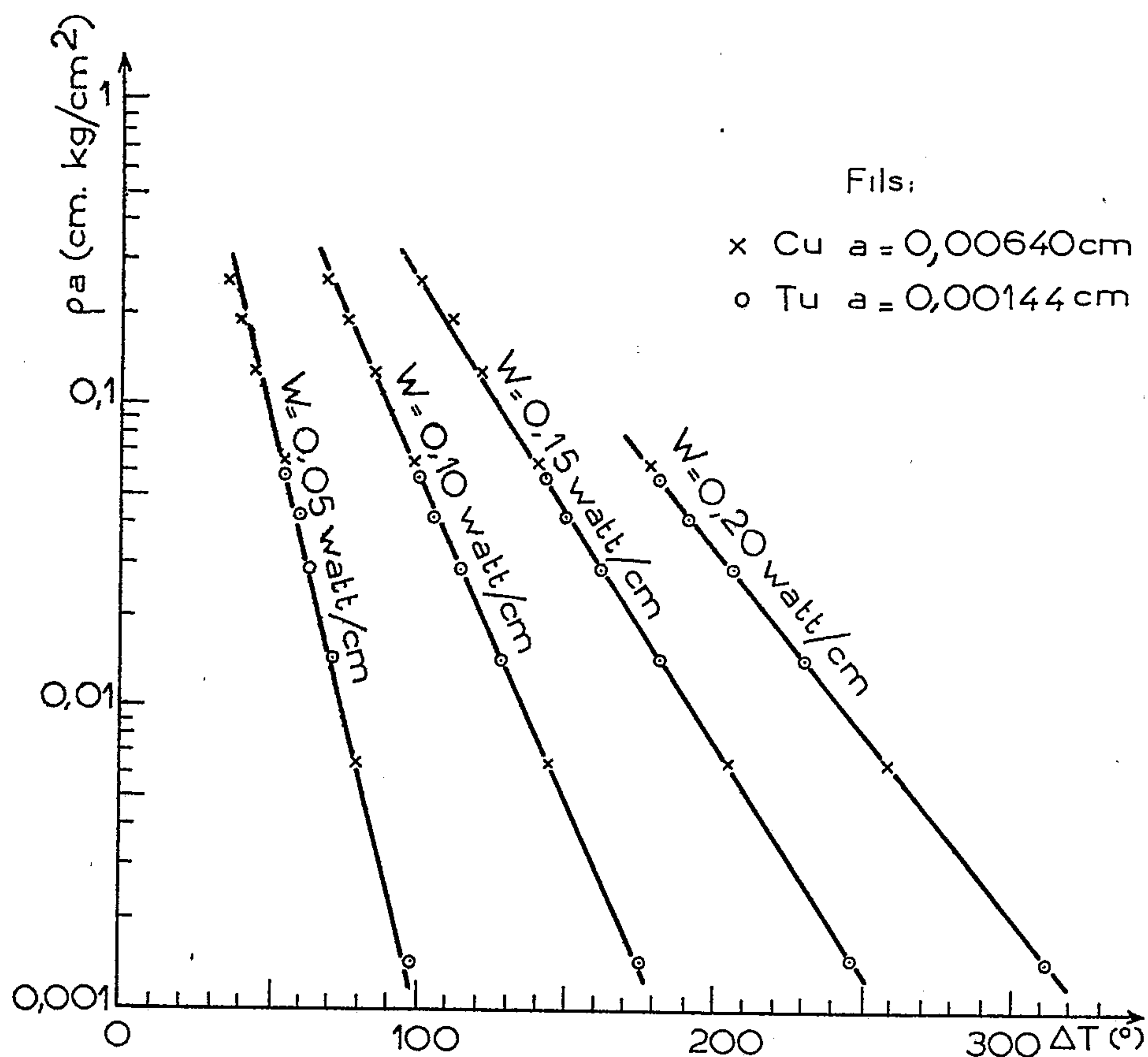
$$W = 4,186 \frac{2\pi(\Phi_2 - \Phi_1)}{\mathrm{Log}_e \frac{b}{a}}$$

(a et b en centimètres, T_1 et T_2 températures absolues du gaz ambiant et du fil).

D'autre part

$$b \,\mathrm{Log}_e \frac{b}{a} = 2\,B,$$

B étant l'épaisseur de la gaine équivalente dans le cas d'une surface plane. D'après Langmuir, B est indépendant de a et de T et varie comme l'inverse de la densité ρ du gaz.



On en déduit que, lorsque ρ varie, l'élévation ΔT de température du fil pour une même puissance dissipée ne dépend que du produit ρa. Nos expériences vérifient cette conclusion (*fig.*), ainsi que la proportionnalité de W à $(\Phi_2 - \Phi_1)$. La linéarité apparente des courbes $\log_{10}(a\rho) = f(\Delta T)$ résulte de

la compensation dans le domaine de nos mesures des courbures de sens contraire résultant de la faible variation de b avec a d'une part, de la non-linéarité de $(\Phi_2 - \Phi_1)$ avec ΔT d'autre part.

2. L'idée que des variations locales de densité dues à l'échauffement du gaz par les courants prédisruptifs pourraient influer sur la tension d'étincelle n'est pas nouvelle ([2]). Dans le cas des gaz comprimés, ces courants attribués à l'émission froide sont émis par un nombre restreint de centres d'aire très faible. La section des pinceaux de courant est alors déterminée par la diffusion. Au sein des faisceaux eux-mêmes, il existe un gradient de température et dans le cas où la libération d'énergie par unité de volume est constante, la différence de température entre l'axe et la paroi des faisceaux est donnée par

$$W = 4,186.4\pi(\Phi_3 - \Phi_2).$$

Finalement l'élévation de température sur l'axe par rapport au gaz ambiant est la somme de cette différence et de la chute dans la gaine de Langmuir entourant les faisceaux. Dans l'air à 50 kg/cm^2 et pour un champ électrique de 10^6 V/cm le calcul montre que la dissipation de 0,02 W/cm/faisceau, produite par le passage d'un courant de 2.10^{-8} A, correspond à un écart de température entre l'axe et le gaz ambiant de 35° environ. Comme on majore l'effet des variations locales de densité en leur attribuant partout leur valeur sur l'axe, on en déduit que α/p est multiplié par un nombre inférieur à 3. Par suite de la faiblesse de $\exp\left(\int_0^d \alpha\, dx\right)$, le phénomène est incapable d'expliquer même partiellement les écarts à la loi de Paschen. Il est par contre compatible avec les mesures de courant prédisruptif à l'approche de l'étincelle ([3]) et avec l'hypothèse d'un nombre restreint de pinceaux.

THERMODYNAMIQUE. — *Possibilité d'assimilation d'un écoulement gazeux avec apport de chaleur ou réaction chimique à un écoulement isentropique sans réaction chimique.* Note de M. **Max Serruys**, présentée par M. Armand de Gramont.

Dans une Note et une publication antérieures ([1]) on a établi l'équation différentielle suivante qui définit, en régime permanent, la variation relative de vitesse dW/W dans une section Σ d'une tuyère de profil constant (mais quelconque), en fonction de la vitesse locale du son « a », et des variations

([2]) H. Raether, *Z. Phys.*, **117**, 1941, p. 536.
([3]) A. Boulloud, *J. Phys. Rad.*, **12**, 1951, p. 953.

([1]) Max Serruys, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1280; *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air*, n° **272**.

relatives de masse moléculaire moyenne dM/M et de section $d\Sigma/\Sigma$

$$\frac{dW}{W}=\frac{a^2}{a^2-W^2}\left[\frac{dQ-dE}{CT}-\frac{dM}{M}-\frac{d\Sigma}{\Sigma}\right]$$

(où T est la température absolue du gaz dans la section en question, E son potentiel chimique, Q la quantité de chaleur qu'il a reçue de l'extérieur depuis son entrée à la tuyère, et C la chaleur spécifique vraie à pression constante de l'unité de masse pour une composition du fluide invariable et identique à celle par laquelle il passe effectivement au moment où il franchit cette section Σ).

Reprenant l'idée mentionnée dans la discussion de cette équation et suivant laquelle on constate que : « la vitesse varie de la même façon que dans un écoulement isentropique (d'un gaz de composition constante) où la divergence de la tuyère aurait pour valeur $[(d\Sigma/\Sigma)+(dM/M)-(dQ-dE)/CT]$ », nous proposons d'assimiler l'écoulement avec apport d'énergie considéré, à l'écoulement isentropique d'un gaz de composition constante dans une tuyère dont les sections Σ' sont définies, en fonction des sections Σ correspondant au même nombre de Mach W/a, par la relation :

$$C\frac{d\Sigma'}{\Sigma'}=C\frac{d\Sigma}{\Sigma}+C\frac{dM}{M}-\frac{dQ-dE}{T}.$$

Désignant en outre par $\mathfrak{U}$ l'énergie interne vraie, par U l'énergie interne sensible, et E désignant toujours l'énergie potentielle chimique, on a d'ailleurs :

$$\mathfrak{U}=U+E$$

en sorte qu'on peut écrire :

$$dQ=d\mathfrak{U}+p\,dv=dU+dE+p\,dv$$

d'où

$$\int\frac{dQ}{T}=\int C\frac{dT}{T}+\int\frac{dE}{T}+\int\frac{p}{T}dv$$

ou, en désignant par S_s l'entropie sensible

(1) $$\int\frac{dQ-dE}{T}=\Delta S_s+R\int\frac{dv}{Mv}.$$

Comme la masse moléculaire moyenne M varie généralement assez peu et la chaleur spécifique vraie à pression constante encore moins, par rapport aux valeurs moyennes de ces deux quantités M_m et C_m, au cours de l'écoulement, on peu espérer ne pas commettre une erreur excessive en substituant à la relation (1) *la relation approchée*

$$\mathrm{Log}(\Sigma'^{C_m})=\mathrm{Log}[(M_m\Sigma)^{C_m}]-\Delta S_s-\frac{R}{M_m}\mathrm{Log}\,v+\mathrm{Log}\,K$$

où K est une constante et qui peut se mettre sous la forme

(2) $$\Sigma'^{C_m}=\frac{(M_m\Sigma)^{C_m}}{e^{\Delta S_s}v^{\frac{R}{M_m}}}.$$

Pour des lois d'apport de chaleur et de vitesse de réaction chimique données, il est évident que la formule (2) définit, à une constantes près, la section Σ correspondant au même nombre de Mach qu'une section Σ' quelconque d'une tuyère servant à la détente isentropique d'un gaz de composition constante.

Par ailleurs, il est évident que si dW/W a la même valeur pour chaque valeur de W/a (ou de W'/a') dans les tuyères de sections Σ et Σ', la vitesse du fluide suivra la même loi en fonction du nombre de Mach dans les deux tuyères.

Sous réserve des approximations mentionnées, la formule (2) permet donc de déterminer *a priori* les sections successives Σ à donner à la tuyère dans laquelle s'effectue la détente d'un fluide susceptible de recevoir de la chaleur et d'évoluer chimiquement, pour que la variation relative de vitesse de ce fluide varie, en fonction des nombres de Mach, exactement de la même manière dans cette seconde tuyère que dans une tuyère de section Σ' étudiée ou expérimentée pour la détente isentropique d'un gaz de composition constante.

Il est d'ailleurs sans importance que la condition en question comporte certaines approximations, car cela n'empêchera pas qu'en partant d'une tuyère isentropique assurant une variation parfaitement progressive de la vitesse du gaz, on obtienne, pour la tuyère Σ, un profil devant assurer une détente également progressive du fluide en cours de réaction, à condition toutefois que ces approximations disparaissent pour $W = a$, c'est-à-dire que la relation (2) soit rigoureusement vérifiée au moment du passage par la vitesse du son et pour des valeurs de C_m et de M_m correspondant à l'état du fluide à ce moment précis.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur un accélérateur linéaire d'électrons pour* 3 *à* 4 MeV. Note (*) de M. **Jean Vastel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a fait fonctionner avec succès un accélérateur linéaire d'électrons à ondes progressives. On utilise un guide de révolution muni d'iris, alimenté avec une puissance H. F. de 500 à 750 kW. On obtient des électrons accélérés dont l'énergie est centrée sur la valeur 3,5 MeV, avec un débit moyen de 10 μA. On mesure à un mètre une dose d'environ 10 r/mn.

1. *Description.* — L'appareil sur lequel ont porté nos mesures dérive du premier modèle pour 500 keV ([1]); sa longueur a été portée à 2,2 m. On utilise un guide accélérateur de révolution, supportant le mode E_{010} avec une vitesse de phase réduite au moyen d'iris circulaires. Comme on a mesuré une longueur d'atténuation de 2,5 m, il nous est permis d'allonger ce guide jusqu'à 4 m, ou même plus, 6 m étant la limite où le champ accélérateur tombe à 6 kV/cm, La construction a été modifiée pour permettre

(*) Séance du 23 mars 1953.

([1]) P. Grivet et J. Vastel, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 809.

de porter la puissance jusqu'à 1 MW, tout danger de claquage étant écarté en évacuant tout l'appareil depuis la sortie du magnétron jusqu'à la charge absorbante.

2. *Caractéristiques.* — Le guide accélérateur est prévu pour mettre en œuvre un champ axial efficace de 20 kV/cm avec une puissance circulante de 600 kW quand les électrons ont atteint une vitesse peu différente de c.

Les électrons sont injectés à la tension de 30 kV et les premiers centimètres de guide servent surtout à les rassembler en paquets. La cathode est en fil de tungstène de 0,3 mm. Si l'on tient compte de l'atténuation ohmique et de la puissance à céder au faisceau, les dimensions de ce guide sont établies pour l'injection d'une puissance H. F. de 750 kW, dont 250 kW seraient cédés au faisceau quand l'appareil aura atteint 5 m en donnant 6 MeV. Le rapport du rayon des iris à la longueur d'onde est $a : \lambda = 0,135$.

La phase, c'est-à-dire l'angle d'avance qu'ont les électrons stables sur la crête de l'onde, est de 45° à l'entrée, puis est réduite progressivement pour devenir négative au delà de 3 m (*fig.* 1). Le champ H. F. exerce alors une action focalisatrice et l'on peut supprimer le champ magnétique de focalisation; d'autre part, la stabilité axiale est automatiquement assurée quand $v \neq c$.

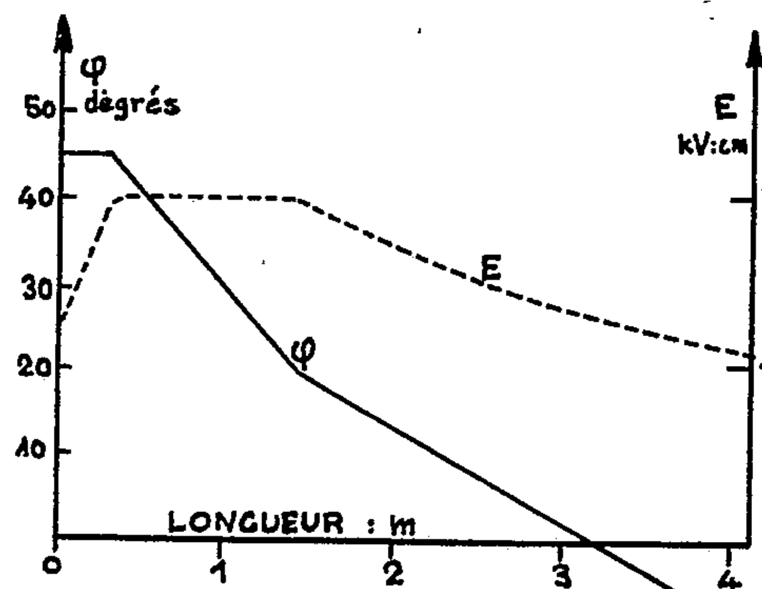


Fig. 1.

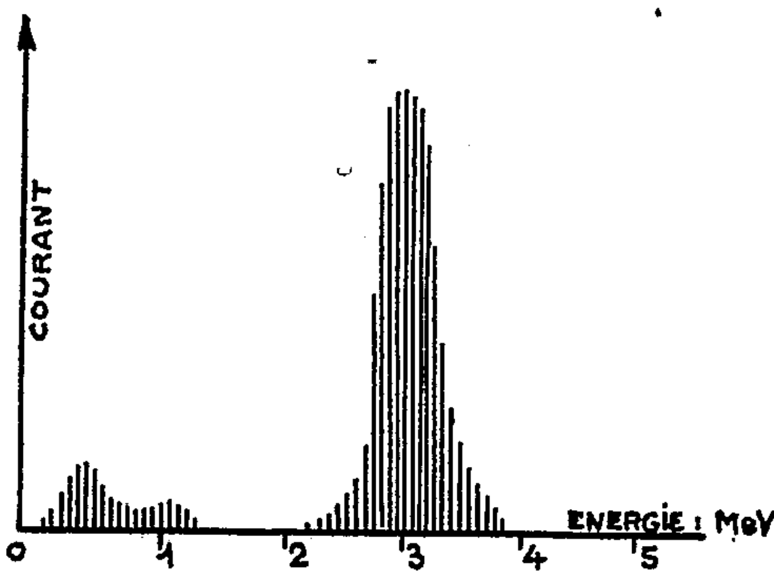


Fig. 2.

La source H. F. actuelle est un magnétron réglable MCV 103 à refroidissement par eau, de la Compagnie Générale de T. S. F., fonctionnant en impulsions et supportant un taux d'utilisation de 4.10^{-4} à raison de 290 impulsions par seconde d'une durée de 1,35 μs.

Dans les conditions normales, le courant de crête sera de 40 mA avec un courant moyen de 16 μA, la puissance sur la cible atteignant 100 W.

Dans les essais effectués jusqu'à présent sur la longueur de 2,2 m, on a atteint 3,5 MeV avec un courant moyen de 10 μA et un courant de crête de 25 mA, avec une puissance H. F. de 500 kW seulement, à la

fréquence de 3 003 Mc/s. Dans un autre régime, on a atteint 4 MeV avec un courant moyen de 4 μA à 3 001 Mc/s.

Le spectre d'énergie est représenté figure 2 où l'on note une dispersion modérée des énergies élevées. Cette dispersion provient en partie du faible pouvoir séparateur auquel était réglé notre spectromètre (environ 1/10). Un faible nombre d'électrons conserve une énergie voisine de celle acquise à l'injection, probablement au début des impulsions, avant le démarrage des oscillations H. F.

La forme du faisceau à l'injection est assez critique, et il doit être centré avec précision, tandis que le champ magnétique axial peut varier sans inconvénient dans des limites étendues. Il était dans ces essais, de 200 Oe à l'entrée, diminuant jusqu'à 100 à la sortie.

La puissance sur la cible est alors, dans le cas où l'on obtient des électrons à 3,5 MeV, $3{,}5 \times 10 = 35$ W, la dose X mesurée à 1 m de la cible atteignant environ 10 r/mn après filtrage par 2 mm de plomb et 5 mm d'aluminium. Le diamètre du spot est relativement petit, de l'ordre de 5 mm et nous avons pu radiographier avec netteté des pièces métalliques de plusieurs centimètres d'épaisseur à 60 cm de la cible avec des temps de pose de quelques dizaines de secondes.

La fréquence de fonctionnement est, dans cet accélérateur, assez critique; si l'appareil donne des résultats acceptables dans une bande de 3 Mc/s, les performances optima ne se conservent que dans une bande de 1 Mc/s et cette tolérance serait réduite à 0,5 Mc/s dans l'appareil de 5 m, ce qui n'est pas loin de la limite de nos possibilités et devient de l'ordre de grandeur de la largeur propre du spectre de modulation. Remarquons qu'on a très notablement réduit les écarts de fréquence du magnétron en le refroidissant par eau et en chauffant sa cathode à la fréquence de répétition des impulsions.

La vitesse de groupe, déduite des mesures de rotation de phase, est 1/20 de la vitesse de propagation, et l'établissement du champ dans l'ensemble d'un accélérateur de 5 m nécessite 0,33 μs. Il faudra donc utiliser des impulsions relativement longues 1,5 μs ou plus.

SPECTROSCOPIE. — *Variation avec la température de l'absorption de la vapeur d'eau dans l'ultraviolet de Schumann.* Note de Mme **Andrée Johannin-Gilles**, présentée par M. Eugène Darmois.

A notre connaissance, le spectre de la vapeur d'eau à haute température n'a jamais été étudié dans l'ultraviolet de Schumann. Cependant une telle étude pourrait peut-être apporter des renseignements suscep-

tibles de contribuer à éclaircir la nature des transitions électroniques déjà étudiées dans cette région par divers auteurs et nous-même [1].

Nous avons entrepris cette étude avec un appareillage déjà décrit [1]. Les cuves d'absorption de longueurs 20 et 6,2 cm sont des cuves soudées à fenêtres de quartz homosil ou de quartz soufflé. Elles sont placées dans des fours constitués de deux cylindres de nickel entourés d'un enroulement de fil de nickel-chrome isolé par des perles de stéatite, et par deux réflecteurs de nickel. La température est maintenue constante à 3° près à l'aide d'un régulateur à thermocouple.

Nous avons été limitée en longueur d'onde par la diminution de la transparence du quartz aux températures élevées [2]. De plus, nous redoutons qu'à haute température, il ne se produise une interaction quartz-vapeur d'eau, peut-être encore activée par l'irradiation ultraviolette et que le produit d'une réaction éventuelle ne vienne perturber nos mesures. Une analyse spectrographique a décelé dans un résidu de l'ordre de 0,5 mg laissé par évaporation de l'eau après une série d'expériences, la présence de silicium comme constituant essentiel; il est possible que le silicium provienne de la dissolution du quartz par la vapeur d'eau à haute température.

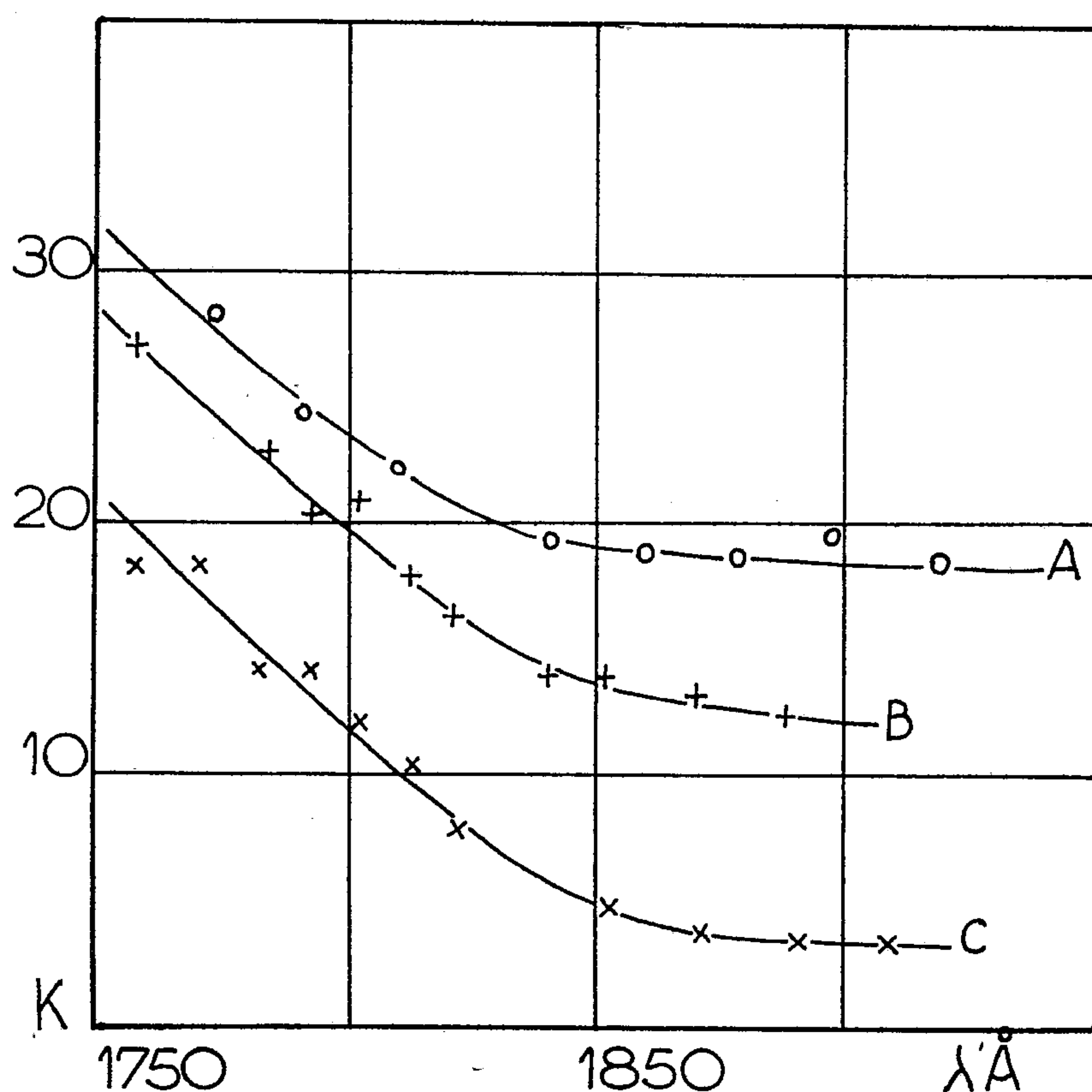
Nous avons observé à haute température une bande large avec plusieurs maxima, analogue à celle que nous avons décrite à la température ordinaire. La loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. A une température donnée, le coefficient d'extinction normal diminue lorsque le produit pl (p pression de la vapeur, l longueur de la cuve) augmente. De plus nous remarquons une augmentation de l'absorption lorsque la température s'élève. Pour les raisons données précédemment et aussi en raison de la complexité du spectre d'absorption de la vapeur d'eau dans cette région (bandes diffuses), il serait prématuré d'indiquer des valeurs numériques précises du coefficient d'extinction pour des températures, des pressions et des longueurs de cuves différentes. La figure 1 est donnée simplement à titre d'indication de l'ordre de grandeur des variations en fonction de la température. Elle représente, aux environs de 1800 Å, le coefficient d'extinction normal $K = (1/\rho) \operatorname{Log}_{10} (I_0/I) (T/273) (760/p)$ à la température ordinaire pour une pression de 0,5 mm Hg (B) et pour une pression de 1,34 mm Hg (C), et à 573°K pour 0,8 mm Hg (A). Dans les trois cas, la longueur de la cuve est de 20 cm.

---

(1) S. W. Leifson, *Astr. J.*, 63, 1926, p. 73; G. Rathenau, *Z. Phys.*, 87, 1934, p. 32; W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 146; Hopfield, *J. Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 560; Wilkinson et Johnston, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 190; A. Johannin-Gilles, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 676.

(2) A. Gilles, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 822.

Les variations en fonction de *pl* qui existent déjà à la température ordinaire sont dues vraisemblablement à une prédissociation. L'interprétation de l'effet de température est plus délicate. On peut l'attribuer à une combinaison d'une dissociation photochimique et d'une dissociation thermique. Puisqu'il ne s'agit pas d'une décomposition irréversible, on peut éliminer l'hypothèse de la formation de certains corps tels que H_2O_2.



D'après l'étude de Ley et Arends [3] sur l'absorption de NaOH et faute de données directes sur celle du radical OH libre, on peut envisager, superposée à l'absorption de H_2O, une forte absorption OH croissant avec la température, étant donnée la décomposition thermique de H_2O. Cette réaction donne à 573° une très faible teneur en OH, mais elle pourrait être catalysée par la présence d'une paroi de quartz à température élevée.

On peut envisager également l'hypothèse de l'augmentation de l'absorption par accroissement de la diffusion de la bande dû à une réduction de la durée de vie de l'état prédissocié consécutive à l'élévation de tempé-

(3) *Z. Phys. Chem.*, 6, 1929, p. 240.

rature ou encore d'une excitation dans H_2O de niveaux vibratoires supérieurs à l'état de base. La fréquence la plus faible de H_2O est 1595 cm^{-1}. Un calcul de première approximation donne pour la population à 573° du niveau $v = 1$, une valeur de $1,6.10^{-2}$ qui est assez élevée pour justifier notre dernière hypothèse. Il est évident que plusieurs des facteurs indiqués ci-dessus peuvent intervenir simultanément.

PHOTOGRAPHIE. — *Le mécanisme de la désensibilisation causée par une pression sur les émulsions photographiques*. Note de M. **Paul Faelens**, présentée par M. Charles Mauguin.

Lorsqu'un film photographique est exposé après avoir été soumis à une pression au moyen d'une pointe polie, le développement dans un révélateur superficiel montre que la densité des plages soumises à pression est moindre que celle des plages non soumises à pression. Lors du traitement dans un révélateur interne, après destruction de l'image superficielle par l'acide chromique, on observe généralement une densité plus grande (sensibilisation) des plages soumises à pression (1). Cette sensibilisation interne et cette désensibilisation superficielle peuvent s'expliquer par le fait que, sous l'influence de la pression, il se produit des discontinuités ou des dislocations à l'intérieur des grains d'halogénure d'argent, qui fonctionnent comme des pièges pour les photoélectrons formés par la lumière.

Deux nouveaux faits sont venus confirmer cette interprétation :

1. Dans le cas d'une pression élevée suivie d'une exposition à très basse intensité (de l'ordre de quelques minutes), on observe, aussi pour le développement superficiel, une sensibilisation des plages soumises à pression. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les dislocations formées à l'intérieur du cristal s'étendent et se meuvent vers la surface de l'halogénure d'argent, de sorte que l'effet sensibilisateur de la pression se trouve déplacé à la surface. Cette sensibilisation ne se produit que pour une intensité très basse, du fait que, pour ces expositions, l'image latente se condense de préférence autour des germes de sensibilité superficiels. Ce phénomène est illustré par la figure 1.

2. Lorsque les films photographiques, après une pression, sont maintenus à une température entre 70 et 110° C pendant des durées croissantes, on constate que la désensibilisation par pression décroît, et ce d'autant plus vite que la température est plus élevée. La courbe expérimentale est

(1) P. Faelens et P. de Smet, *Sc. Industr. phot.*, 23 A, *Colloque*, Paris, 1951, p. 77.

une fonction logarithmique du temps et est analogue à l'effet de « recovery » dans les réseaux cristallins métalliques ([2]).

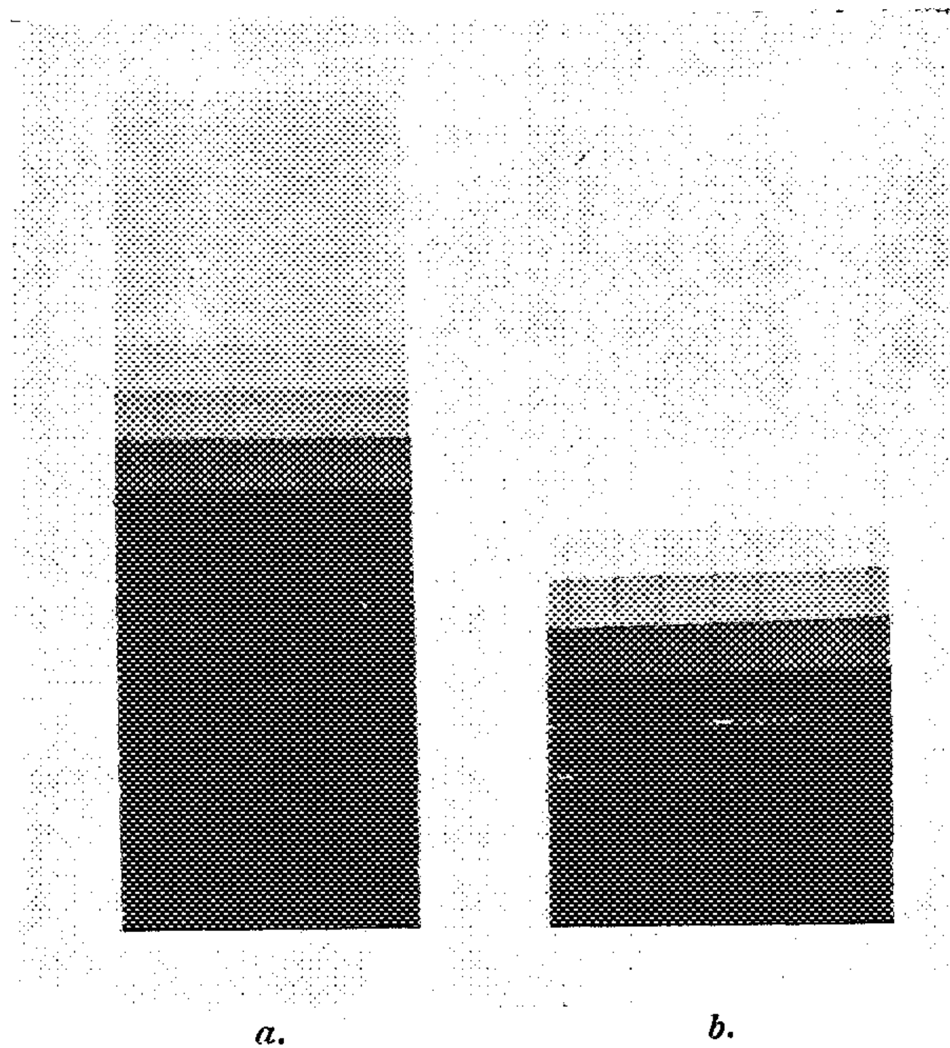


Fig. 1. — Sensibilisation d'une émulsion à l'iodobromure d'argent ($p = 2000$ kg/cm²).
a. Exposition à haute intensité ($t = 5.10^{-5}$ s). Développement superficiel. — *b*. Exposition à basse intensité. Développement superficiel.

La figure 2 indique la diminution de la désensibilisation dans une émulsion à l'iodobromure d'argent.

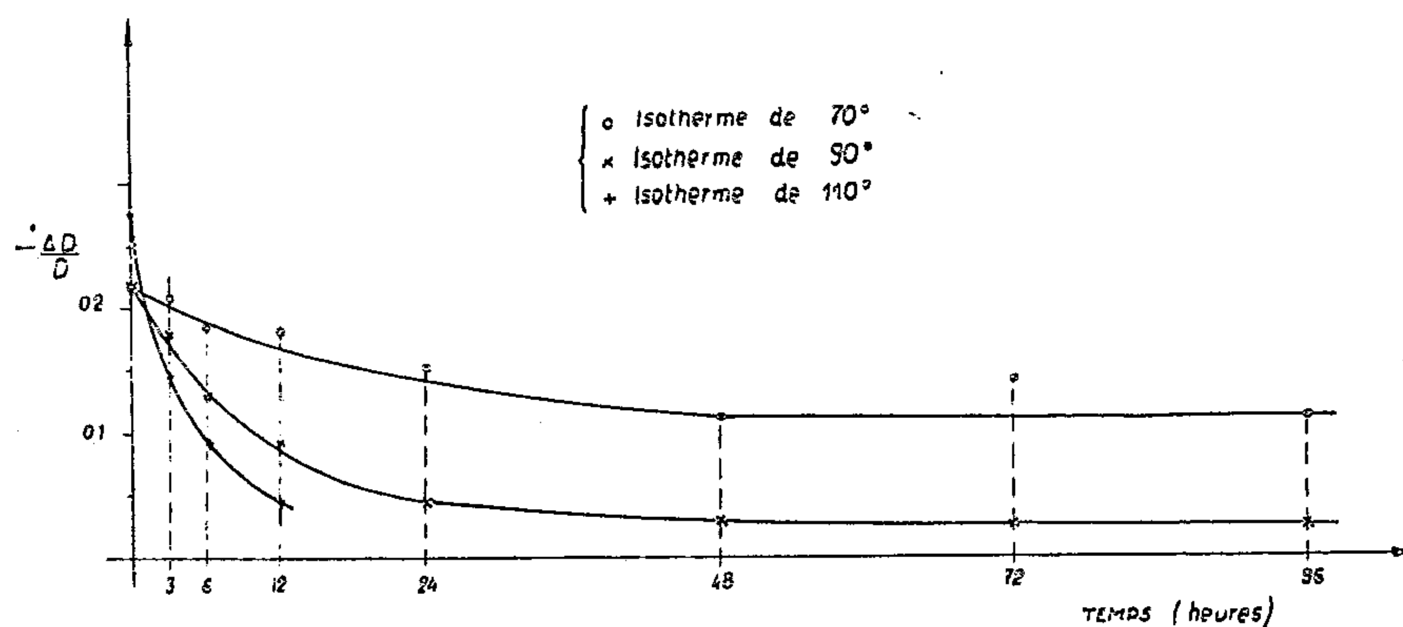


Fig. 2. — Effet de « recovery » dans une émulsion à haute sensibilité ($p = 1200$ kg/cm²).
Exposition à haute intensité ($t = 5.10^{-5}$ s). Révélateur superficiel.

([2]) A. Cottrell et V. Aytekin, *J. Instit. of Metals*, 1950, p. 389; D. Kuhlmann, G. Masing et J. Raffelsieper, *Z. Metallkunde*, Bd. 40, 1948, p. 241.

D marque la différence de densité entre les plages soumises ou non soumises à pression, cette différence étant enregistrée pour une densité définie, égale ici à D = 1.

En se basant sur la théorie de l'état solide, on peut attribuer l'effet de « recovery » dans les grains d'halogénure d'argent à une dissolution des dislocations causées par la pression (3). En outre, les expériences démontrent aussi que la sensibilisation interne des couches cristallines les plus profondes diminue avec le temps, tandis que la sensibilisation interne des couches cristallines plus proches de la surface augmente, ce qui indique une migration des dislocations vers la surface des grains.

IONS POSITIFS. — *Courants d'ions potassium de forte densité*. Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry** et **Georges Piétri**, présentée par M. Eugène Darmois.

1. *Position du problème*. — Un filament d'un métal convenablement choisi, porté au rouge au sein de la vapeur d'un métal alcalin, est susceptible, de transformer en ions positifs les atomes alcalins qui entrent en collision avec lui et de devenir de ce fait une source d'ions positifs. Le phénomène est très général. Il a été étudié et expliqué par Langmuir et Kingdon (1) dans le cas du césium sur le tungstène, puis repris par d'autres avec d'autres alcalins (2).

Nous avons repris les expériences de Killian relatives au potassium au contact du tungstène. Cependant, alors que les valeurs les plus élevées de densité de courant dont le dernier fait état sont inférieures à 3 mA/cm², nous avons systématiquement étendu les mesures jusqu'à obtenir 50 mA/cm² et avons même pu atteindre dans un cas favorable 70 mA/cm².

2. *Appareillage*. — Les mesures sont faites en tube scellé. La structure affecte la disposition d'une diode coaxiale. Le filament de tungstène est tendu dans l'axe du collecteur qui est un cylindre, de molybdène ou de nickel, de 10 mm de diamètre et de 75 mm de long. Ce collecteur est divisé en trois tronçons électriquement isolés : de part et d'autre un élément de 30 mm de long et au centre un élément de 15 mm, la distance entre éléments étant de 0,5 mm environ. Cette disposition répond au double but d'assurer, dans la partie centrale qui participe seule à la mesure, uniformité du champ électrique et uniformité de la température du fil.

Le potassium subit trois distillations avant d'être introduit dans l'ampoule.

---

(3) *Progress in Metal Physics*, I, Chalmers, London, Butterworths Scientific Publications, 1949.

(*) Séance du 16 mars 1953.

(1) Langmuir et Kingdon, *Proc. Roy. Soc.*, A 107, 1925, p. 61.

(2) Killian, *P. R.*, 127, 1926, p. 578.

Les structures sont dégazées en haute fréquence, le fil de tungstène porté à 1 800°C pendant une demi-heure avec des pointes à 2 300°C.

La pression du potassium au cours des mesures est définie par la température θ d'un bain d'huile dans lequel est immergé le tube. Le fil de tungstène est porté à la température T par l'intermédiaire d'une batterie d'accumulateurs.

3. *Résultats.* — 1° le réseau figure 1 donne, pour un fil de tungstène de 60 μ de diamètre, le courant d'ions mesuré sur le collecteur central en fonction de la température T du filament. On voit que ce courant, inappréciable tant que T est inférieur à une certaine valeur T*c*, passe brutalement, lorsque T=T*c*, à une valeur dès lors indépendante de T, mais dépendant par contre nettement de θ, c'est-à-dire en définitive de la pression de vapeur de l'alcalin.

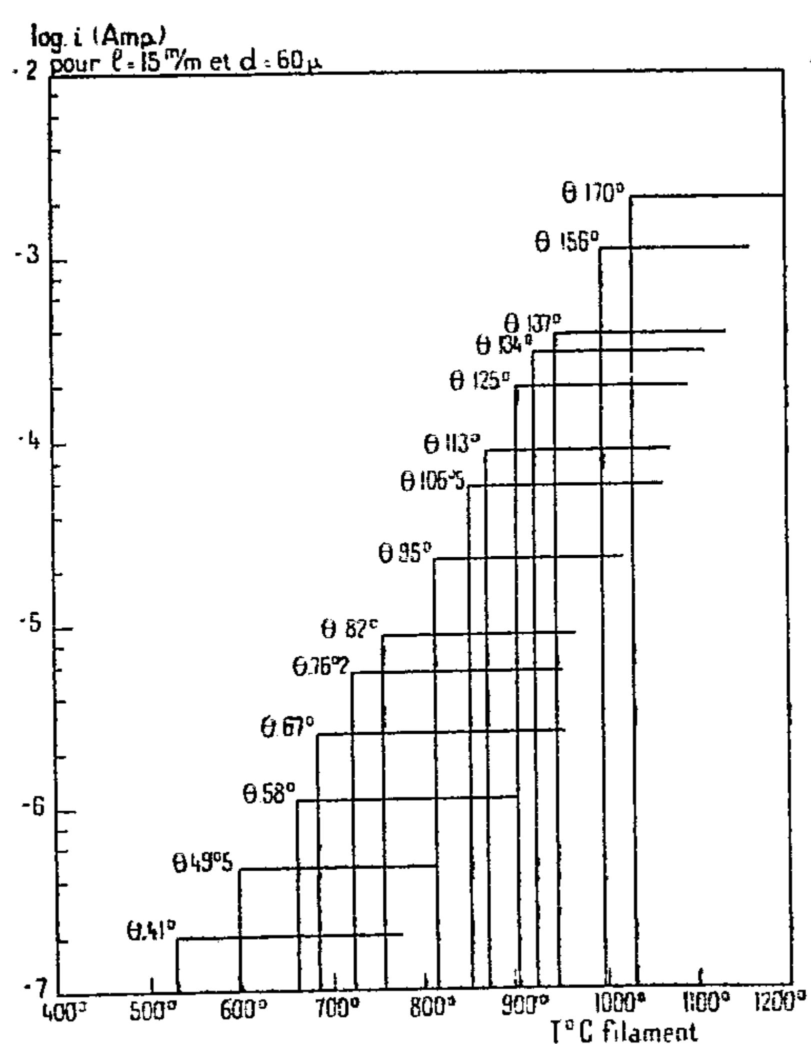


Fig. 1.

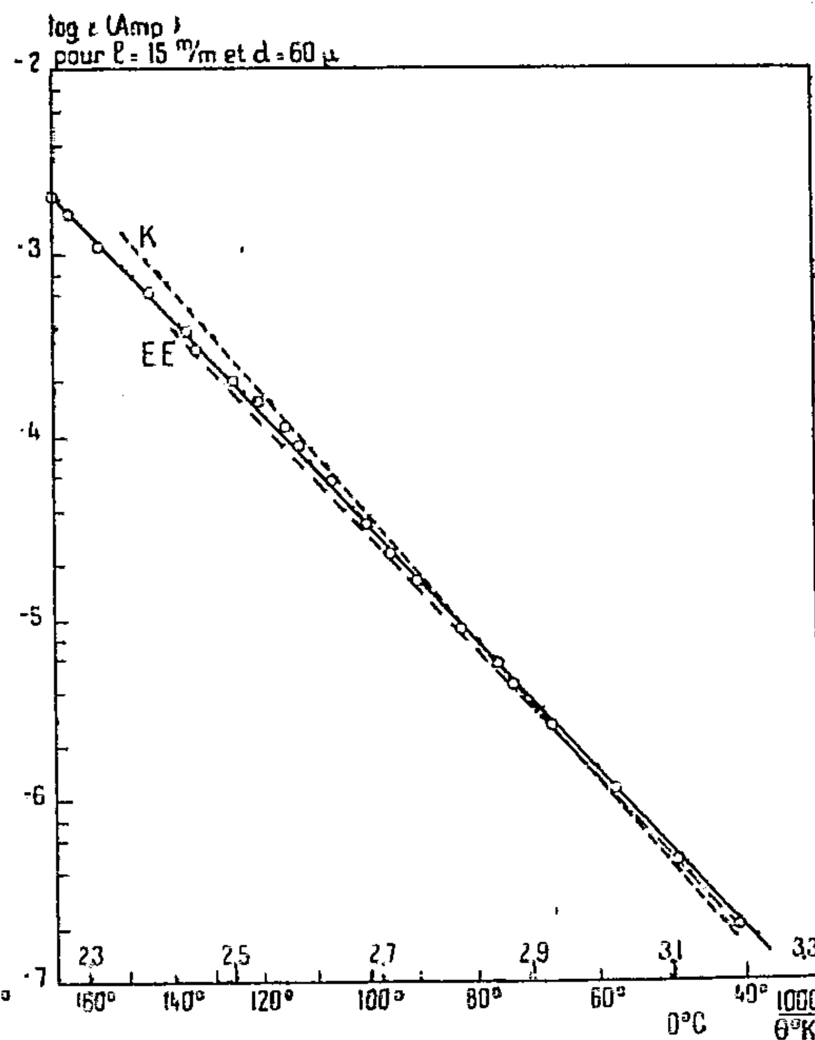


Fig. 2.

Fig. 1. — Courant ionique émis par un filament de tungstène de 2,83 mm² dans la vapeur de potassium La valeur θ portée sur les courbes est la température en °C du thermostat. La différence de potentiel entre filament et collecteur est ajustée pour chaque mesure de façon à saturer le courant ionique

Fig. 2. — Les points cerclés correspondent au palier de la figure 1. La droite en *tirets* notée K représente les résultats selon Killian. La droite notée E. E. donne la valeur du courant ionique correspondant aux mesures de pression de vapeur du potassium par Edmunson et Egerton, dans l'hypothèse d'une ionisation totale.

La courbe (*fig.* 2) donne la relation entre le courant d'ions correspondant aux portions horizontales de la figure 1 et la température θ. On voit que les points expérimentaux vérifient convenablement une relation du genre $\log i = A - (B/\theta)$ où θ est exprimé en °K.

2° Killian fournit des résultats analogues dans l'ensemble. Cependant :

a. Pour nous, le courant passe, dans tous les cas, brutalement, de la valeur nulle à la valeur constante qu'il prend dans le domaine $T \geq Tc$, sans présenter, dans la région $T < Tc$ la variation exponentielle en $1/T$ ni la discontinuité observées par Killian.

b. La valeur numérique de nos résultats ne concorde pas avec les siens. Nous trouvons une pente B plus faible et une ordonnée à l'origine A également plus faible, de sorte que les deux caractéristiques se coupent pour $\theta = 79^\circ$ C, sans cependant beaucoup s'écarter dans le domaine des mesures. Par contre nous sommes en bien meilleur accord avec la loi de pression de vapeur du potassium établie par Edmunson et Egerton à partir de mesures de pure cinétique gazeuse ([3]). Nous avons fait figurer les droites de Killian et d'Edmunson et Egerton sur la figure 2.

Il se peut que la raison de ces divergences réside dans la façon de définir et de déterminer θ.

3° Entre $\theta = 40^\circ$ C et 170° C, le flux d'ions émis passe de $4,37.10^{13}$/s/cm² à $5,37.10^{17}$/s/cm². Si on admet que le recouvrement du filament ne saurait excéder 1/10 de couche monomoléculaire dans les conditions de l'expérience, cette dernière valeur, rapprochée de celle qui donne la concentration d'une couche monomoléculaire hexagonale jointive soit $5,75.10^{14}$/cm², conduit à fixer à 10^{-4} s l'ordre de grandeur de la vie moyenne d'un atome de potassium à la surface du tungstène à 1 040° C.

RAYONS COSMIQUES. — *Les gerbes d'Auger et la densité de la haute atmosphère*. Note (*) de Mme **Alice Daudin** et M. **Jean Daudin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

1. Dans un travail ancien ([1]), nous avons calculé, *a priori*, l'effet géométrique de la densité de l'air sur les gerbes d'Auger, prévu en principe par Euler. Plus tard ([2]), nous avons décelé expérimentalement un tel effet d'environ — 1 ‰ par degré centigrade sur les gerbes d'envergure 5 m, de 10 particules au mètre carré en moyenne, à 3 000 m; cela en utilisant les fluctuations météorologiques sur de courtes périodes. Hodson ([3]) avait observé une variation saisonnière due à un effet de — 4,4 ‰ ± 0,1 par degré au niveau de la mer pour des gerbes cinq fois plus denses.

Il nous a été possible en utilisant les radiosondages de Bordeaux, communiqués par l'E. C. M., d'étudier la contribution des diverses couches de l'atmosphère.

([3]) Edmunson et Egerton, *Proc. Roy. Soc.*, A 113, 1927, p. 520.

(*) Séance du 23 mars 1953.

([1]) A. Daudin et J. Daudin, *J. Phys. Rad.*, 10, 1949, p. 394.

([2]) A. Daudin et J. Daudin, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

([3]) *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 1061.

2. On peut calculer un effet barométrique moyen, en corriger les enregistrements et étudier la corrélation entre les fluctuations des grandes gerbes à pression constante et les températures des diverses couches de l'atmosphère : $C_{Gt.H}$. Le tableau I montre pour quatre enregistrements que la température locale est loin d'être la variable appropriée et que la température du niveau 300 mb semble constamment la meilleure. Ainsi l'étalement en surface des grandes gerbes de l'air à 3 000 m d'altitude serait surtout commandé par une couche située aux environs de 10 000 m. Ceci est en accord qualitatif avec de récents calculs de Messel (4), selon lesquels la dispersion de la composante électronique à un niveau déterminé est très accrue par la faible densité des couches atmosphériques supérieures au passage desquelles les gerbes se dilatent.

3. Une méthode plus poussée consiste à chercher la variable qui, associée à la pression, permet de réduire au minimum la dispersion statistique des moyennes journalières et en même temps la corrélation résiduelle entre les deux enregistrements indépendants.

Prenons la période la plus longue (53 jours, 30 décembre au 20 février 1952), la plus troublée et la plus sûre tant au point de vue des enregistrements que des sondages. Le tableau II montre que les variables à 300 mb, niveau 200 mb et même parfois niveau 300 mb sont presque équivalentes, et très préférables à la température locale et à la hauteur du niveau 100 mb. Ceci est confirmé par trois autres périodes; une cinquième période d'été donne, elle, l'avantage à la température locale.

TABLEAU I.

Corrélations entre les grandes gerbes après correction barométrique et les températures locales et les niveaux isobariques 700, 500, 300, 200 *et* 100 *millibars.*

	Corrélations.						
Du 30-12-51 au 20-2-52	1er enregistrement....	−0,32	−0,26	−0,36	−0,50	−0,07	−0,06
	2e »	−0,20	−0,11	−0,22	−0,38	−0,21	−0,19
Du 23-10 au 1-12-51..	1er »	−0,01	−	−0,20	−0,26	+0,02	−0,02
Du 17-9 au 20-10-51..	1er »	−0,20	−0,21	−0,34	−0,48	−0,19	−0,14

TABLEAU II.

Dispersions et corrélations résiduelles après correction de pression et de température ou de niveau isobarique.

	Sans correction.	Corrections					
		H.	H, T locale.	H, t_{300}.	H, h_{300}.	H, h_{200}.	H, h_{100}.
1er enregistrement σ_1^2...	145,5	4,5	3,88	3,05	3,1	3,3	3,8
2e » σ_2^2...	34,1	1,56	1,44	1,21	1,44	1,20	1,23
Corrélation C_{12}........	0,986	0,60	0,56	0,46	0,57	0,47	0,52

(4) GREEN et MESSEL, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 331.

La température de la couche 300 mb, a en moyenne, un effet de — 1,8 ‰ par degré.

Le couple de grandeurs pression, niveau 100 mb permet de séparer l'absorption vraie par l'air de l'effet géométrique de densité exprimé par le niveau isobarique. On trouve une absorption barométrique de — 8,9 % par centimètre de mercure ± 0,2 sensiblement inférieure à l'effet indiqué en ne tenant compte que de la température locale, et un effet de niveau isobarique de — 5,5 % ± 0,3 par kilomètre pour le niveau 200 mb.

En supposant schématiquement que la dispersion angulaire se produise dans cette couche, on retrouve par le calcul exactement cette valeur.

4. *Conclusion.* — L'explication par un pur effet de géométrie est pour l'instant cohérente. Bien que les grandes gerbes présentent un maximum vers 300 mb ([5]), ce maximum d'origine complexe (gerbes inclinées, effet de densité de l'air) ne doit pas sans doute être rapproché de l'effet de la couche 300 mb.

La corrélation résiduelle avec la température locale est pratiquement nulle pour les trois périodes les plus troublées, montrant que la distance entre Bordeaux et le Pic du Midi ne joue qu'un faible rôle. La corrélation résiduelle avec la température de la stratosphère t_{100} est également nulle pour la période principale et n'a pas été calculée pour les autres.

Les dispersions résiduelles ($\sim$ 1,7 à 2) et les corrélations résiduelles entre les deux enregistrements ($\sim$ 0,45) restent encore beaucoup trop élevées. S'il s'agit d'un effet atmosphérique, il ne peut guère avoir son siège que dans les couches de l'atmosphère supérieures à 100 mb. L'éclatement des noyaux lourds de très grande énergie à une altitude variable dans les premières dizaines de millibars pourrait également entraîner un effet géométrique.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la théorie du comportement physicochimique de la liaison peptidique et le problème de l'hydrogène mobile des molécules d'amides et de peptides.* I. *Introduction et première hypothèse de travail. Conséquences.* Note de MM. **Georges Carpéni** et **Jacques Chouteau**, présentée par M. Louis Hackspill.

En tenant compte des résultats électrométriques (hydrolyse alcaline) et spectrographiques I. R., les auteurs proposent une théorie simple permettant non seulement de coordonner tout un ensemble de données expérimentales, restées parfois inexpliquées jusqu'ici, mais encore de prévoir certaines conséquences vérifiables. Cette première Note expose l'une des deux hypothèses de travail utilisées.

La présente étude avait initialement pour but la détermination de la « constante de dissociation acide » des amides, surtout N-monosubstitués, tels

---

([5]) Kraybill, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 632.

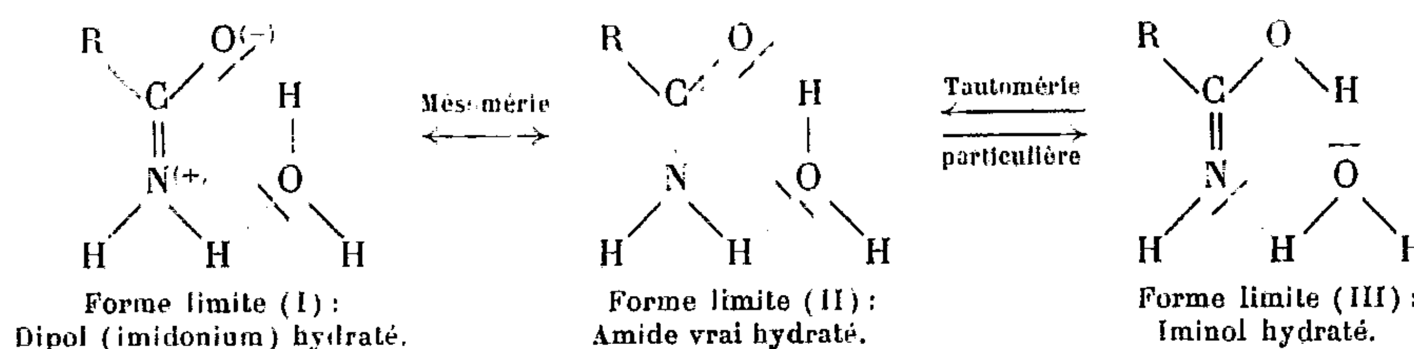
qu'ils se présentent dans les peptides R—CO.NH—R'. Rattachée à l'*hydrogène mobile* (¹) et présumée très faible par suite du caractère amphotère négligeable des amides, cette acidité ne pouvait guère se manifester qu'en milieu fortement basique. Or l'expérience montre que l'existence de ces molécules est doublement incompatible avec de tels milieux : *hydrolyse* et *relargage* rendent toute mesure impossible (²).

L'analyse de l'hydrolyse, surtout alcaline, est cependant indiquée, puisqu'elle permet de préciser : 1° les potentiels, ou pH, auxquels ont lieu les coupures hydrolytiques (existence de « *seuils de potentiels*, ou *de* pH, *de coupure* »); 2° la nature des produits formés, en fonction précisément des seuils précités (existence de *seuils de potentiels*, *ou de* pH, *multiples et spécifiques*, dans le cas de certains peptides cycliques ou linéaires (²).

Afin d'interpréter les résultats obtenus dans cette étude électrométrique préliminaire, nous avons jugé utile de les confronter à ceux, très nombreux, figurant dans la bibliographie et parmi lesquels on peut citer, en particulier, les mesures cinétiques d'hydrolyse (³) et, surtout, les spectres d'absorption IR dans les régions 3 μ et 6 μ (⁴).

C'est la diversité des interprétations, parfois contradictoires, exposées dans ces travaux, qui nous a conduit à l'essai théorique de coordination que nous désirons présenter ici. Les considérations qui vont suivre dérivent, après une large extrapolation, de conceptions publiées par l'un de nous dans des travaux antérieurs (⁵); elles vont être basées, en particulier, sur deux hypothèses de travail que nous allons préciser en deux Notes successives :

Première hypothèse de travail. — En solution aqueuse, acide ou neutre, l'amide (⁶) *est considéré comme un complexe hydraté* $R—CO.NH_2.H_2O$ (*ou* $R—CO.NH—R'.H_2O$, *etc.*) *du sel ammoniacal* $R—COO.NH_4$ (*ou* $R—COO.NH_3—R'$, *etc.*). Les équilibres tautomère et mésomère habituels seront dans ces conditions,



Forme limite (I) : Dipol (imidonium) hydraté.

Forme limite (II) : Amide vrai hydraté.

Forme limite (III) : Iminol hydraté.

(¹) Hydrogène fixé à l'*azote* ou à l'*oxygène*, (*voir* les formes limites II et III).

(²) *Voir* Mémoire au *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(³) Les constantes de vitesses sont nettement plus élevées en milieu basique qu'en zone acide (*Cf.* TAYLOR, *J. Chem. Soc. London*, 1930, p. 2741; LAWRENCE et MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3793).

(⁴) *Cf.* LENORMANT. *Thèse*, 1950 (Paris).

(⁵) G. C., *cf.* par exemple : *Bull. Soc. chim.*, 16, 1949, p. 344 et 17, 1950, p. 1280.

(⁶) Ce qui suit est valable pour la fonction amide au sens large du terme, donc aussi pour les peptides qui en dérivent.

Il convient de souligner le caractère particulier de la tautomérie ci-dessus envisagée : le transfert protonique est indirect, en ce sens qu'il s'effectue, par l'intermédiaire de la molécule d'eau associée en complexe d'hydratation, à l'intérieur d'une liaison hydrogène (7).

Cependant le passage du sel ammonium au complexe amide hydraté entraîne de sérieuses modifications dans les propriétés chimiques et électrochimiques de ces molécules. L'amphotérisme, extrêmement faible d'ailleurs, des amides, pourrait ainsi avoir pour origine les constantes acide k_a et basique k_b des *constituants initiaux* $R - COOH$ et $R' - NH_2$, constantes altérées et considérablement affaiblies en k'_a et k'_b. En supposant une altération *symétrique*, plausible, pour k_a et k_b (8), le pH isoélectrique de l'amide-amphothère se calculerait par la formule classique

$$pH_i = 7 + \frac{pk'_a - pk'_b}{2} = 7 + \frac{pk_a - pk_b}{2} \ (9).$$

Cette remarque conduit (2) à certaines prévisions concernant les bandes d'absorption infra-rouge dans la région 6-6,4 μ.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur la validité de la méthode des variations.* Note (*) de M. **Alexandre Laforgue**, présentée par M. Louis de Broglie.

Suggérée par le théorème des variations (1) elle permet d'améliorer l'énergie calculée pour un état fondamental. *La fonction d'onde est-elle améliorée avec l'énergie?* On répond à partir de la notion de précision abstraite (1) (2). Exemple de H_3^+.

L'erreur δH *positive* sur l'énergie H_Γ d'un état fondamental est liée (1), (2) à

(7) On admet actuellement que la liaison hydrogène est de nature surtout électrostatique avec, à la rigueur, une faible participation de résonance quantique. Cette conception générale n'est nullement modifiée par le transfert protonique ci-dessus considéré à l'intérieur d'une liaison hydrogène : le déplacement postulé représente, en effet, une véritable tautomérie.

(8) Ceci revient à poser $k_a/k_b = k'_a/k'_b$ ou $pk_a - pk_b = pk'_a - pk'_b$, pk'_a et pk'_b étant les cologarithmes des constantes, extrêmement faibles, acide et basique, de l'amide.

(9) Le pH_i ainsi calculé correspond, en fait, au pH de la solution aqueuse du sel $R - COO.NH_3 - R'$, — pH (pratiquement) indépendant de la dilution. On peut noter des différences entre les amphotères normaux (ions mixtes des acides aminés, par exemple) et les amphotères hydratés complexes (ion mixte particulier : dipol hydraté de la forme limite (I) (ci-dessus) ; ainsi : 1° au pH_i, la *solubilité* est minimum pour les premiers, par contre maximum pour les seconds ; 2° l'ion mixte des premiers intéresse pratiquement la totalité des molécules présentes, alors que pour les derniers, il est déterminé par l'équilibre (fictif) mésomère entre les formes limites (I) $\longleftrightarrow$ (II). Un caractère *commun* serait cependant la *stabilité*, qui paraît être la plus grande autour du pH_i, dans les deux cas.

(*) Séance du 16 mars 1953.

(1) C. Eckart, *Phys. rev.* 36, 1930, p. 878.
(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 202.

la distance D de la fonction approchée Γ à la solution Λ, connaissant aussi la solution Ω pour le premier état excité,

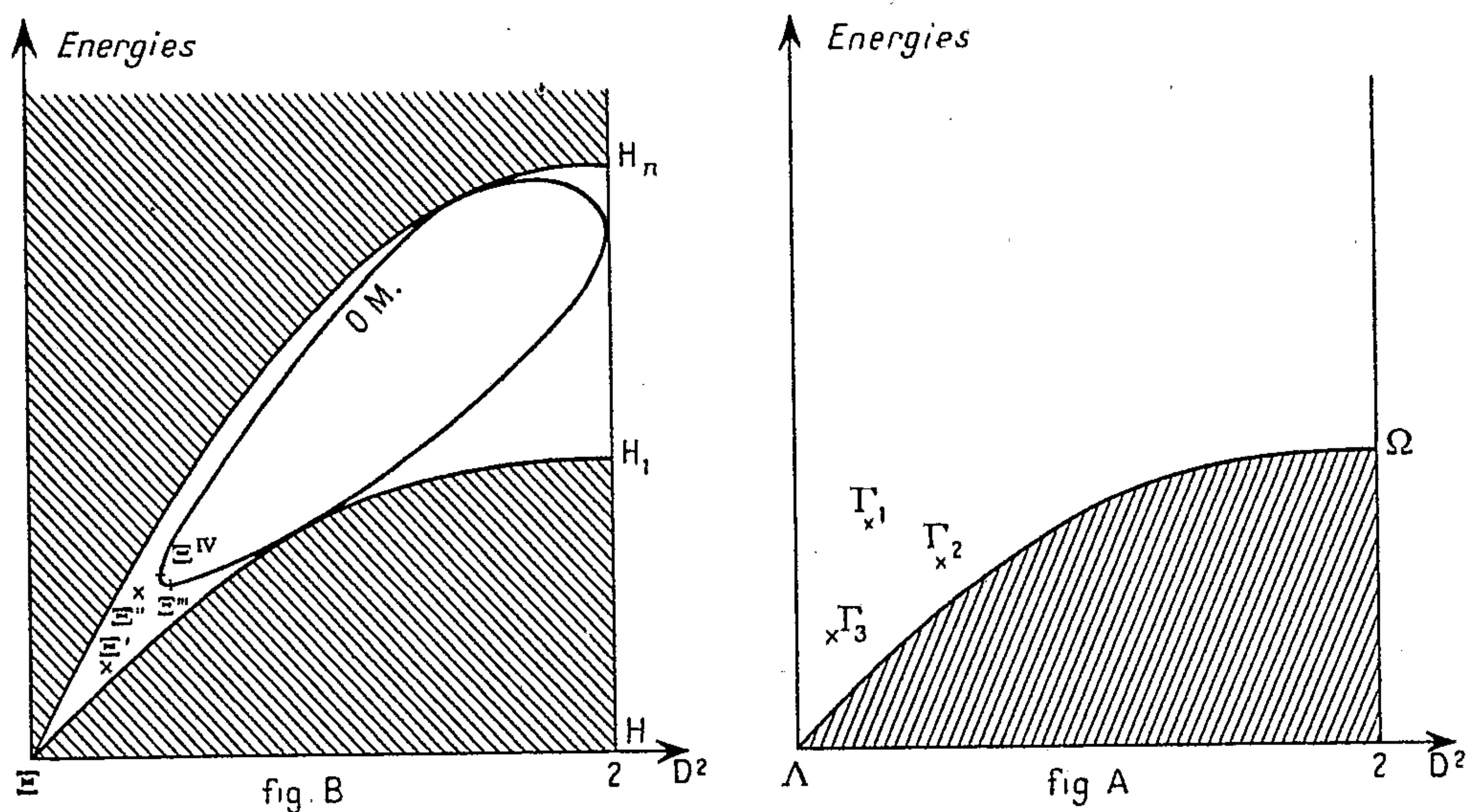
$$(A) \qquad 0 < D^2(1 - 0{,}25 D^2) \leqq \delta H (H_\Omega - \bar{H}_\Lambda)^{-1}.$$

Si l'on ignore Λ et Ω, on peut limiter D en calculant les intégrales K et K_1 de Weinstein ([3]) pour ces deux états

$$K = \int (\mathcal{H}\Gamma)^* \mathcal{H}\Gamma \, d\tau \qquad (\mathcal{H} = \text{hamiltonien}),$$

$$(A') \qquad D^2(1 - 0{,}25 D^2) \leqq (K - H^2)\left[H_1 - H - \sqrt{K_1 - H_1^2}\right]^{-1}.$$

1. *Conditions* a priori. — D sans considérations qualitative sera notre critère d'exactitude de Γ. Discutons alors la méthode simple des variations. Dans le plan distance-énergie (*fig.* A) l'équation (A) exclut un segment de parabole et tolère le domaine restant, donc la disposition paradoxale $\Gamma_1\Gamma_2$ comme la disposition espérée $\Gamma_2\Gamma_3$. Le succès est d'autant plus *probable* que l'angle permis apparaît plus aigu, c'est-à-dire δH plus petit et H_Ω—H_Λ plus grand.



Première condition : partir de fonctions déjà bonnes ;

Deuxième condition : grande énergie de première excitation. Elle semble liée à la définition de l'espèce chimique : celle-ci est grossièrement recouverte par la quantification purement électronique, mais la position mutuelle des noyaux est spécifique ou non selon qu'un état de mouvement la modifiant est fréquemment occupé ou non.

([3]) *Cf.* PAULING et WILSON, *Introduction to Quantum mechanics*, New York 1935, p. 189.

2. *Vérifications* a posteriori. — Pour discuter la validité des conséquences on peut utiliser (A′) ou bien exprimer comme suit le succès supposé. Soit $\lambda\mu$ deux ensembles de paramètres définissant Ξ par les variations; fixons arbitrairement les λ, on obtient de nouveaux μ définissant Ξ' à une distance D' de Ξ et $H' > H$; fixons au contraire les μ, on obtient Ξ'', D'' et $H'' > H$: la constatation $H' < H$ entraîne-t-elle $D'' < D'$?

Le renseignement (A) devient

$$(B) \qquad (H - H_\Xi)(H_n - H_\Xi)^{-1} \leqq D^2(1 - 0{,}25\, D^2) \leqq (H - H_\Xi)(H_1 - H_\Xi)^{-1}$$

H_1 et H_n représentent le premier et le dernier niveau d'énergie excités obtenus avec H_Ξ dans la minimisation (*fig.* B). On peut imaginer Ξ fonction « d'interaction de configurations », Ξ' et Ξ'' fonctions moins générales usuelles.

L'ion H_3^+ *rectiligne* a été étudié sans perturbation des orbitales a, b, c de l'hydrogène $1s$, centrées à 2. u. a. l'une de l'autre, dans le sous-espace admettant la base suivante (orthogonale mais non normée)

$$\Xi_U = u(1)u(2), \quad \Xi_V = v(1)v(2), \quad \Xi_W = w(1)w(2), \quad \Xi_P = u(1)v(2) + v(1)u(2),$$
$$u = a + 1{,}543\, b + c, \quad v = a - 1{,}543\, b + c, \quad w = a - c.$$

Les fonctions sont obtenues par calcul des variations sur les formes : Ξ combinaison générale des a, b. c [4], Ξ' configuration fondamentale d'une méthode o. m. non classique [4], Ξ'' somme des fonctions de formule covalente [5], Ξ''' configuration fondamentale de la méthode classique des orbitales moléculaires. [5] Les énergies données par la bibliographie et les distances trouvées sont entre parenthèses.

$$\Xi = l_U \Xi_U + l_V \Xi_V + l_W \Xi_W + l_P \Xi_P \qquad (H = -168{,}4),$$
$$\Xi' + (1 - l)\Xi_U + (1 + l)\Xi_V + l\Xi_P \qquad (H' = -97{,}96;\ D' = 0{,}15),$$
$$\Xi'' = \Xi_U - \Xi_V \qquad (H'' = -91{,}92;\ D'' = 0{,}16),$$
$$\Xi''' = (\lambda + 1{,}543)^2 \Xi_U + (\lambda - 1{,}543)^2 \Xi_V + (\lambda^2 - 1{,}543^2)\Xi_P \qquad (H''' = -98{,}90;\ D''' = 0{,}20).$$

H *et* D *se classent bien dans le même ordre.* — Mais si nous faisons varier dans Ξ''' le coefficient λ de b dans u généralisée, nous obtenons la courbe OM de la figure B : Ξ^{IV} est meilleure en distance mais plus mauvaise en énergie que la fonction « de champ self-consistent » Ξ'''.

Les résultats de chimie théorique reposent largement sur la méthode des variations et restent cohérents : il est vraisemblable qu'on ait comme ici un résultat positif dans l'ensemble avec des « exceptions ». Même dans ce cadre la valeur du résultat dépend plus de la forme imaginée que du nombre de paramètres variationels ($D'' < D'''$ sans paramètre dans Ξ'').

---

(4) HIRSCHFELDER, EYRING et ROSEN, *J. Chem. phys.*, **4**, 1935, p. 121.

(5) WALSCH, MOORE et MATSEN, *J. Chem. phys.*, **18**, 1950, p. 1070.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur le rôle des électrons non liants dans la formation de l'énergie de covalence. Exemple de la molécule d'acide fluorhydrique.* Note (*) de M. **Daniel Kastler**, présentée par M. Louis de Broglie.

On discute sur l'exemple de la molécule HF la façon dont se compose l'énergie de covalence. Importance des électrons non liants dans la formation de cette énergie.

Dans une précédente Note (1) dont nous reprenons les notations, nous avons donné les résultats d'un calcul de la molécule HF. Notre but est ici de discuter l'importance relative des différents termes composant l'énergie de l'état de covalence p de la molécule, défini par la fonction d'onde

$$\Psi_{\bar{p}} = (\Psi_{p\alpha} + \Psi_{p\beta})\left[2 + 2(\Psi_{p\alpha}\,|\,\Psi_{p\beta})\right]^{-\frac{1}{2}}$$

où les fonctions normées $\Psi_{p\alpha}$, $\Psi_{p\beta}$ sont données par

$$\Psi_{p\alpha} = (10\,!)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{A}^{-1}\mathcal{A}\quad \mathrm{C}\quad \underset{\alpha}{2s}(7),\quad \underset{\beta}{2s}(8),\quad \underset{\alpha}{2p_z}(9),\quad \underset{\beta}{h}(10),$$

$$\Psi_{p\beta} = (10\,!)^{-\frac{1}{2}}\mathrm{A}^{-1}\mathcal{A}\quad \mathrm{C}\quad 2s(7),\quad \underset{\beta}{2s}(8),\quad \underset{\alpha}{h}(9),\quad \underset{\beta}{2p_z}(10),$$

avec

$$\mathrm{A} = \sqrt{1 - (1s\,|\,h)^2 - (2s\,|\,h)^2}.$$

Introduisant l'orbitale

$$a = \mathrm{A}^{-1}[h - (1s\,|\,h)1s - (2s\,|\,h)2s],$$

on peut écrire $\Psi_{p\alpha}$, $\Psi_{p\beta}$ sous la forme

$$\Psi_{p\alpha} = (10\,!)^{-\frac{1}{2}}\mathcal{A}\quad \mathrm{C}\quad \underset{\alpha}{2s}(7),\quad \underset{\beta}{2s}(8),\quad \underset{\alpha}{2p_z}(9),\quad \underset{\beta}{a}(10),$$

$$\Psi_{p\beta} = (10\,!)^{-\frac{1}{2}}\mathcal{A}\quad \mathrm{C}\quad \underset{\alpha}{2s}(7),\quad \underset{\beta}{2s}(8),\quad \underset{\alpha}{a}(9),\quad \underset{\beta}{2p_z}(10).$$

H désignant l'hamiltonien de la molécule à noyaux fixes, on a alors

$$(\Psi_{\bar{p}}\,|\,\mathrm{H}\,|\,\Psi_{\bar{p}}) = \frac{(\Psi_{p\alpha}\,|\,\mathrm{H}\,|\,\Psi_{p\alpha}) + (\Psi_{p\alpha}\,|\,\mathrm{H}\,|\,\Psi_{p\beta})}{1 + \dfrac{(2p_\sigma\,|\,h)^2}{\mathrm{A}^2}}.$$

Énergie de $\Psi_{p\alpha}$. — F, H, M_j, M_k désignant les positions du noyau F, du noyau H et des électrons j et k, nous posons

$$\mathrm{FH} = \rho,\qquad \mathrm{FM}_j = r_j,\qquad \mathrm{HM}_k = r'_k,\qquad \mathrm{M}_j\mathrm{M}_k = r_{jk},$$

considérons l'opérateur

$$i_{jk} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{r_j} - \frac{1}{r'_k} + \frac{1}{r_{jk}}$$

(*) Séance du 23 mars 1953.

(1) D. Kastler, *Comptes rendus*, 236, 1935, p. 1271.

et désignons respectivement par $(lm|i|np)$, $K(l, m)$ les intégrales

$$\int l(j)\, m(j)\, i_{jk}\, n(k)\, p(k)\, dv_j dv_k, \qquad \int l(j)\, m(j) \frac{1}{r_{jk}} l(k)\, m(k)\, dv_j dv_k$$

faisant intervenir les orbitales l, m, n, p.

On montre alors facilement que

$$\begin{aligned}(\Psi_{p\alpha}|H|\overline{\Psi}_{p\alpha}) - E_F = \left(a\left|-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r'}\right|a\right) &+ 2(1s, 1s|i|aa) + 2(2s, 2s|i|aa) \\ &+ 4(2p_\pi, 2p_\pi|i|aa) + (2p_\sigma, 2p_\sigma|i|aa) \\ &- K(1s, a) - K(2s, a) - 2K(2p_\pi, a),\end{aligned}$$

E_F désignant l'énergie de l'état fondamental de l'atome F.

Nous distinguerons dans la formule précédente quatre groupes de termes : les éléments de matrice de i, les intégrales d'échange, l'énergie potentielle $(a|-(1/r')|a)$ de l'orbitale a dans le champ du noyau d'hydrogène et l'énergie cinétique $(a|-(1/2)\Delta|a)$ de cette orbitale. Chacun d'eux, contenant a au carré, se compose de six contributions correspondant à

$$a^2 = 1{,}292\ h^2 - 0{,}1424\ 1s\cdot h - 1{,}2204\ 2s\cdot h + 0{,}0033\ 1s^2 + 0{,}2882\ 2s^2 + 0{,}0673\ 1s\cdot 2s.$$

Les six premières colonnes du tableau ci-dessous donnent ces diverses contributions en unités atomiques. La septième colonne donne leur somme. Dans la huitième nous avons porté les nombres qu'on obtiendrait en prenant l'orbitale h au lieu de a, ce qui correspondrait à un chevauchement nul.

Opérateur i :							
−0,1403	0,1838	0,3326	−0,2284	−1,0405	0,6203	−0,2726	−0,1086
Intégrales d'échange :							
−0,2936	0,0313	0,5898	−0,0218	−0,3994	0,0296	−0,0642	−0,2272
Énergie potentielle $(a\|-(1/r')\|a)$:							
−1,2921	0,0047	0,4494	−0,0023	−0,1650	0	−1,0053	−1,0000
Énergie cinétique $(a\|-(1/2)\Delta\|a)$:							
0,6461	−0,0008	−0,1613	0,1475	1,0866	−0,6681	1,0501	0,5000

Les termes des colonnes 2 à 6 sont du même ordre de grandeur que ceux de la colonne 1, ce qui montre l'importance des électrons non liants (y compris des électrons K de F) dans le calcul de l'énergie de $\Psi_{p\alpha}$. D'autre part les nombres des colonnes 7 et 8 diffèrent considérablement, mais il est intéressant de remarquer que la somme des termes d'énergie potentielle est sensiblement la même de sorte que la « non-orthogonalité » se manifeste surtout par les termes d'énergie cinétique.

Nous avons alors le résultat

$$(\Psi_{p\alpha} \mid H \mid \Psi_{p\alpha}) = E_F + E_H + 0{,}2080,$$

$E_F + E_H$ désignant l'énergie des atomes séparés.

Intégrale de résonance et énergie d'échange. — Le calcul montre que

$$(\Psi_{p\alpha} \mid H \mid \Psi_{p\beta}) = (\Psi_{p\alpha} \mid \Psi_{p\beta})(E_F + E_H) - 0{,}1306,$$

de sorte que l'énergie de covalence p se trouve égale à

$$(\Psi_{\bar{p}} \mid H \mid \Psi_{\bar{p}}) = E_F + E_H + 0{,}6900.$$

L'énergie de liaison est donc légèrement négative pour l'état de covalence p.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage d'un mélange d'acides en milieu organique.* Note (*) de M. **Albert Kirrmann** et Mme **Nelly Daune-Dubois**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans l'étude de résines de polycondensation nous sommes amenés à doser un mélange d'acides de forces et de concentrations différentes.

Nous avons fait appel à une méthode potentiométrique. Une électrode au calomel et une électrode de platine permettent de tracer la courbe de neutralisation. Une deuxième électrode de platine en retard sur la première (méthode de Mc Innes) (1) permet de tracer la courbe dérivée dont les pics précisent les positions des points d'inflexion (*fig.* 1).

On a choisi comme solvant le diméthylformamide pour sa forte constante diélectrique, l'absence de réaction avec les corps étudiés et la bonne solubilité des résines dans ce milieu.

Le système redox est un mélange équimoléculaire de chloranile et d'hydrochloranile qui, à la concentration de 5.10^{-4} g/cm^3 donne un potentiel défini et stable dans tout le domaine étudié.

Le dosage s'effectue par addition à la microburette d'une solution aqueuse N/2 de potasse. Nous avons renoncé à l'utilisation de potasse alcoolique en raison de sa réaction avec l'anhydride phtalique, la formation de phtalate monopotassique s'accompagnant d'une estérification éthylique sur la deuxième fonction acide.

Résultats. — Ils concernent des mélanges d'anhydride phtalique, de phtalates monométhylique et monopotassique et d'acide oléique. Nous avons étudié des mélanges analogues où l'anhydride phtalique était remplacé par l'acide succinique, dont les constantes de dissociation dans l'eau sont voisines de celle de l'anhydride phtalique.

(*) Séance du 23 mars 1953.

(1) Mc Innes et Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1926, p. 2831-2834.

Nous avons constaté que dans l'eau on ne peut pas titrer séparément les différentes acidités d'un mélange de phtalate monométhylique et d'anhydride phtalique. Le graphique 2 *a* indique les p_{Ka} de chaque acide dans l'eau. Le même mélange étudié dans le diméthylformamide montre au

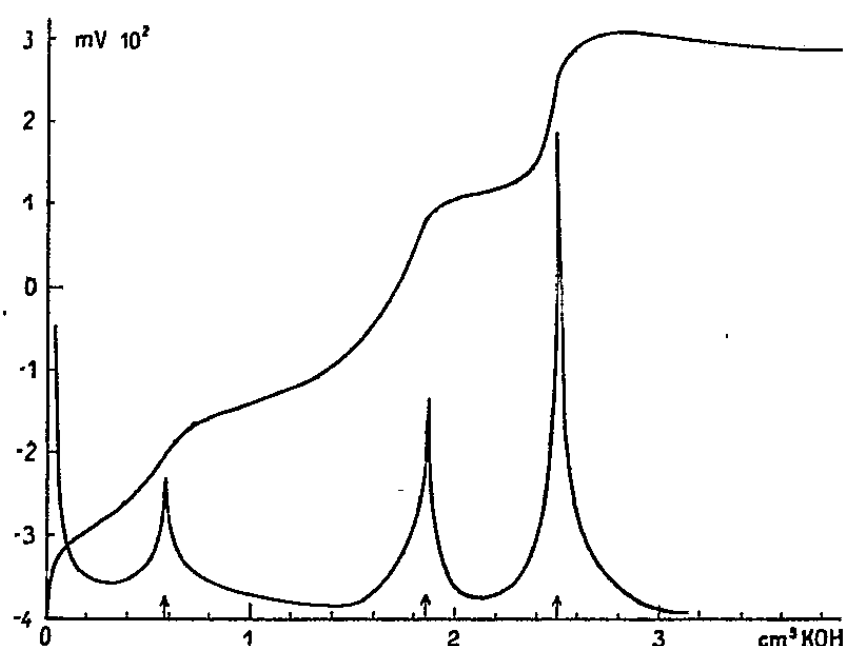


Fig. 1.

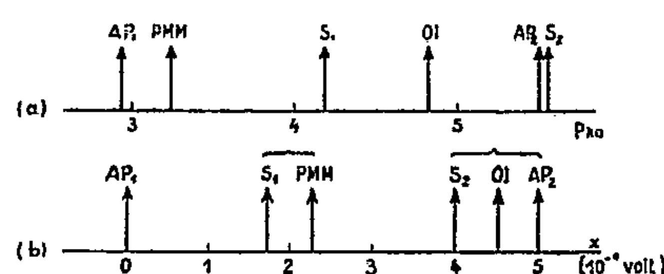


Fig. 2.

Fig. 1. — Mélange : 0,0456 g anhydride phtalique; 0,124 g phtalate monométhylique.

Fig. 2. — AP_1 : première acidité de l'anhydride phtalique; AP_2 : deuxième acidité de l'anhydride phtalique; PMM : phtalate monométhylique; S_1 : première acidité de l'acide succinique; S_2 : deuxième acidité de l'acide succinique; OL : acide oléique.

contraire trois neutralisations distinctes. Les constantes de dissociation des phtalates monométhylique et monopotassique sont donc nettement distinctes dans ce solvant. On constate deux neutralisations dans le mélange : acide oléique et phtalate monométhylique, ainsi que dans le mélange : anhydride phtalique et acide oléique, la deuxième neutralisation représentant la moitié de l'anhydride phtalique et l'acide oléique. La présence d'un troisième acide plus fort gêne donc la séparation phtalate acide-acide oléique. Ce résultat est vérifié avec l'acide succinique et l'acide oléique, mais dans le mélange acide succinique-phtalate monométhylique, la première acidité succinique se titre en même temps que le phtalate monométhylique.

Sur le graphique 2 *b* nous avons classé les acides suivant les séparations possibles ou non. En abcisse, nous avons porté les différences entre les potentiels de neutralisation, le mélange anhydride phtalique, phtalate monométhylique étant pris comme référence. Ces valeurs ne sont pas des constantes caractéristiques, elles peuvent varier légèrement avec les concentrations respectives des constituants du mélange. Une séparation effective entre deux acides suppose que la différence entre leurs potentiels de neutralisation soit de l'ordre de 200 mV.

Les concentrations des solutions étaient environ les suivantes :

Poids (%).	$\times 10^2$ molaire.	
0,4-0,6	2,7 à 3	pour anhydride phtalique
	3,8 à 5	» acide succinique
0,4-1,24	2 à 7	» phtalate monométhylique
0,4	2	» » monopotassique
1,5-3	5 à 10	» acide oléique

Nous avons fait des prélèvements de 5, 10, 20 cm³, le volume de la solution à titrer après addition du chloranile étant toujours 40 cm³.

Nous avons obtenu, en général, une bonne précision, 1-5 %, sauf pour le phtalate monométhylique, qui dans un dosage trop long s'hydrolyse, et pour l'acide oléique, pour lequel la précision varie de 1-10 % suivant les concentrations relatives des acides présents.

Il faut toutefois préciser que l'échantillon d'acide oléique dont nous disposions se comportait comme s'il avait contenu une petite quantité d'un acide assez fort, acidité qui était masquée par l'anhydride phtalique ou l'acide succinique dans les mélanges.

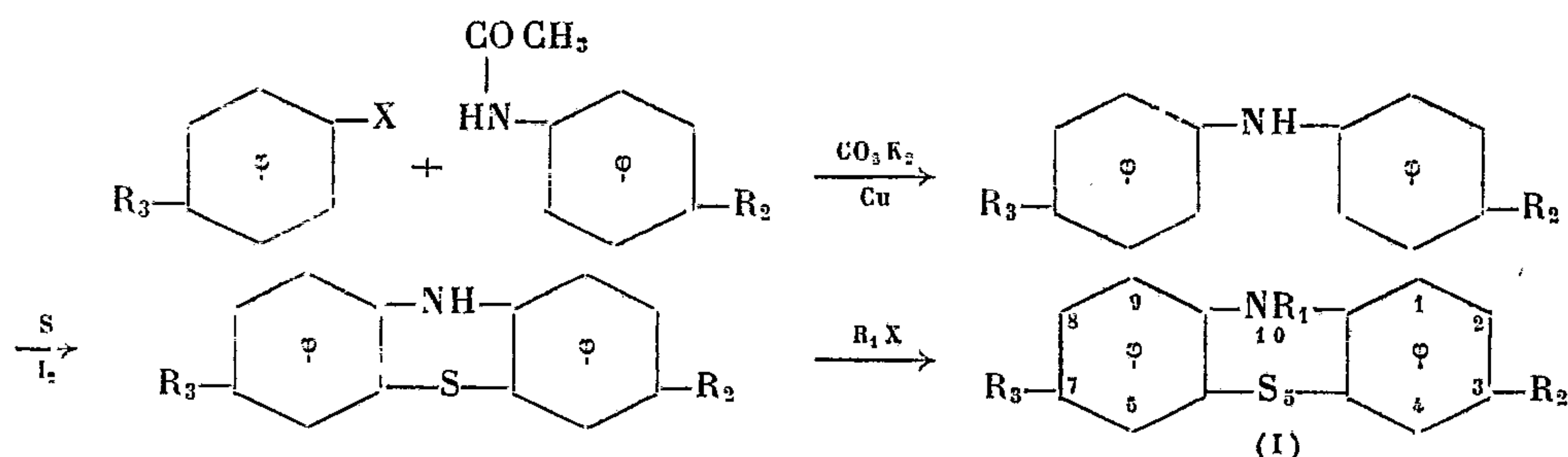
Dans certain cas, l'abscisse du pic est nettement à droite de celle du point d'inflexion. Ce retard est parfois lié à la formation d'un précipité colloïdal, mais peut se produire également quand la solution demeure limpide et constitue une cause d'imprécision.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses dans la série de la phénothiazine* (¹). Note (*) de Mlle **Germaine Cauquil**, M. **André Casadevall** et Mme **Eliette Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont synthétisé un certain nombre de produit de substitution de la phénothiazine du type général (I) avec

$R_1 = H$, CH_3, C_2H_5, C_6H_5 et { A. $R_2 = CH_3$, $R_3 = H$; B. $R_2 = C_2H_5$, $R_3 = H$; C. $R_2 = CH_3$, $R_3 = CH_3$.

Les dérivés des trois séries (A), (B), et (C) sont obtenus par fixation d'un atome de soufre sur les alkyls-4 diphénylamines et dialkyls-4.4′ diphénylamines conformément au schéma général



(*) Séance du 23 mars 1953.

La position des substituants R_2, R_3 sur les cycles de la diphénylamine détermine sans ambiguïté leur position sur (I).

A. Méthyl-3 phénothiazine et ses dérivés. — *a. Méthyl-3 phénothiazine*, $C_{13}H_{11}NS$, ($R_1 = H$). — La méthyl-4 diphénylamine, chauffée avec du soufre et de l'iode, à 170° jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré, donne ce composé, lequel, purifié par sublimation et recristallisation dans le benzène, se présente sous forme d'écailles verdâtres F 168°, avec un rendement de 82 % ([2]).

b. Diméthyl-3.10 phénothiazine, $C_{14}H_{13}NS$, ($R_1 = CH_3$), s'obtient par action du sulfate diméthylique ou de l'iodure de méthyle dans le méthanol sur (*a*) en tube scellé par chauffage à 110°, les rendements étant respectivement de 92 et 98 % : aiguilles incolores, F 143° dans l'éthanol, $É_3$ 185°. Azote trouvé %, 5,93, calculé pour $C_{14}H_{13}NS$, 6,17 ([3]).

c. Méthyl-3 éthyl-10 phénothiazine, $C_{15}H_{15}NS$, ($R_1 = C_2H_5$). — L'iodure d'éthyle réagissant sur (*a*) dans l'éthanol, à 120-130° en tube scellé, donne avec un rendement de 62 % le dérivé 10-éthylé, $É_2$ 180°. Ce sont des aiguilles incolores, F 131° dans l'acétate d'éthyle. Azote trouvé %, 5,65, calculé pour $C_{15}H_{15}NS$, 5,81.

d. Méthyl-3 phényl-10 phénothiazine, $C_{19}H_{15}NS$, ($R_1 = C_6H_5$). — L'iodobenzène en excès additionné de carbonate de potassium et de cuivre en poudre chauffé à reflux 12 h avec (*a*) donne avec un rendement de 64 % le dérivé 10-phénylé, $É_2$ 220°, microcristaux prismatiques incolores, F 115° dans l'acétone et dans l'éthanol. Azote trouvé %, 4,74, calculé pour $C_{19}H_{15}NS$, 4,84.

B. Éthyl-3 phénothiazine et ses dérivés. — L'éthyl-4 diphényl-amine, $C_{14}H_{18}N$, a été synthétisée à partir de bromo-4 éthyl-benzène et d'acétanilide avec un rendement de 71 %, écailles brillantes, F 87° dans l'éthanol. Azote trouvé %, 7, 10, calculé pour $C_{14}H_{18}N$, 7, 11.

a. Éthyl-3 phénothiazine, $C_{14}H_{13}NS$, ($R_1 = H$) a été préparée par chauffage de l'éthyl-4 diphénylamine, de soufre et d'iode à 165-170° jusqu'à cessation de dégagement d'hydrogène sulfuré, écailles jaunes pâles, F 131° dans le benzène-éther de pétrole, $É_2$ 190°. Azote trouvé %, 6,17, calculé pour $C_{14}H_{13}NS$, 6, 17.

b. Méthyl-10 éthyl-3 phénothiazine, $C_{15}H_{15}NS$, ($R_1 = CH_3$). — L'action de l'iodure de méthyle dans l'éthanol 15 h en tube scellé à 120° sur (*a*) donne des aiguilles incolores F 109° dans l'éther de pétrole et d'éthanol. Rdt 94 % $É_3$ 186-187°. Azote trouvé % 5,82, calculé pour $C_{15}H_{15}NS$, 5,81.

c. Diéthyl-3.10 phénothiazine, $C_{16}H_{17}NS$, ($R_1 = C_2H_5$). — Provient du trai-

---

(1) Les auteurs ont conservé les dénominations précédemment adoptées, *voir* Mlle G. Cauquil et A. Casadevall, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 578. D'après des publications récentes, la phénothiazine pourrait être désignée sous le nom de : Dibenzo-2.3.5.9 (cyclo-azathia-1-4 tétracarbadiène-2-5).

(2) Gilman et Shirley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 888.

(3) Les dosages d'azote ont été effectués en semi-micro Dumas par Mlle H. Ravaille, Collaborateur technique au C. N. R. S.

tement de (*a*) par le bromure d'éthyle dans l'éthanol en tube scellé à 120-130° pendant 15 h, longues aiguilles incolores, F 108° dans le benzène ou l'éthanol, $É_3$ 189-190°. Azote trouvé %, 5,74, calculé pour $C_{16}H_{17}NS$, 5,49.

d. *Éthyl-3 phényl-10 phénothiazine*, $C_{20}H_{17}NS$, ($R_1=C_6H_5$). — (*a*) chauffé avec un excès d'iodobenzène, du carbonate de potassium et du cuivre en poudre, donne un liquide $É_2$ 218°, jaune pâle très visqueux. Azote trouvé %, 4,90, calculé pour $C_{20}H_{17}NS$, 4,62.

C. DIMÉTHYL-3.7 PHÉNOTHIAZINE ET SES DÉRIVÉS. — *a*. *Diméthyl-3.7 phénothiazine*, $C_{14}H_{13}NS$, ($R_1=H$) ([4]). — La diméthyl-4.4' diphénylamine, chauffée à 215-220° en présence de soufre et d'iode donne avec un rendement de 54 %, un solide en écailles brillantes vert pâle, F 228°. Azote trouvé %, 6,29. calculé pour $C_{14}H_{13}NS$, 6,17.

b. *Triméthyl-3.7.10 phénothiazine*, $C_{15}H_{15}NS$, ($R_1=CH^3$). — Après chauffage de 15 h en tube scellé à 120° de (*a*) dans l'iodure de méthyle et le méthanol, on obtient quantitativement un solide F 81° dans l'éther de pétrole-benzène, et l'éthanol, $É_2$ 185°. Azote trouvé %, 5,63,, calculé pour $C_{15}H_{15}NS$, 5,81.

c. *Diméthyl-3.7 éthyl-10 phénothiazine*, $C_{16}H_{17}NS$, ($R_1=C_2H_5$). — Dans des conditions identiques à celles de la synthèse de (*b*), en remplaçant l'iodure de méthyle par de l'iodure d'éthyle, dans l'éthanol à 130°, on a de petits prismes incolores, F 58° dans l'éthanol, avec un rendement de 71 %, E_2 184°. Azote trouvé %, 5,10, calculé pour $C_{16}H_{17}NS$, 5,49.

d. *Diméthyl-3.7 phényl-10 phénothiazine*, $C_{20}H_{17}NS$, ($R_1=C_6H_5$). — (*a*) chauffé 15 h à reflux avec un excès d'iodobenzène, du carbonate de potassium et du cuivre en poudre, donne des aiguilles, F 130° dans l'éthanol, E_2 210-212°. Rendement 44 %. Azote trouvé %, 4,64, calculé pour $C_{20}H_{17}NS$, 4,62.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation des tétrahydropyridazines par synthèse diénique*. Note (*) de MM. **Pierre Baranger**, **Jacques Levisalles** et Mlle **Monique Vuidart**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La condensation diénique est utilisée pour la synthèse de quelques 1.2.3.6-tétrahydropyridazines obtenus par condensation de l'azodicarboxylate d'éthyle et du 4.4'-dinitroazobenzène avec des diènes conjuguées aliphatiques.

Le cycle de la pyridazine s'obtient généralement par action d'un corps 1.4-dicarbonylé sur un dérivé de l'hydrazine ([1]), ([2]). D'autre part, Diels et al.

([4]) KEHRMANN, *Ber.*, 39, 1906, p. 914.

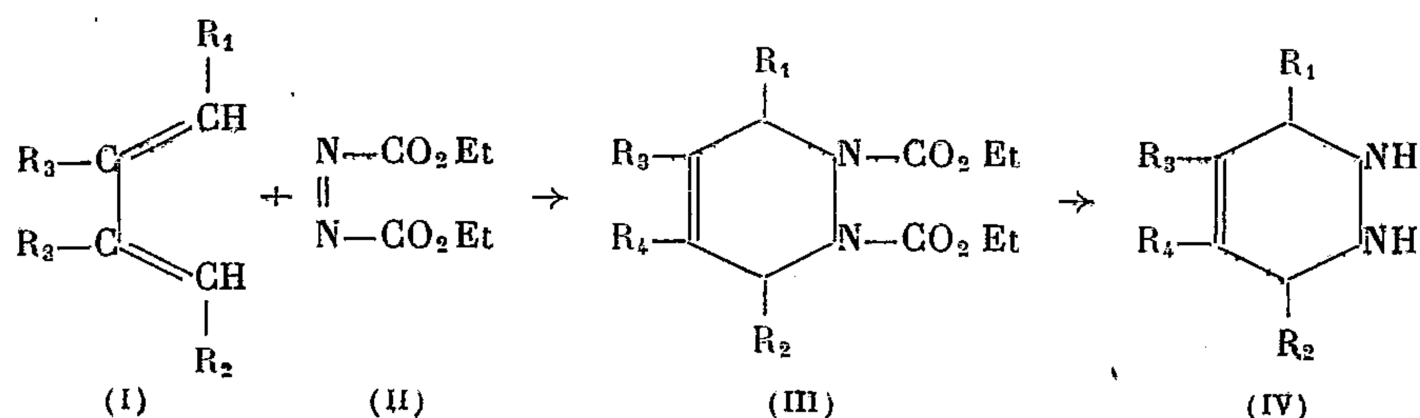
(*) Séance du 23 mars 1953.

([1]) PAAL et DENKS, *Ber.*, 36, 1903, p. 492.

([2]) MIZZONI et SPOERRI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1873.

ont décrit l'addition de l'azodicarboxylate d'éthyle (I) sur le cyclopentadiène [3], l'isoprène, le myrcène et le diphénylbutadiène [4]. Ces condensations diéniques conduisent à des tétrahydropyridazines dicarbéthoxylées. Dans le cas du diphénylbutadiène, Diels et Adler ont par décarboxylation au moyen de la potasse alcoolique, obtenu la 3.6-diphényltétrahydropyridazine.

Il ne semble pas que l'addition diénique d'azoïques ait été utilisée par d'autres auteurs. Nous nous sommes proposés d'examiner si cette réaction peut être généralisée, notamment dans la série des azoïques aromatiques. La présente Note décrit les premiers résultats obtenus. Les diènes (I) condensées avec (II) donnent des tétrahydropyridazines dicarbéthoxylées (III); ces derniers décarboxylés donnent des 1.2.3.6-tétrahydropyridazines (IV). La condensation du 4.4′-dinitroazobenzène avec le diméthylbutadiène est décrite.



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1. *1.2-dicarbéthoxy 1.2.3.6-tétrahydropyridazines* (III). *Cas du butadiène.* — Dans 34,8 g d'azodicarboxylate d'éthyle et 20 cm³ de benzène on fait barboter du butadiène en agitant. La température s'élève à 50-55° dans la première heure. Après 2 h l'augmentation de poids est de 15 g environ. On abandonne à la température ambiante en vase fermé, pendant 48 h. On chasse le butadiène et le benzène sous vide au bain-marie et rectifie sous vide.

Cas des diènes liquides. — Le diène en solution dans le benzène est ajouté goutte à goutte dans la solution benzénique d'azodicarboxylate. Il y a élévation de température. On abandonne 48 h et termine comme précédemment. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

R_1.	R_2.	R_3.	R_4.	Rend (%).	E (°/mm).	*n*.	*d*.
H	H	H	H	95	115/0,5	1,4729/24°	1,148/19°,5
CH_3	H	H	H	92	118/0,45	1,4704/18°	1,115/18°
H	H	CH_3	H	75	120/0,45	1,4760/18°,4	1,124/18°
CH_3	CH_3	H	H	86	122/0,4	1,4692/14°	1,090/17°
H	H	CH_3	CH_3	78	145/1	1,4795/19°	1,113/18°

2. *1.2.3.6-tétrahydropyridazines* (IV). — On maintient 3 h au bain-marie à reflux 0,1 mol de (III) avec 0,45 mol de potasse alcoolique à 25 %. On

(3) OTTO DIELS, J. H. BLOM et W. KOLL, *Ann.*, 443, 1925, p. 242.

(4) OTTO DIELS und KURT ALDER, *Ann.*, 450, 1926, p. 237.

sépare le carbonate de K précipité, concentre sous vide, reprend par 100 cm³ d'éther, filtre, concentre sous vide et distille. On obtient la base (IV). On prépare les dérivés dibenzoylés cristallisés. Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus.

							Dérivé benzoylé.						
								C (%).		H (%).		N (%).	
R_1.	R_3.	R_2.	R_4.	Rdt (%).	F (°C).	É (°C/mm).	F (°C).	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.	Trouvé.
H	H	H	H	75	–	$68,5/_{20}$	160,5	73,95	74,09	5,52	5,37	9,58	9,56
CH_3	H	H	H	67	–	$67/_{18}$	121	74,49	74.58	5,92	5,92	9,15	9,51
H	H	CH_3	H	68	–	$76/_{14}$	126	74,49	74,80	5,92	6,04	9,15	9,54
CH_3	CH_3	H	H	53	–	$65/_{13}$	159	74,97	74,88	6,29	6,45	8,74	8,90
H	H	CH_3	CH_3	85	45	$88/_{13}$	166	74,97	74,85	6,29	6,14	8,74	8,99

3. 4.5 *diméthyl* N.N-(4.4'-*dinitrophényl*) 1.2.3.6-*tétrahydropyridazine*. — 10 g de dinitroazobenzène, 5 cm³ de diméthylbutadiène et 50 cm³ de benzène sont chauffés 18 h à 150-160° en tube scellé; on obtient des cristaux jaune clair : F 272-272°,5 (du nitrobenzène). C %, calculé 61; trouvé 60,84; H %, calculé 4,94; trouvé 5,08; N %, calculé 15,8; trouvé 15,82.

MINÉRALOGIE. — *L'altération des minéraux micacés par l'acide carbonique.* Note de MM. **Jan Van Keymeulen** et **Willy Dekeyser**, présentée par M. Charles Mauguin.

De nombreux examens roentgénographiques de fractions argileuses de sols, effectués lors de levés en vue de l'établissement de la carte des sols et de la végétation de la Belgique, et dont les données seront publiées ultérieurement, indiquent qu'il y a, entre autre, dans la région des polders, une évolution des minéraux micacés. Celle-ci s'effectue dans le sens muscovite-illite, et devient décelable par voie roentgénographique dans les fractions inférieures à 2 μ après une période de l'ordre de 600 ans. Celle-ci a pu être déterminée en examinant des échantillons provenant de polders d'âge connu.

Afin de compléter ces données, des recherches furent faites concernant le comportement de ces minéraux en milieu aqueux. Dans une première série d'expériences, dont certains résultats préliminaires ont été publiés [1], [2], des quantités connues de muscovite et de biotite furent traités, à des températures variant de 80 à 100° C, dans des volumes finis et infinis

(1) W. Dekeyser, A. Van Ryssen et T. Dewiest, *Trans. IVe Inter. Congr. Soil. Science*, Amsterdam, 1, 1950, p. 99.

(2) W. Dekeyser et A. Van Ryssen, *Nat. Wet. Tijdschr.*, 31, 1949, p. 189.

d'eau distillée, à laquelle des sels furent ajoutés dans certains cas. Un effeuillement se produit, conduisant à une granulométrie bien définie qui est fonction des ions présents dans le milieu. L'équilibre ainsi réalisé est dynamique. Des examens au microscope électronique indiquent que les particules formant les fractions ainsi obtenues ont, en général, un aspect polygonal (hexagones ou rectangles), donnant en diffraction, des diagrammes identiques à des feuillets de minéraux non traités. Aucune autre trace d'altération chimique ne put être trouvée.

Dans une seconde série d'expériences, les minéraux furent soumis, à la température ordinaire, à l'action de CO_2, l'arrangement expérimental étant le suivant. Les minéraux (biotite et muscovite), furent placés dans un entonnoir muni d'une plaque filtrante, au fond d'un cylindre en pyrex de 5 cm de diamètre et d'un mètre de longueur. La partie inférieure de l'entonnoir traverse la paroi du cylindre, et est reliée, au moyen d'un tube en polyéthylène, à la bonbonne contenant le CO_2. Le cylindre en pyrex, rempli d'eau bidistillée est relié, par l'intermédiaire d'un filtre, à un collecteur, d'où l'eau est ramenée par distillation dans le cylindre. L'appareil est arrangé de façon que l'eau distillée produite revient dans le cylindre au voisinage de l'endroit où se trouvent les minéraux. Un circuit continu est ainsi réalisé, les minéraux sont continuellement léchés par le gaz carbonique qui traverse la plaque filtrante, et les produits d'altération éventuels sont entraînés dans le circuit vers le ballon collecteur où ils sont concentrés.

L'eau contenue dans ce ballon se colore rapidement, et après filtration dans un ultrafiltre à membrane, afin d'éliminer les particules qui auraient pu être entraînées, l'analyse chimique révèle la présence de composés d'aluminium, de silicium et de fer (dans le cas de la biotite). L'ébullition produit une précipitation des hydroxides de fer et d'aluminium, sauf si des tartrates sont ajoutés, qui maintiennent le fer et l'aluminium en solution sous forme de complexes. Les flocons d'hydroxide ainsi formés s'agglomèrent souvent autour de particules de biotite ou de muscovite, dont les dimensions peuvent atteindre un dixième de millimètre. Comme des feuillets de cette grandeur n'auraient jamais pu passer le filtre interposé entre le cylindre et le ballon collecteur, il faut admettre qu'il s'agit de particules très fines, entraînées dans le circuit, et qui se sont réagglomérées, par suite de la concentration relativement forte d'ions dans le ballon collecteur. Ceci est en accord avec les expériences mentionnées en premier lieu.

Cette altération, à la température ambiante par CO_2 de la muscovite et la biotite est un processus assez rapide, des résultats quantitatifs seront publiés ultérieurement. Le fait que nous n'avions obtenu aucun résultat de ce genre à température plus élevée est maintenant logique,

puisqu'il y avait absence complète de CO_2 dans ce cas. M. Correns nous a signalé que les résultats décrits confirment les données qu'il a obtenues lors d'expériences non publiées, effectuées en collaboration avec M. von Engelhardt.

Notons, pour terminer, qu'un cas d'altération rapide similaire a été observé en milieu naturel par Mlle Caillère et M. Hénin [3]. Des résultats plus complets de ces études seront publiés ailleurs.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la structure du protoxyde de silicium.* Note de M. **Gilbert Jacobs**, présentée par M. Charles Mauguin.

1. Dans cette Note, nous nous proposons de fournir des données complémentaires sur la structure et la décomposition de SiO, au sujet desquelles une certaine confusion existe dans la bibliographie.

En effet, H. Inuzuka [1], trouve que la maille est cubique ($a_0 = 6,4$ Å) et le groupe de recouvrement Pa 3. Il y aurait 8 molécules par maille; chaque atome de silicium étant au centre d'un tétraèdre formé par quatre oxygènes. M. S. Beletskii et M. B. Bapoport [2] au contraire, trouvent pour SiO, préparé dans le vide par réduction de SiO_2 par le silicium ou le carbone, une maille cubique, $a_0 = 5,16$ Å, contenant quatre molécules. La densité de ce produit est de 2,13.

Afin d'essayer de lever cette contradiction, nous avons examiné des échantillons de SiO provenant de deux sources différentes, notamment des Heraeus Phys. Techn. Werkstätten (Allemagne) et de la Gerätebau-Anstalt Balzers (Suisse), que nous appellerons respectivement I et II par la suite.

2. Le produit I était complètement amorphe. Un dosage colorimétrique du silicium a été effectué. L'échantillon est dissous en le chauffant dans une solution concentrée de NaOH, suivant la réaction



$$SiO + 2\,NaOH = Na_2SiO_3 + H_2.$$

La solution est colorimétrée, après neutralisation avec HCl et addition de molybdate d'ammonium. Cette détermination a donné 98 % de la valeur théorique.

En chauffant le produit dans le vide durant une heure à 1000°C, on obtient une poudre cristalline qui donne les raies (larges) suivantes :

---

(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2104.

(1) *Mazda Kenkju Ziho*, **15**, 1940, p. 305.

(2) *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, **72**, 1950, p. 699.

TABLEAU I.

hkl.	d_{hkl}.	θ.	$\sin^2\theta_{obs}$.	a_0^2 (en Å).
111	3,144	14°09′	0,0597	29,79
022	1,918	22 38	0,1607	29,52
131	1,642	27 55	0,2201	29,63
331	1,251	37 54	0,3773	29,86
242	1,111	43 47	0,4788	29,72
333	1,046	47 18	0,5401	29,64
440	0,9619	53 03	0,6386	29,71
351	0,9193	56 44	0,6991	29,68

Le réseau est cubique à faces centrées, la valeur moyenne de a_0 est de 5,45 Å. Les intensités observées sont compatibles avec un arrangement du type ZnS. Toutefois, la densité rœntgénographique correspondante est de 1,80, alors que celle, mesurée expérimentalement par la méthode de flottation, est de 2,20. La densité du produit amorphe original est de 2,00.

Remarquons que les dimensions de la maille sont les mêmes que pour le silicium ($a_0 = 5,45$ Å), mais l'analyse chimique ne révèle aucune perte d'oxygène.

3. L'échantillon II était partiellement amorphe. Il donne un diagramme contenant quatre raies faibles (tableau II).

TABLEAU II.

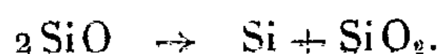
hkl.	d_{hkl}.	θ.	$\sin^2\theta_{obs}$.	a_0^2 (en Å).
111	2,989	14°54′	0,0661	26,9
121	2,118	21 16	0,1316	27,0
030 221	1,717	26 36	0,2006	26,6
222	1,505	30 42	0,2609	27,2

On en déduit un réseau cubique, la valeur moyenne de a_0 est de 5,16 Å. La densité expérimentale est de 2,13, ce qui indique quatre molécules par maille. Pour autant qu'on puisse déduire la structure d'un ensemble de raies aussi peu développé, elle ne correspond à aucune des structures connues de composés diatomiques.

Quand le produit II est chauffé à 200°C durant dix heures, toutes les raies observées disparaissent, le produit résultant est complètement amorphe. Chauffé dans un creuset de ThO_2 dans un courant d'argon à $\pm$ 1500°C, il fond, et donne une masse d'un jaune brunâtre, cristallisée, donnant les raies du tableau I, mais bien plus définies. De plus, une bande floue est présente, dont le d_{hkl} moyen est de 4,05 Å, ce qui correspond à la raie la plus intense de la cristobalite.

La densité observée est de 2,31. Aucune perte d'oxygène ne peut être décelée au cours de cette réaction.

4. *Conclusion.* — Nous pouvons des expériences décrites conclure que SiO solide se transforme, à haute température, suivant la réaction



$$2SiO \rightarrow Si + SiO_2.$$

Ceci est confirmé, d'une part, par les diagrammes X, et d'autre part, par la considération des densités respectives. En effet, la densité mesurée du produit chauffé (2,31) est une moyenne de celles de SiO_2 amorphe (2,20) de la cristobalite (2,32) et de Si cristallin (2,40).

SiO cristallin n'est pas stable à la température ordinaire et l'étude des circonstances dans lesquelles SiO peut cristalliser fera l'objet d'expériences ultérieures.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'un flysch gréso-quartziteux du Sénonien dans les régions littorales de l'Algérie.* Note de M. **Louis Duplan**, présentée par M. Charles Jacob.

Entre Ténès et El Milia, sur une distance de 450 km, est réalisé en de nombreux points un faciès flysch gréso-quartziteux du Sénonien. Dans cette zone littorale, il se développe approximativement dans les mêmes régions que le flysch quartziteux albo-aptien avec lequel on l'a souvent confondu.

L'existence d'un flysch sénonien dans la région des massifs métamorphiques du Nord de l'Algérie, a été à peu près ignorée jusqu'à ce jour. E. Ficheur (1), dans la région de Bouïra et en d'autres points, avait bien attribué au Sénonien un flysch quartziteux que l'on sait aujourd'hui être de l'Albo-Aptien à *Orbitolines* (2). A plus juste titre, J. Flandrin (3) a signalé à Tacca, à la partie supérieure du flysch albo-aptien de la bordure Sud du Djurdjura, une intercalation calcaire à *Globotruncana linnei*, *G. stuarti*, et il a admis qu'en ce point, la série du flysch formait une série compréhensive englobant l'Aptien, le Crétacé moyen et une partie du Crétacé supérieur. D'autre part, A. Lambert (4) a signalé dans la région de Tigzirt, un flysch marno-gréseux à microbrèches. Enfin P. Muraour (5), signale, sans pouvoir être affirmatif quant à leur âge, des lentilles de quartzites bruns, superposées aux formations sénoniennes du N E de Bordj Ménaïel.

De mon côté, reprenant l'étude des divers flyschs, je fus amené à faire les observations relatées ci-après.

---

(1) *Carte géologique de l'Algérie* au 1/50 000e : *Feuille de Bouïra*, Alger, 1911.
(2) L. Glangeaud, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 2e série, n° 8, 1932.
(3) *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 2e série, n° 19, Alger, 1948.
(4) A. Lambert et P. Marie, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1948, p. 134-136.
(5) *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1951, p. 155-156.

1° *Au Sud du Djurdjura et du massif de Chellata,* j'ai pu retrouver trois affleurements représentant l'extension vers l'Est du Sénonien signalé par J. Flandrin à Tacca. Aux points de coordonnées Lambert X=651; Y=354,4; X=661,5; Y=358,5; X=665,4; Y=359,8, des microconglomérats m'ont fourni quelques Rosalines (*Globotruncana*) sénoniennes.

2° *Dans la vallée de l'Oued Soummam,* au Nord d'Akbou, au point X=664,2, Y=354, et entre Sidi Aïch et El Kseur, le Sénonien est constitué par un flysch marno-gréseux qui passe latéralement et verticalement au type gréso-quartziteux. A Sidi Aïch j'avais confondu ce dernier type en partie avec le flysch albo-aptien en partie avec la base de l'Oligocène ([6]). Je dois à J. Magné la détermination de *Globotruncana stuarti* et de *G. conica,* trouvées à la partie supérieure de la formation.

3° *Dans la région de Bougie,* au N du Djebel Arbalou, au point X=691,5; Y=387,6, le Sénonien marneux présente à la partie supérieure un flysch gréso-quartziteux identique à celui de l'Albo-Aptien.

4° *Dans la région de Port Gueydon,* au point X=644; Y=400,2, un niveau calcaire, interstratifié dans un flysch quartziteux, m'a fourni des Rosalines parmi lesquelles J. Sigal a identifié *Globotruncana stuarti, G. linnei, G. fornicata.* Ce flysch passe latéralement plus à l'Ouest au faciès à microbrèches signalé par A. Lambert dans la région de Tigzirt.

5° *Dans le massif de Petite Kabylie* (*Moul ed Démamème*) : *a*) au point X=822,2 Y=379,8 à 1 km à l'Ouest de l'affleurement de flysch marno-gréseux signalé par M. Durand Delga ([7]), on peut observer un flysch gréso-quartziteux dont certains délits m'ont fourni des *Rosalines* sénoniennes. Il est associé à un flysch marno-gréseux semblable à celui que présente ici l'Albo-Aptien sous-jacent; *b*) au point X=820,4; Y=380, de nombreux délits de grès quartziteux sont interstratifiés dans un flysch marno-gréseux qui m'a fourni des Rosalines sénoniennes.

6° *A l'Ouest d'Alger dans la région de Cherchell-Cap Ténès : a*) au point X=447,4; Y=362,4, dans un flysch quartziteux, tout à fait comparable au flysch albo-aptien, j'ai pu découvrir un banc de calcaire à nombreuses *Rosalines* sénoniennes; *b*) entre Villebourg et Dupleix, après le passage de l'Oued Harbil, sur la route nationale à la borne 144/2, dans un ensemble à faciès flysch, j'ai trouvé un banc de calcaire à *Gümbelines*; *c*) à 50 m au-dessus de la borne 4/2 de la route du cap Ténès, j'ai trouvé dans le flysch gréso-quartziteux, des débris de test d'*Inocérames* et des *Rosalines* sénoniennes.

Conclusions. — Dans les zones littorales, au moins entre les méridiens de Ténès et d'El Milia, existe, en plus d'un flysch gréso-quartziteux albo-aptien, un flysch gréso-quartziteux sénonien. Ce dernier se présente sous deux aspects : un premier type à bancs de grès et de quartzites relativement épais, surmontant directement ceux de l'Albo-Aptien, ce type restant localisé uniquement à la bordure Sud du Djurdjura; un deuxième type, à grès fins et à quartzites en petits bancs, qui représente le passage latéral et vertical d'un flysch calcaréo-gréseux à microbrèches.

Le flysch sénonien a une extension moins grande que le flysch albo-aptien,

---

([6]) L. Duplan, *Carte géologique de l'Algérie* au 1/50 000e. *Feuille de Sidi Aïch,* Alger, 1951.

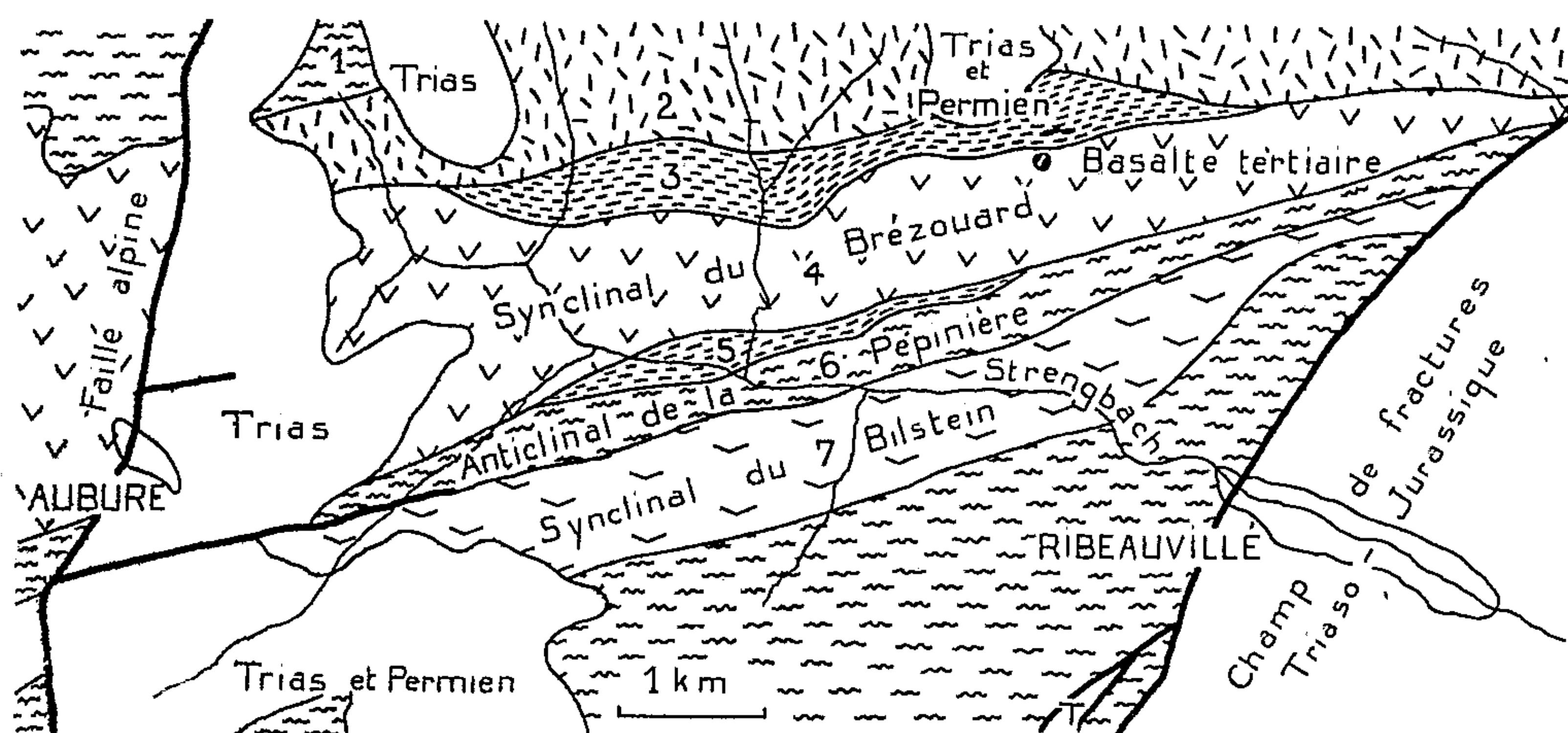
([7]) *XIXe Congrès géologique international, Monographies régionales,* 1re série, n° 10, Alger, 1952.

mais développé comme celui-ci au voisinage de la Méditerranée, il caractérise avec lui une zone de sédimentation particulière ([8]).

GÉOLOGIE. — *Tectonique hercynienne des granites et gneiss du Strengbach, entre Aubure et Ribeauvillé (Haut-Rhin), et considérations sur la genèse de ces granites.* Note de M. **Georges Dubois**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Entre Aubure et Ribeauvillé s'allonge sur 8 km environ, en direction Ouest-Sud-Ouest, et seulement sur quelques kilomètres de large au total, une série d'étroites lames de gneiss et granites dont l'insolite dispositif a attiré l'attention de plusieurs géologues, notamment de Groth, van Werveke, puis de J. Jung ([1]).

On reconnaît du Nord au Sud : 1. gneiss de Sainte-Marie, avec peu de granite; 2. granite des Crêtes, porphyroïde ; 3. granite des Verreries, du type Crêtes à structure fluidiale, bande Nord, s'effaçant à l'Ouest et à l'Est; 4. granite du Brézouard à muscovite; 5. granite des Verreries, bande Sud, plus étroite et s'effaçant plus rapidement que la bande Nord; 6. gneiss de la Pépinière; 7. granite du Bilstein à muscovite, du type Brézouard, mais schisteux et mylonitisé surtout en son bord Sud; 8. gneiss de Ribeauvillé, avec masses granitiques (*voir* la figure).



Toutes les hypothèses avancées pour expliquer les détails de ce dispositif sont défaillantes sur quelque point. J'en tente une ici, en m'appuyant

([8]) L. Duplan, *XIX*e *Congrès géologique international, Monographies régionales*, 1re série, 17, Alger, 1952.

([1]) *Mém. Serv. Cart. Géol. Als. et Lorr.*, 2, 1928 (*fig.* 2). *Voir* aussi le croquis de N. Arabu, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1926, p. 424 (*fig.* 1).

uniquement sur les faits cartographiques revus lors de la révision de la carte géologique de France au 1/80 000, feuille 86, Colmar.

J'admets, ainsi que Jung, que les gneiss sont antéhercyniens et donc en position anticlinale. Les contacts entre les diverses lames sont verticaux et cisaillants. Toutefois un passage insensible s'observe entre le granite des Crêtes et celui des Verreries (bande Nord) qui apparaît comme une partie superficielle terminale vers le Sud du premier. Ces granites enveloppent le granite du Brézouard, lui-même en position synclinale.

On distingue ainsi du Nord au Sud, comme on le ferait d'un ensemble sédimentaire : A. anticlinal gneissique de Sainte-Marie; B. grand synclinal à ailes de granites Crêtes et Verreries, à cœur de granite Brézouard; C. anticlinal gneissique de la Pépinière; D. synclinal de granite Brézouard transgressif vers le Sud, modifié en granite Bilstein par écrasement; E. anticlinal gneissique de Ribeauvillé.

Il est certain que la tectonique de compressions et mylonitisations a agi sur des granites indurés. Il est également certain qu'elle a agi sur du granite mou, partie superficielle et terminale de granite des Crêtes fluidalisé en granite des Verreries : les feldspaths y sont alignés et serrés en troupeaux moutonniers.

Une granitisation par un magma global liquide n'eut pas respecté la distinction des couches successives (parfois minces de moins de 100 m).

J'envisage dès lors le dispositif de Ribeauvillé comme résultant d'un processus complexe comprenant *au moins* les phases suivantes :

1° Dépôts de sédiments sur la pénéplaine antéhercynienne dans l'ordre stratigraphique suivant : *a.* sédiment prégranite des Crêtes aminci au Sud; *b.* sédiment prégranite du Brézouard un peu moins ferrifère que le précédent et transgressif vers le Sud par rapport à lui (le débordant au Sud de la région de la Pépinière).

2° Granitisation unique ou granitisations successives voisines de la surface, à l'état solide, sans dérangement préalable et sans fluidalisation.

3° Fluidalisation de la zone superficielle du granite des Crêtes en granite des Verreries, coïncidant peut-être déjà avec une compression.

4° Compression, puis solidification du granite des Verreries.

5° Compression postgranitique des granites amollis en profondeur. Établissement de synclinaux et anticlinaux.

6° Schistification du granite du Brézouard dans le synclinal du Bilstein. La phase de mylonitisation du granite du Bilstein est peut-être contemporaine de la phase de schistification. Elle est peut-être de peu postérieure, datant du moment de l'induration terminale du matériel hercynien.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *La transformation de l'apex végétatif en apex floral (ou inflorescentiel) chez les Dicotylédones. A propos d'une Note de M. R. Buvat.* Note de M. **Jean-F. Leroy**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Les recherches histogénétiques récentes de R. Buvat (1951-1953) sur la structure des apex et leur fonctionnement, mettent à jour un certain nombre de caractères dont il paraît utile de montrer les conséquences dans l'interprétation de la fleur. Elles se situent dans un courant de pensée qui depuis Majumdar (1942) et grâce à l'impulsion de Philipson (1946-1949) est en train de s'imposer de plus en plus. Il ne semble plus guère discutable qu'au concept du *tunica-corpus* proposé par Schmidt (1924) doive se superposer celui d'une zonation autre, en rapport avec le fonctionnement de l'apex. La cause est entendue, depuis longtemps déjà, chez les Gymnospermes, mais elle rencontre chez les Angiospermes, des difficultés. C'est à définir avec précision les différentes zones fonctionnelles que les Auteurs s'essayent, et parfois s'opposent.

Nos recherches personnelles sur l'ontogénie florale nous ont amené à porter notre plus grande attention sur la transformation de l'apex végétatif en apex inflorescentiel ou floral, et à prendre parti sur ce point fondamental. La fleur angiospermienne nous apparaît comme le résultat d'un développement stadial dont certaines manifestations morphologiques ne laissent pas d'être frappantes : notamment la succession d'un stade végétatif et d'un stade reproductif. Le passage de l'un à l'autre semble se faire le plus souvent sans intermédiaires. Grégoire rejette cette transformation et pense que dès l'origine, onto- et phylogénique, deux domaines morphologiques coexistent. Plantefol admet cette transformation, mais le processus qu'il décrit revient à en poser la négation. Pour cet Auteur, en effet, il y a, en quelque sorte, préexistence, non de deux types d'apex, mais de deux types de tissus dans un même sommet apical. A notre sens, les processus schématisés par Buvat, d'après ses observations sur *Myosurus*, marquent une différence importante par rapport à la position de Plantefol. Déjà Plantefol ne se satisfait pas pleinement des notions de tunica et de corpus auxquelles il ajoutait celle d'*anneau initial*, mais c'est le corpus qu'il considérait comme sporogène, la tunica pouvant dans une fleur, se réduire à une couche unique. Brooks (1940) avait d'ailleurs déjà soutenu cette thèse au sujet d'*Amygdalus*. Le méristème sporogène pour Buvat, c'est la tunica, le corpus ne donnant plus que le réceptacle et la moelle. Certes, Buvat pose que le *proméristème sporogène* fait partie, avec le *proméristème réceptaculaire*, d'un *méristème d'attente* [1], lequel jouit d'une sorte d'individualité. Mais

[1] *Méristème primordial*, de R. M. Reeve (1948).

nous ne voyons pas de coupure nette entre le méristème de l'anneau initial et le proméristème sporogène.

Les vues de Plantefol obligent à reconnaître l'existence de deux catégories essentielles d'organes : d'un côté les organes sporogènes, de l'autre les organes foliaires, sans aucun lien entre eux. Thèse identique, quant au fond, à celle de Grégoire. Le schéma construit par Buvat permet d'admettre une *transformation véritable* de la pousse végétative en fleur. Dans une pousse végétative, la partie sommitale fonctionne au ralenti, l'anneau initial et le méristème médullaire représentant la zone d'activité intense. Les processus physiologiques de la floraison provoquent un transfert de l'activité dans le méristème d'attente : il y a cessation de l'allongement subterminal, formation du réceptacle et des pièces florales, lesquelles n'ont aucun rôle à jouer dans un allongement qui a pris fin. Le schéma de Buvat, exprimant la transformation de l'apex végétatif en apex floral donne, de la réalité, une image qui s'harmonise parfaitement avec notre conception de la fleur et de sa genèse. La structure florale, si différente qu'elle soit de celle d'une pousse feuillée, comme l'a si bien montré Grégoire, n'empêche nullement de considérer la fleur comme une pousse végétative transformée, mais dans un sens bien défini. Un point de la thèse de Buvat prêtera probablement le flanc à la critique : c'est la part importante attribuée à la tunique dans la constitution de l'anneau initial. On a généralement tendance à rattacher pour une grande part cette *zone périphérique* au corpus.

PHYSIOLOGIE. — *Mode d'action de l'insuline sur l'absorption intestinale du glucose.* Note (*) de Mme **Marguerite Lourau**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

L'insuline ne modifie pas la perméabilité de la muqueuse intestinale au glucose; elle n'accélère l'absorption du glucose qu'en abaissant la glycémie.

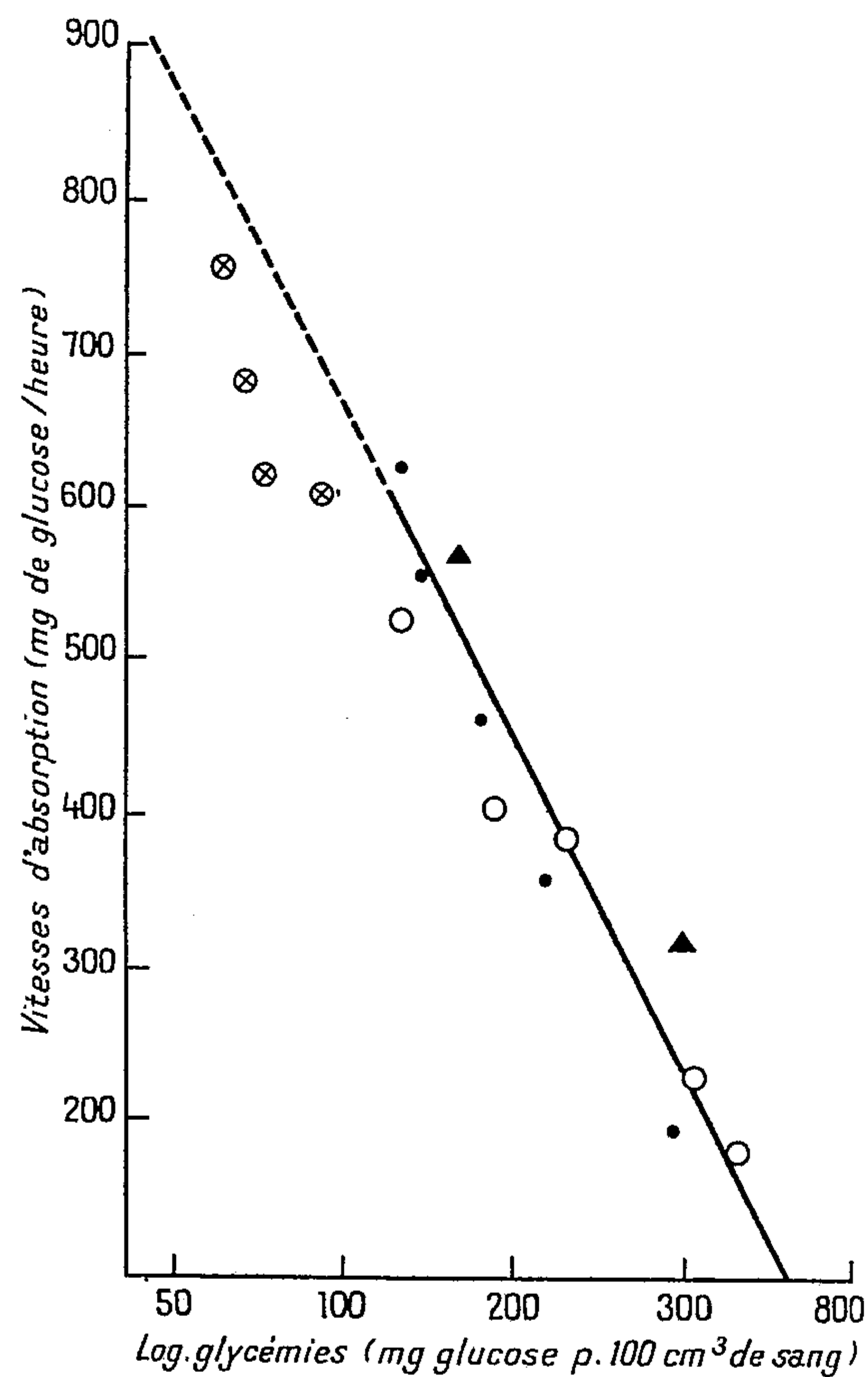
Levine [1] a montré que l'insuline agit dans les tissus périphériques en augmentant la perméabilité de la membrane cellulaire au glucose : elle fait pénétrer à l'intérieur de la cellule plus de glucose que ne le comporte le niveau glycémique du liquide extracellulaire. Cette hypothèse est donc tout à fait différente de la thèse ancienne, renouvelée par Cori [2] et qui voulait que l'insuline ne facilite le passage du glucose à l'intérieur de la cellule que parce qu'elle accélère son utilisation.

(*) Séance du 23 mars 1953.

(1) *Amer. J. Physiol.*, **163**, 1950, p. 70.

(2) W. H. Price, C. F. Cori et S. P. Colowick, *J. Biol. Chem.*, **160**, 1945, p. 633.

Les expériences de Ross [3] ont confirmé la théorie de Levine et montré que dans un cas du moins, celui de l'œil du lapin, l'insuline n'agit qu'en augmentant la perméabilité de la cellule au glucose, sans modifier son utilisation. Ross a suivi le passage, à l'intérieur de la chambre antérieure, du glucose contenu dans une solution qui baignait l'œil extérieurement.



Le glucose disparaît plus rapidement en présence d'insuline, mais seulement lorsque les parois cellulaires sont intactes. Un broyat d'organe consomme la même quantité de glucose, qu'il y ait de l'insuline ou qu'il n'y en ait pas.

Un exemple qui a été aussi très souvent cité en faveur de la théorie de Levine est celui de l'absorption intestinale du glucose, qui est très fortement accélérée par l'insuline, tout au moins chez l'animal non diabé-

(3) *J. Physiol.*, **112**, 1951, p. 229; **116**, 1952, p. 41; *Nature*, **171**, 1953, p. 124.

tique ([4]). Cependant, nous pensons que ce fait peut recevoir une autre interprétation. L'insuline abaisse la glycémie, et celle-ci exerce sur l'absorption du glucose par l'intestin une action régulatrice que nous avons démontrée dans des expériences antérieures ([5]). Dans ce travail nous avons recherché si l'hypoglycémie insulinique est suffisante pour expliquer l'accélération de l'absorption ou si l'insuline agit aussi en augmentant la perméabilité de la muqueuse intestinale.

Nous avons injecté de l'insuline à des cobayes 15 à 20 mn avant de les soumettre à une épreuve d'absorption et nous les avons répartis en deux groupes :

1° Les uns ont reçu en même temps que l'insuline une injection intramusculaire de glucose, et ils ont été comparés à des témoins de même niveau glycémique ([5]).

2° Les autres ont reçu de l'insuline seule et, de ce fait, n'ont pu être comparés à aucun témoin normal. Leur absorption a été comparée aux absorptions théoriques que nous avons calculées en extrapolant la droite qui représente les variations de la vitesse d'absorption en fonction des logarithmes des glycémies, droite que nous avons établie dans les expériences déjà citées ([5]) et contrôlée avec de nombreux témoins.

La figure groupe l'ensemble de nos résultats. La droite représente l'absorption chez les animaux normaux, le pointillé correspondant à la fraction extrapolée. Les points . . . représentent les résultats anciens ([5]), les triangles ▲, nos nouveaux témoins (un groupe de 14 animaux pour les faibles glycémies, un groupe de 6 animaux pour les glycémies fortes).

Les animaux insulinés ont été répartis en 9 groupes de 4. Le signe ⊙ représente ceux qui ont reçu du glucose en plus de l'insuline, le signe ⊗ ceux qui ont reçu de l'insuline seule. L'examen de la figure, confirmé par le calcul statistique, montre qu'aucun des points ne s'écarte de la droite d'une manière significative. Chez les animaux insulinés, les absorptions seraient plutôt inférieures aux absorptions théoriques. Il n'y a donc aucune indication que l'insuline agisse directement sur la perméabilité de la muqueuse intestinale; son action sur la glycémie est tout à fait suffisante pour expliquer l'accélération de l'absorption.

Il n'y a donc pas un mécanisme unique qui règle l'entrée du glucose dans les différentes cellules.

([4]) E. M. MAC KAY et W. G. CLARK, *Amer. J. Physiol.*, 135, 1941, p. 187.

([5]) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1697; *Experientia*, 7, 1951, p. 428.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée de l'hydrolyse du saccharose et de l'hydrolyse faible du raffinose par différentes saccharases.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, Mlles **Bernadette Bergeret** et **Fernande Chatagner**, présentée par M. Maurice Javillier.

Les divergences observées entre les saccharases, relativement à l'action des oses en tant qu'inhibiteurs de l'hydrolyse du saccharose, se retrouvent dans la comparaison de l'hydrolyse du saccharose et de l'hydrolyse faible du raffinose. Le rapport des vitesses pour les deux réactions dépend essentiellement de la source de l'enzyme, c'est-à-dire sans doute de l'état physicochimique de celui-ci.

Nous avons montré, dans une Note récente (1) que l'action inhibitrice du glucose, du galactose, du fructose sur l'inversion diastasique du saccharose dépend essentiellement de la source de l'enzyme, saccharase de la levure ou saccharase de la taka-diastase. Il était peu vraisemblable que l'influence de l'origine du ferment fût limitée aux seuls phénomènes d'inhibition et il nous a paru intéressant de rechercher si des divergences n'apparaîtraient pas entre différentes saccharases relativement à l'hydrolyse du saccharose et à l'hydrolyse *faible* du raffinose, les deux réactions étant de tous points comparables, puisqu'il s'agit, dans un cas comme dans l'autre, de la rupture de la liaison fructofuranose-glucopyranose.

Au cours d'expériences préliminaires sur le raffinose, nous avons pu constater que, contrairement aux affirmations de certains auteurs (2), la saccharase de la taka-diastase attaque le raffinose, et la comparaison des variations au cours du temps du pouvoir rotatoire et du pouvoir réducteur de solutions de raffinose soumises à l'action de la taka-diastase, d'une saccharase de levure préparée suivant la technique de Sumner ou de l'« Invertase concentrate » nous avait semblé prouver, d'une part, que les trois enzymes utilisés conduisent à son terme l'hydrolyse *faible* du raffinose, d'autre part, que ce stade de l'hydrolyse n'est pas dépassé.

Toutefois, nous avons jugé indispensable, surtout en ce qui concerne la taka-diastase, qui, à côté de la saccharase, contient d'autres enzymes, comme en fait foi son action hydrolysante sur le maltose, de faire une étude chromatographique des liqueurs soumises à l'action des divers ferments.

Les chromatogrammes ont été faits sur papier Whatman n° 1; deux solvants ont été employés comparativement : *a*. Phénol, NH_3; *b*. Butanol, acide acétique, eau. Les aldoses et le mélibiose ont été révélés par le phta-

(1) A. de Grandchamp-Chaudun et M. Th. Moreau, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 552.

(2) Sumner et Mirbäck, *The enzymes*, **1**, partie 1, p. 542.

late acide d'aniline, les cétoses et les holosides non réducteurs, saccharose et raffinose, par le réactif à l'urée en milieu chlorhydrique.

Après quatre jours de contact des liqueurs sucrées avec les solutions diastasiques, les chromatogrammes relatifs au saccharose montrent la disparition complète du diholoside, totalement scindé en fructose + glucose. Les chromatogrammes correspondant au raffinose indiquent que le triholoside a, lui aussi, disparu; mais, tandis que, avec la saccharase Sumner et l' « Invertase concentrate », on trouve du fructose et du mélibiose exclusivement, on remarque, dans le cas de la taka-diastase, des traces de glucose et de galactose. Par ailleurs, si l'on suit, par chromatographie, la marche de l'hydrolyse du raffinose par la taka-diastase (raffinose : 4,35 g%; taka-diastase : 1 g%; $t = 27°$), on constate que, pendant les huit premières heures, le fructose et le mélibiose apparaissent seuls; tout le raffinose a disparu après 24 h et, à ce moment, de faibles traces de glucose et de galactose peuvent être révélées.

Si donc on s'en tient aux huit premières heures de la réaction, et en opérant à 18°, on peut affirmer que l'action de la taka-diastase sur le raffinose est limitée à l'hydrolyse faible et le comportement des trois diastases étudiées sur le saccharose et sur le raffinose est comparable.

Selon que le ferment mis en jeu est l'« Invertase concentrate », la sucrase Sumner ou la taka-diastase, nous avons déterminé le rapport des vitesses de dédoublement du saccharose et du raffinose, pris à des concentrations moléculaires équivalentes : 2,50 g% et 4,35 g% respectivement. La dose d'enzyme était choisie dans tous les cas de manière que la réaction présente une phase assez longue de vitesse constante.

Poids de substrat disparu (en grammes pour 100 cm³).

Temps (en 1/2 heure).	I. C.		S. S.		T. D.	
	S.	R.	S.	R.	S.	R.
1..........	0,140	0,072	0,212	0,060	0,082	0,058
2..........	0,301	0,142	0,427	0,122	0,167	0,118
3..........	0,458	0,215	0,641	0,181	0,251	0,179
4..........	0,612	0,285	0,853	0,242	0,337	0,238
5..........	0,759	0,358	1,063	0,303	0,421	0,298
6..........	0,920	0,429	1,278	0,363	0,506	0,358
7..........	1,072	0,501	1,490	0,425	0,590	0,416
8..........	1,230	0,574	1,700	0,487	0,676	0,477
9..........	1,378	0,646	1,898	0,547	0,762	0,537
10..........	1,520	0,720	2,080	0,610	0,845	0,596
11..........	1,681	0,792	–	–	–	–
12..........	1,829	0,865	–	–	1,033	0,718
14..........	–	–	–	–	1,183	0,841
16..........	–	–	–	–	1,355	0,960

Le tableau ci-dessus donne les quantités de substrats disparues à chaque instant. (I. c. = Invertase concentrate; S. S. = sucrase Sumner; T. D. = taka-diastase; S. = saccharose; R. = raffinose).

Les rapports des poids de saccharose et de raffinose hydrolysés au même instant sont donc en moyenne de 2,14, 3,50 et 1,41 selon qu'il s'agit de l'« Invertase concentrate », de la sucrase Sumner ou de la taka-diastase. Si l'on compare, d'autre part, les poids de fructose libérés après un même temps dans les deux substrats (qui en renferment la même quantité à l'instant initial), on trouve les rapports 3,73, 6,08 et 2,46 respectivement pour les trois solutions diastasiques.

MICROBIOLOGIE. — *Rôle de l'acide ascorbique dans la physiologie du leucocyte polynucléaire.* Note (*) de M[me] **Jacqueline Lebrun-Pagès**, transmise par M. Gaston Ramon.

La teneur en acide ascorbique des polynucléaires de l'homme et des animaux non carencés est élevée. Elle serait comparable aux taux rencontrés dans le foie [Ludany et Mégay (1)]. La signification physiologique de cette substance dans la cellule est mal connue. Seuls, les travaux de Cottingham et Mills (2) de Nungester et Ames (3), semblent indiquer qu'il existe une corrélation entre l'intensité de la phagocytose et le taux d'acide ascorbique. Étant donné l'importance que l'on attribue à cette vitamine dans de nombreux processus générateurs ou transporteurs d'énergie [Szent Gyorgyi (4), Giroud (5), etc.], nous avons pensé qu'elle pouvait intervenir dans la motilité et le métabolisme respiratoire des polynucléaires. Nous avons donc étudié comparativement la teneur en acide ascorbique, la respiration et le déplacement orienté de polynucléaires provenant de cobayes normaux ou soumis à un régime scorbutigène.

L'état de carence a été réalisé par un régime de foin sec et avoine pendant 20 à 25 jours. Un exsudat inflammatoire a été provoqué dans la cavité péritonéale des animaux par injection de bouillon peptoné stérile. Cet exsudat prélevé par ponction contenait de 10 à 15 000 cellules/mm³ dont 90 % de polynucléaires. Le déplacement orienté de ces leucocytes a été estimé *in vitro* par un test de chimiotactisme à l'égard de grains d'amidon de pomme de terre. Les détails de ces différentes techniques ont été donnés dans des publications antérieures (6). Les dosages d'acide ascorbique ont été faits par la méthode clas-

(*) Séance du 23 mars 1953.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **126**, 1937, p. 321.

(2) *J. Immunol.*, **47**, 1943, p. 493.

(3) *J. inf. Dis.*, **83**, 1948, p. 50.

(4) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **20**, 1938, p. 749.

(5) *Acide ascorbique*, 1 vol., Hermann, éd., Paris, 1942.

(6) *Ann. Inst. Pasteur*, **72**, 1946, p. 458.

sique au 2.6-dichlorophénol-indophénol sur des échantillons de leucocytes et de foies. La cinétique de la réaction a été suivie à l'électrophotomètre de Dognon.

Le métabolisme respiratoire est mesuré par la méthode classique de Warburg en présence d'air. La quantité d'O_2 absorbée par les leucocytes en suspension dans 2 cm^3 du sérum-même des animaux dont ils provenaient (concentration cellulaire 100000/mm^3) est exprimée en millimètres cubes d'O_2 pour 10^6 cellules et par heure. La lecture des mesures est poursuivie de demi-heure en demi-heure pendant 2 h.

	Teneur en acide ascorbique; moyenne de 10 mesures ( ) chiffres extrêmes obtenus.	Tactisme.	Métabolisme respiratoire (7), moyenne de 10 mesures ( ) nombres extrêmes obtenus	
			1re heure.	2e heure.
Leucocytes normaux........	$0,59\gamma/10^7$ cellules (0,85–0,33)	+++	0,39 (0,43–0,29)	0,38 (0,41–0,30)
Leucocytes scorbutiques.....	$\leqq 0,06\gamma/10^7$ cellules (limite de sensibilité de la méthode)	+++	0,33 (0,38–0,29)	0,25 (0,28–0,20)
Foies normaux..	10 mg % (*) (6-15)	–	–	
Foies scorbutiques.......	1,8 mg % (*) (1–4)	–	–	–

(*) Pour 100 grammes de tissus frais.

Chez les cobayes soumis à un régime scorbutigène, la chute du taux d'acide ascorbique dans les polynucléaires est parallèle à la diminution de cette substance dans le foie. Ces résultats sont en accord avec ceux de Chevillard et Hamon (8), selon lesquels la teneur en acide ascorbique de la couche blanche du sang donne une image assez exacte des variations de la teneur des tissus au cours d'une avitaminose C.

Les polynucléaires, dont la teneur en acide ascorbique a baissé de 90 % et plus, présentent cependant les mêmes propriétés d'étalement et de tactisme que les cellules d'animaux normaux. Au cours de recherches antérieures sur le déterminisme du chimiotactisme des polynucléaires observés *in vitro*, nous avions montré, qu'en plus de l'ion calcium, dont l'importance a été soulignée par A. Delaunay (9), il existe un certain nombre de facteurs conditionnant le phénomène.

Les uns sont relatifs à la composition du milieu de suspension [présence d'alexine, (5) pression osmotique (10)]. Les autres semblent dépendre de l'état biochimique de la cellule elle-même et peut-être de certains des enzymes qu'elle renferme (11). Les résultats rapportés ici indiquent que la quantité

(7) Millimètres cubes d'O^2par 10^6 cellules/h.

(8) *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1943, p. 307.

(9) *Ann. Inst. Pasteur*, 72, 1946, p. 458.

(10) *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 921.

(11) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 201 et recherches non encore publiées.

d'acide ascorbique normalement présente chez le polynucléaire normal n'est pas indispensable aux réactions énergétiques qui sont liées à la motilité des cellules. Le métabolisme respiratoire ne subit d'ailleurs qu'un fléchissement léger (18 %). L'accentuation de ce dernier au cours de la deuxième heure (35 %) semble imputable au traumatisme provoqué par l'agitation mécanique sur des cellules dont la fragilité est accrue [Nungester et coll. (3)].

A notre avis, les résultats que nous venons d'exposer peuvent s'expliquer soit par le fait que des traces d'acide ascorbique peuvent suffire à assurer les oxydations cellulaires liées au mouvement, soit parce que d'autres substances réductrices suppléent à la carence. Cette dernière hypothèse nous est suggérée par l'apparition, que nous avons constatée au cours de nos expériences, d'une quantité appréciable de substances réductrices différentes de l'acide ascorbique dans le foie et les polynucléaires d'animaux carencés.

VIROLOGIE. — *Virus Coxsackie (souche encéphalitogène* B) *et néoplasmes de la Souris*. Note de M. **Constantin Levaditi** et Mme **Janine Henry-Eveno**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dès 1923, C. Levaditi et S. Nicolau (1) ont attiré l'attention sur l'affinité élective entre certains ultravirus, en particulier le neurovaccin et les éléments cellulaires entrant dans la constitution des néoplasmes, selon les caractères embryonnaires distinctifs de ces éléments (ectodermiques ou mésodermiques). Inoculé à la Souris porteuse de tumeurs spontanées ou greffées, le virus vaccinal se localise dans ces tumeurs. Il en résulte que la pullulation du neurovaccin dans l'épothéliome fait généralement perdre à ce dernier son potentiel prolifératif. Ultérieurement (1932), C. Levaditi et ses collaborateurs (2) ont montré que les cancers de la Souris offrent des affinités similaires à l'égard du virus syphilitique, affinités se traduisant par une virulence spécifique (généralement en l'absence de *Treponema pallidum*), lorsque la tumeur évolue chez des souris atteintes de tréponémose cliniquement occulte.

D'autres expérimentateurs ont étudié les problèmes de l'association ou de l'interférence entre néoplasmes et ultravirus [tels Schoen (3) (rage), Haber (4) (peste aviaire), Schoen (5)

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 37, 1923, p. 443.
(2) C. Levaditi et Constantinesco, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 662 et 1217; *C. R. Soc. Biol.*, 112, 1933, p. 286; C. Levaditi et Arrager, *ibid.*, 117, 1934, p. 770; C. Levaditi, Vaisman et Chabaud, *ibid.*, 125, 1937, p. 523.
(3) Schoen et C. Levaditi, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 762.
(4) Haber et C. Levaditi, *Rev. Immunol.*, 3, 1937, p. 5.
(5) *Ann. Inst. Pasteur*, 60, 1938, p. 499; *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 135.

(lymphogranulomatose inguinale), Turner et Mulliken ([6]) (vaccine), Moore ([7]) (influenza), Sharples, Davies et Cox ([8]), Kuwata ([9]) (rickettsia), Kausche, Landschültz et Sauthoff ([10]) (influenza)] et ont obtenu des résultats variables.

Il nous a semblé intéressant de déterminer les rapports entre le virus Coxsackie (virus C), souche neurotrope B de Dalldorf et Sickles, et les éléments de l'épithéliome et du sarcome de la Souris, pour les raisons suivantes : On sait que le virus C (souche neurotrope) accuse une attirance sélective pour les éléments entrant dans la constitution du névraxe des souriceaux nouveau-nés, alors qu'il se révèle indifférent à l'égard des neurones des Souris adultes. Or, le potentiel prolifératif des neuronocytes de ces jeunes souriceaux est (pendant les quelques jours consécutifs à la naissance) fortement élevé. Sans pouvoir lui être identifié, ce potentiel se rapproche de celui des cellules cancéreuses. On peut donc se demander si, cultivées chez la Souris adulte, ces cellules offriraient une telle affinité pour le virus C. Nous apportons dans la présente Note nos premiers résultats concernant l'épithéliome T. 120, greffable à la Souris blanche.

Technique. — Utilisation de souris porteuses d'épithéliomes greffés, d'âge variable, bien développés, mais non ulcérés, ou emploi d'émulsions de ces même tumeurs dans de l'eau salée isotonique, ou encore de greffons. Virus C provenant de cerveau de souriceaux contaminés avec la souche encéphalitogène B.

1° *Influence du virus* C *sur l'évolution des tumeurs greffées.* — Des néoplasmes, âgés de 18 jours, reçoivent l'ultragerme C par injection intratumorale directe; des souris non contaminées servent de témoins. *Résultat :* évolution normale des tumeurs chez les animaux des deux séries.

2° *Influence du virus* C *sur le développement des greffons ayant été préalablement mis en contact avec ce virus. Résultat :* évolution normale des tumeurs,

3° *Mêmes données expérimentales, mais le virus étant administré à plusieurs reprises dans le greffon.* Le néoplasme s'accroît progressivement; examiné le 20e jour (transfert à des souriceaux), il se révèle dépourvu de virus C.

4° *L'ultragerme* C *n'envahit pas le néoplasme, si on l'inocule dans la circulation générale des Souris cancérisées.* Virulence nulle du néoplasme examiné 2 et 5 jours après une telle injection.

5° *Conservation du virus* C *dans la tumeur.* — Des souris porteuses d'épithéliomes âgés de 19, 20, 25, 42 et 49 jours et contaminées par voie intratumorale, sont sacrifiées à des moments divers (entre 2 et 10 jours);

([6]) *Cancer Res.*, **7**, 1947, p. 744.
([7]) *Cancer*, **2**, 1949, p. 516 et 525.
([8]) *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, **73**, 1950, p. 270.
([9]) *Science*, **114**, 1951, p. 640.
([10]) *Z. Naturforsch.*, **76**, 1952, p. 33.

recherche du virus C par transfert de l'émulsion tumorale à des souriceaux *Résultats :* A. 48 *heures. a. Présence du virus* C (2/2) ([11]); greffes positives sur souris neuves (4/4). *b.* Même résultat dans un second essai; présence du virus (5/5); greffes positives (2/3). B. 3 *jours. Présence du virus* C (2/5) (passages : 5/6); greffes positives sur souris neuves (4/5). C. 4 *jours. Présence du virus* C (3/3); greffes positives (5/5). D. 5 *jours. Absence du virus* C (0/9); greffes positives (3/4). E. 7 *jours. Absence du virus* C (0/4); greffes positives (5/5). F. 10 *jours.* Même résultat négatif. En résumé, persistance du virus C dans le néoplasme pendant les 4 jours consécutifs à la contamination, mais, passé ce délai, stérilisation de ce néoplasme.

CONCLUSIONS. — *Le virus Coxsackie, type encéphalitogène* B, *mis au contact d'éléments néoplasiques d'origine ectodermique (épithéliomes greffables de la Souris), soit au cours de l'évolution des tumeurs, soit au préalable* in vitro, *ne s'oppose pas au développement ultérieur des cancers. Par contre, il persiste dans les néoplasmes contaminés pendant au moins* 4 *jours à partir du moment où son contact avec ces tumeurs est établi.*

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du cytochrome* C *et de l'α-cétoglutarate de sodium sur l'apparition et l'évolution d'une hépatite expérimentale provoquée chez le Rat par des injections de tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **ALBERT DELAUNAY** et M[lle] **YVONNE BARDOU**, transmise par M. Gaston Ramon.

Le cytochrome C et l'α-cétoglutarate de sodium sont capables, à doses relativement faibles, de limiter l'étendue des lésions hépatiques normalement provoquées chez le Rat par le tétrachlorure de carbone.

On sait depuis longtemps que le tétrachlorure de carbone, administré par injection, ingestion ou inhalation, est capable de déterminer, chez l'animal (rats, cobayes, chiens), des lésions hépatiques importantes caractérisées par une nécrose et une dégénérescence graisseuse des cellules et, ultérieurement, par des réactions conjonctives (cirrhoses).

La cause initiale de ces altérations relevant d'un trouble du métabolisme lipidique, on a utilisé, avec l'espoir d'éviter l'accumulation des graisses dans le foie, des facteurs lipotropes. Les résultats produits par les agents de méthylation que sont la choline et la méthionine n'ont pas été très remarquables. Les résultats obtenus plus récemment avec les vitamines E et B_{12} ou encore l'auréomycine semblent avoir été meilleurs.

([11]) Le nombre placé à droite du trait indique le nombre de souris utilisées, celui placé à gauche le nombre de résultats positifs.

(*) Séance du 23 mars 1953.

Le métabolisme glucidique étant étroitement lié à la dégradation des graisses, n'y avait-il pas intérêt à agir sur lui ? Nous l'avons pensé, d'autant plus que Zelman, aux États-Unis, a relaté en 1951 les bons effets du succinate de sodium associé au cytochrome C dans le traitement d'hépatites chroniques humaines.

Pour nos essais sur les hépatites toxiques, produites expérimentalement chez le Rat par le tétrachlorure de carbone, nous avons utilisé l'acide α-cétoglutarique (sel de sodium) associé au cytochrome C. On sait que l'acide α-cétoglutarique, métabolite du cycle de Krebs, donne par décarboxylation oxydative irréversible de l'acide succinique, la déshydrogénase succinique prenant le cytochrome C comme accepteur d'hydrogène.

Première série d'expériences : Rats témoins. — Des mâles adultes reçoivent des injections sous-cutanées bi-hebdomadaires de CCl_4 dilué dans de l'huile de paraffine à la dose de 0,10 cm³ de toxique pour 100 g d'animal.

Rats traités. — Ceux-ci reçoivent, outre le CCl_4, quatre fois par semaine : en injections sous-cutanées, 0,04 g d'α-cétoglutarate de sodium pour 100 g de poids; en injections intramusculaires, 2 mmg de cytochrome C pour 100 g de poids.

Les animaux ont été sacrifiés et autopsiés rapidement, de 15 à 20 jours après la première injection.

Le foie, prélevé, a été placé dans le fixateur de Duboscq-Brazil; les pièces ont été soumises aux techniques histologiques classiques (inclusion à la paraffine, coloration des coupes par l'hématéine-éosine et les trichromes Lumière).

Résultats. — 1° Étude du tissu hépatique provenant des animaux qui avaient reçu, seulement, le tétrachlorure. Un grand nombre de cellules sont atteintes de nécrose; d'autres cellules sont le siège d'une infiltration graisseuse déjà très accusée. Dans la trame conjonctive périlobulaire, accumulation importante de petites cellules au noyau arrondi ou ovale, légère réaction fibrillaire. Les modifications cellulaires étaient surtout marquées sur les pièces prélevées chez les rats sacrifiés précocement.

2° Étude du tissu hépatique provenant des animaux qui avaient été traités à la fois par du tétrachlorure de carbone, du cytochrome C et de l'α-cétoglutarate de sodium. Nous avons retrouvé ici les différents types de lésions et réactions ci-dessus décrites, mais, dans l'ensemble, à un *degré beaucoup moins accusé* : la dégénérescence graisseuse et la nécrose étaient souvent très peu intenses, les réactions conjonctives limitées parfois à une simple couronne périvasculaire de cellules mononucléées.

Seconde série d'expériences. — Notre attention ayant été retenue par ces observations, nous avons traité un nouveau lot de rats en suivant exactement le même protocole ou en le modifiant quelque peu (ainsi, nous avons utilisé cette fois quelques animaux qui recevaient uniquement, comme

alimentation, du blé ou du lait écrémé). Au total, quarante animaux ont été mis en expérience.

Résultats. — Ils ont été absolument comparables aux précédents, quel que soit le régime alimentaire prescrit : normal ou non.

Malgré les injections de cytochrome C et d'α-cétoglutarate de sodium, nous avons constamment observé, sur coupes de tissu hépatique, des lésions nécrotiques et de dégénérescence graisseuse. Pourtant, nous pouvons dire que, dans l'ensemble, elles étaient moins marquées que celles existant au même moment chez les rats qui avaient reçu uniquement le tétrachlorure.

Étant donné la très haute toxicité du produit hépatotoxique ici mis en œuvre, un tel résultat, pour incomplet qu'il soit, nous paraît mériter déjà l'attention. Aussi avons-nous tenu à le faire connaître sans plus attendre, tout en poursuivant nos recherches en ce domaine.

CANCÉROLOGIE. — *Production élective de liposarcomes chez le Lapin par les oligoéléments zinc et cobalt.* Note de MM. **J. André Thomas** et **Jean-Paul Thiery**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le tissu adipeux lombaire du Lapin, surtout s'il est devenu hyperplasique à la suite d'un régime déséquilibré, donne origine à un liposarcome sous l'action de quelques milligrammes de Zn ou de Co. Deux facteurs expérimentalement définis sont en présence : l'oligoélément et un métabolite lipidique.

Nous avons provoqué de façon élective et rapide chez 7 lapins (6 femelles et 1 mâle), sous l'action des oligoéléments zinc et cobalt, des sarcomes du tissu graisseux ayant sensiblement la même localisation anatomique originelle et transmissibles par greffe. La formation de ces cancers semble liée à la présence de certains métabolites lipidiques.

1. Des solutions diluées et stériles de nitrate de cobalt ou de sulfate de zinc sont injectées sous la peau de 4 lapines. Chacune d'elles reçoit chaque jour, pendant 5 jours consécutifs, une injection de 10 cm³ contenant 1 mg du métal. Les solutions sont faites, d'une part dans l'eau salée à 9 ‰ et d'autre part dans le liquide amniotique déprotéiné et purifié qui est rapidement résorbable [1]; ces 4 préparations, légèrement acétifiées (pH 5,5 à 6), sont administrées chacune à un animal. Pendant les 9 mois qui ont précédé l'expérience, les 4 femelles ont été conservées au Laboratoire, dans les mêmes conditions d'isolement, de repos sexuel et de déséquilibre alimentaire (ration presque exclusive d'avoine et de son) : elles étaient en surcharge graisseuse (poids moyen : 3 500 g). Dès le début des injections, les sujets maigrissent considérablement jusqu'au sacrifice

(1) J. André Thomas, J. P. Thiery et J. Blass, *Thérapie*, 7, 1952, p. 289.

in extremis (Co après 22 jours, Zn après 24 jours, pour les solutions en liquide amniotique; Zn après 36 jours, Co après 37 jours pour les solutés salins; perte moyenne de poids, 980 g). Dans les 4 cas, les constatations sont les mêmes : cachexie, graisse sous-cutanée et viscérale extrêmement réduite et, par contraste, hyperplasie considérable des masses graisseuses abdominales qui recouvrent les muscles lombaires. C'est là que se forme, dans les 4 cas, le liposarcome. Tout se passe comme si la cancérisation se produisait symétriquement, dans une zone d'élection de la région moyenne des 2 masses graisseuses lombaires, à droite et à gauche. Dans la graisse hyperplasiée, pâle et molle, sont des nodules lipidiques, allant du jaune vif au jaune brun, assez fermes, adhérents, pouvant atteindre le volume d'une petite noix. Ce tissu graisseux transformé infiltre profondément les masses musculaires sus-jacentes et y constitue des amas ayant parfois le volume d'une noisette. Les ganglions ne sont pas infiltrés; dans un cas (Co en liquide amniotique), de petites métastases graisseuses se développent dans le foie, à proximité des vaisseaux.

Les 4 liposarcomes sont analogues : ils sont constitués par de petites cellules adipeuses à noyaux irréguliers et très inégaux, se multipliant par amitose et méroamitose; ils sont fréquemment pycnotiques et soumis, en outre, de façon très générale, à un processus de fragmentation ou d'émiettement en petits noyaux, ce qui est, dans ce cas, un mode de pullulation. Ces éléments se disposent en bourgeons et en nappes, prolifèrent le long des travées conjonctives de la graisse hyperplasiée, puis infiltrent et détruisent les masses musculaires : celles-ci, dissociées, fragmentées par les cordons de cellules liposarcomateuses entrent en dégénérescence hyaline et se vacuolisent : du pigment ocre apparaît. Dans les métastases hépatiques, le parenchyme dégénère à leur voisinage; elles peuvent envahir la paroi des canaux biliaires. Dans certaines zones d'infiltration, elles prennent le type fibrosarcomateux.

Aux premiers stades de la cancérisation, dans la région centrale des masses graisseuses en hyperplasie, des cellules géantes ou des plasmodes se forment, élaborant de nouvelles enclaves lipidiques acidophiles, insolubles dans les conditions où la graisse normale est dissoute, et vraisemblablement constituées par des acides gras ou leurs dérivés. Les noyaux de ces lipocytes géants se multiplient d'abord de façon intensive par endoamitose à la périphérie du cytoplasme. C'est autour de ces formations, qui donnent origine à de petites cellules basophiles, que débute la pullulation amitotique liposarcomateuse.

2. Les liposarcomes de 3 animaux (2 Zn et un Co) ont été greffés à 5 lapins neufs, par injection de pulpe cancéreuse dans la cavité péritonéale. Chez tous les 5, quel que soit le sexe ou le poids, sacrifiés entre le 27e et le 56e jour après la greffe, le liposarcome s'est développé, constituant

ainsi 3 lignées; l'une d'elles est au 4e passage. Des granulations liposarcomateuses poussent dans le mésentère, des masses plus importantes se développent dans le cul-de-sac recto-vésical et dans le petit épiploon. Elles dégénèrent en un caseum crémeux dans leur région centrale. La structure histologique des greffons est la même que celle des liposarcomes originels.

3. Nous avons recommencé nos expériences chez des lapins récemment fournis au Laboratoire et sans surcharge graisseuse (2600 g en moyenne). Avec nos premières solutions de Zn et de Co conservées pendant 70 jours à $+4^{\circ}$, nous n'avons obtenu, chez 8 lapins, que 2 liposarcomes détruisant les muscles (chez un mâle et une femelle); nous n'en avons produit qu'un seul (chez une femelle) dans un lot de 7 autres lapins injectés de nouvelles solutions. Enfin, 12 rats et 6 souris (doses réduites à 1/5 et à 1/10) sont restés indemnes.

Conclusion. — La graisse lombaire du Lapin, surtout si elle est devenue hyperplasique à la suite d'un régime alimentaire déséquilibré, peut devenir cancéreuse sous l'action de quelques milligrammes de Zn ou de Co. Les masses graisseuses lombaires, principalement chez la femelle où elles prédominent, se cancérisent symétriquement à droite et à gauche dans leur région centrale. C'est à partir de cellules géantes qui élaborent des enclaves paraissant contenir surtout des acides gras que se développe le liposarcome, par un processus amitotique. Ces observations ne font que poser, pour le moment, de nouveaux problèmes sur la pathogénie d'une variété rare de cancer, mais dans un cadre expérimentalement défini; en effet, deux facteurs essentiels sont en présence : le métal et le métabolite lipidique. On peut craindre qu'il ne soit pas sans danger, dans certains cas, de pratiquer des séries d'injections de médicaments artificiellement enrichis en zinc ou en cobalt.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'existence d'un facteur histaminique dans le déterminisme de l'œdème pulmonaire aigu adrénalinique chez le Lapin.* Note de M. **Maurice Bariéty** et Mlle **Denyse Kohler**, transmise par M. Léon Binet.

Il est généralement admis que l'œdème pulmonaire aigu des hypertendus est sous la dépendance de deux facteurs : l'augmentation de l'hémodynamique pulmonaire, et l'augmentation de la perméabilité des vaisseaux du poumon. Nous-mêmes avons reconnu l'existence de ces deux mécanismes dans l'œdème pulmonaire adrénalinique du Lapin, dont nous poursuivons l'étude expérimentale. Récemment encore, l'une de nous a montré qu'en injectant aux animaux, dans la veine marginale de l'oreille, une quantité

élevée (100 cm³) de solution de Ringer-Locke, on provoquait une augmentation de volume et une turgescence considérables du parenchyme pulmonaire, sans qu'apparaisse le moindre signe d'œdème aigu, donc sans que la perméabilité des capillaires ait été sensiblement modifiée; dans ces conditions, il suffisait d'une très petite quantité d'adrénaline, le sixième environ de la dose léthale, pour que se déclenche aussitôt un œdème pulmonaire aigu entraînant la mort en quelques minutes (1). D'autre part, Dale et Richards, et à leur suite plusieurs chercheurs, ayant montré que l'adrénaline injectée, ou libérée par les capsules surrénales, provoquait la libération d'histamine dans de nombreux tissus, dont le parenchyme pulmonaire, nous avons été amenés à envisager l'existence d'un processus histaminique, qui se grefferait sur l'hypertension adrénalinique, pour déterminer les accidents de l'œdème aigu (2). Cette conception trouve un appui solide dans les travaux de L. Binet et D. Bargeton (3) qui, étudiant les réactions vaso-motrices provoquées par divers agents chimiques sur le poumon isolé, perfusé, ventilé, ont montré que l'histamine déterminait une augmentation de la pression dans l'artère pulmonaire et une augmentation de la masse sanguine du poumon; dans un certain nombre de cas, le poumon prenait un aspect congestif et turgescent, en même temps que la spume apparaissait dans la canule trachéale; à doses suffisantes donc, l'histamine provoquait sur le poumon isolé un état analogue à l'œdème aigu. Nous apportons aujourd'hui des résultats expérimentaux qui montrent l'intervention possible de l'histamine dans l'œdème adrénalinique.

Nos recherches ont consisté essentiellement en ceci : nous avons d'abord précisé la dose de chlorhydrate d'adrénaline qui, injectée par voie endoveineuse à des lapins de la série utilisée déterminait régulièrement la mort en quelques minutes par œdème pulmonaire aigu (ici 300 μg/kg d'animal); nous avons injecté de la même façon à nos animaux d'expérience une quantité d'adrénaline notablement inférieure à cette dose mortelle, soit 50 ou 25 μg/kg, puis, 3 mn après, c'est-à-dire quand l'hypertension adrénalinique avait atteint son acmé, et que commençait à jouer la disparité fonctionnelle entre les deux ventricules, une quantité d'histamine variant de 100 à 500 μg/kg, dans le but de faire apparaître les accidents de l'œdème aigu. Dans un certain nombre de cas, nous avons opéré sur des animaux ayant reçu 100 cm³ de Ringer-Locke juste avant l'adrénaline. Les résultats de nos expériences, qui ont porté sur 47 jeunes lapins mâles, peuvent ainsi être résumés (les animaux ont été chaque fois autopsiés et l'œdème pulmonaire vérifié) :

---

(1) D. Kohler, *C. R. Soc. Biol.*, 14 mars 1953 (sous presse).
(2) M. Bariéty et D. Kohler, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 73.
(3) *Mém. Acad. Sc.*, 64, 1940, p. 1-30.

1. Expériences effectuées sans administration préalable de Ringer-Locke :

1° Pour 50 μg de chlorhydrate d'adrénaline par kilogramme :

a. 200, 300, 400 ou 500 μg/kg d'histamine provoquent un œdème pulmonaire aigu entraînant la mort en 3 ou 5 mn;

b. 100 μg d'histamine par kilogramme ne provoquent pas d'œdème.

2° Pour 25 μg/kg de chlorhydrate d'adrénaline par kilogramme :

100, 200, 300, 400 ou 500 μg/kg d'histamine ne déterminent en aucun cas l'apparition de l'œdème pulmonaire aigu.

2. Expériences effectuées après l'injection endoveineuse de Ringer-Locke :

1° Pour 50 μg de chlorhydrate d'adrénaline par kilogramme : 100, 200, 300, 400 ou 500 μg/kg d'histamine produisent l'apparition rapide d'un œdème pulmonaire aigu entraînant la mort en moins de 5 mn.

2° L'injection intraveineuse de 100 cm^3 de Ringer-Locke, suivie d'une injection d'histamine de 300 ou 400 μg/kg, ne provoque en aucun cas l'œdème pulmonaire aigu.

Nous avons fait quelques expériences en étendant de 3 à 4 mn l'intervalle de temps entre l'injection de l'adrénaline et celle de l'histamine; les résultats ont été les mêmes.

Conclusions. — L'administration intraveineuse d'histamine à des lapins qui ont préalablement reçu une dose de chlorhydrate d'adrénaline trop faible pour produire par elle-même l'œdème pulmonaire aigu déclenche immédiatement cet œdème. Cependant, si la dose d'adrénaline est par trop faible, le phénomène ne se produit pas. En appréciant l'intensité de l'œdème à l'autopsie, on voit que la quantité d'histamine injectée provoque la réaction œdémateuse si elle atteint 200 μg/kg; elle la majore jusqu'à 300 μg; au-dessus de cette dose, la réaction œdémateuse n'augmente plus. On peut considérer comme possible l'existence d'un facteur histaminique dans le déclenchement de l'œdème pulmonaire aigu par l'injection intraveineuse d'adrénaline.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1953

(*suite et fin*).

Henri Berr, par Suzanne Delorme, in *Osiris*. Vol. X, 1952. Bruges, Ex-officina « De Tempel », 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

La vie scientifique à l'époque de Fontenelle d'après les éloges des Savants, par Suzanne Delorme, in *Archéon*. Vol. XIX. Fasc. 2-3, 1937; Mém. dactylographié de 14 p., 27 cm.

Mykologische Mitteilungen, von Ernst Gäumann et Charles Terrier. Extrait de *Berichte der Schweizerischen Botanischen Gesellschaft*, 1952. Band 62. Bern, Buchdruckerei Buchler und C°, 1952; 1 fasc. 23 cm.

Über abwehrreaktionen bei Pflanzen, von Ernst Gäumann. Extrait de *Zentrablatt für Bakteriologie. Parasitenkude, Infectionskrankheiten und Hygiene*. I. Orig. 158, 1952; 1 fasc. 23,5 cm.

Untersuchungen über zwei Welketoxine, von Ernst Gäumann, Heinz Kern et Walter Sauthof, in *Phytopathologische Zeitschrift*. Band 18, Heft 4, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Über den Einfluss einiger Welketoxine und Antibiotica auf die osmotischen Eigenschaften pflanzicher Zellen, von Ernst Gäumann, Stephi Naef-Roth, P. Reusser, A. Ammann, in *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 19, Heft 2, 1952; 1 fasc. 25 cm.

Les voies de l'évolution chez les champignons. Contribution à une discussion, par Ernst Gäumann, in *Colloque international du Centre national de la recherche scientifique sur l'évolution et la phylogénie chez les végétaux*. Paris, mai 1952; 1 fasc. 25 cm.

Revue de mycologie. T. XVI. Fasc. 2, 1951. *Puccinia tombeana* n. sp., par Ernst Gäumann et Charles Terrier. *Une rouille nouvelle pour la flore française*, par Ernst Gäumann et Elias Landolt. Paris, Laboratoire de cryptogamie du Museum national d'histoire naturelle, 1952; 1 fasc. 24 cm.

Uber den Einfluss der Temperatur auf den Welke-Effekt beim toxigenen Welken, von Ernst Gäumann, in *Phytopathologische Zeitschrift*, Band 17, Heft 4, 1951; 1 fasc. 25 cm.

Antibiotica als spurenwirksame Stoffe, von L. Ettlinger, in *Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène*. Vol. XLII. Fasc. 3, 1951; 1 fasc. 21 cm.

Problèmes d'immunité chez les végétaux, par Ernst Gäumann in *Mémoires de l'Académie polonaise des sciences et des lettres*, n° 17, 1948. Cracovie, Académie polonaise des sciences et des lettres, 1948; 1 fasc. 24 cm.

Neuere Erfahrungen mit Welketoxinen, von Ernst Gäumann, in *Experientia*. Vol. VII, 1951. Basel, verlag Birkhäuser, 1951; 1 fasc. 30 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 8 AVRIL 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

TOPOLOGIE. — *L'ordination des ensembles.* Note de M. **Arnaud Denjoy**.

1. L'ensemble des fonctions d'une variable, laissant invariant l'ensemble des nombres rationnels, a la puissance du continu. Extensions. 2. Si à tout nombre X de la classe II des nombres ordinaux on attache un satellite x (X) inférieur à X, il existe au moins un nombre qui est le satellite d'une d'infinité indénombrable de nombres X.

I. *L'ensemble des fonctions $f(x)$ d'une variable x, continues, croissantes, rationnelles avec x, irrationnelles avec x, a la puissance du continu.*

Plus généralement, sur l'intervalle $u\,(0 < x < 1)$ soit donnée une famille dénombrable d'ensembles $E_k (k < \omega)$ *dénombrables* (E_k s'énumère en $a_{k,p}$, $1 \leqq p < \omega$) *partout denses, mélangés* (entre deux éléments quelconques de $E = \Sigma E_k$, chacun des E_k possède un point, donc une infinité de points).

L'ensemble des fonctions $f(x)$ continues, croissantes sur $\bar{u}$ et laissant invariant chacun des E_k a la puissance du continu.

Soient $y = f(x)$ et E'_k, $a'_{k,p}$ identiques à E_k, $a_{k,p}$, mais portés par l'intervalle $v(0 < y < 1)$. Quand x décrit E_k en croissant, y doit décrire E'_k en croissant. Posons (*E. T.*, Chapitre IV) ([1]).

$$n = f_1(k|j) = (k+j)(k+j-1)/2 + j \quad (1 \leqq k,\ 0 \leqq j,\ k+j \geqq 2).$$

(Si les E_k étaient en nombre fini p, on poserait $n = k + pj$, $0 \leqq j$).

Sur u, σ_n désignera l'ensemble de $2^n + 1$ points ainsi obtenus : σ_0 est le couple $0, 1$; $\sigma_n = \sigma_{n-1} + e_n$, e_n étant fait de 2^{n-1} points de E_k, intercalés entre les $2^{n-1} + 1$ points de σ_{n-1}. Si x est le point de e_n compris entre x' et x'' de σ_{n-1}, $a_{k,p} = x$ a le plus faible indice p dans l'intervalle (x', x'').

Donnons-nous une suite s de nombres $\theta_i (0 \leqq i < \omega)$ indifféremment égaux à 0 et à 1. A s nous faisons correspondre ainsi $f(x)$ sur E : $f(0) = 0$, $f(1) = 1$.

([1]) Je désigne par les initiales *E. T.* mon traité de l'*Énumération transfinie*.

Supposons $f(x)$ définie sur σ_{n-1} et soit x sur e_n. Sur v, entre les nombres $f(x')$ et $f(x'')$, soient $a'_{k,q}$, $a'_{k,r}(q<r)$ les deux points de E'_k de plus faibles indices q, r.

Si j est pair, nous faisons $f(x)=a'_{k,q}$.

Si $j=2m+1\,(m\geqq 0)$, $f(x)=a'_{k,q}$ si $\theta_m=0$, $f(x)=a'_{k,r}$ si $\theta_m=1$.

$f(x)$ remplit les conditions posées. A deux suites différentes s, s' correspondent deux fonctions différentes $f(x)$, $f'(x)$. Car si $\theta_i=\theta'_i$ pour $i\leqq m-1\,(m\geqq 0)$ et $\theta_m\neq\theta'_m$, $f(x)=f(x')$ sur σ_{h-1} si $h=f_1(1\,|\,2m+1)$ et $f(x)\neq f'(x)$ sur e_h.

L'ensemble des fonctions $f(x)$ a donc, comme l'ensemble des suites s la puissance du continu.

Il en est par exemple ainsi de l'ensemble des fonctions $f(x)$ *laissant invariants à la fois l'ensemble des points dyadiques et l'ensemble des points rationnels non dyadiques.*

Énumérons en $a_n(1\leqq n<\omega)$ les éléments de E. La fonction $y=f(x)$ fait venir à la place de a_n un nombre a_p. Si $p=m_n$, la suite d'indices $m_n(1\leqq n<\omega)$ est une permutation *élémentaire* (*E. T.*, Livre I) P_e de la suite normale (N) des entiers positifs. L'ordination $\mathfrak{O}$ des n conforme à celle des a_n croissants est une permutation P de (N). *A priori* $P(P_e)$ donne quel que soit P_e une ordination $\mathfrak{O}'$ des entiers positifs *du même type que* ($\mathfrak{O}$). Mais P_e définie par $f(x)$ donne $\mathfrak{O}'$ *identique à* $\mathfrak{O}$; $m_n\prec m_q$ selon P_e est concomitant à $n\prec q$ selon P, quels que soient n et q. Cette dernière condition exigerait $m_n=n$ si P était une bonne ordination. Si les a_n étaient les entiers réels croissants, P_e devrait simplement réaliser le changement de a_n en a_n+k, k entier réel indépendant de n.

II. Désignons par O_2 la suite croissante des nombres ordinaux des classes I et II, par Ω le premier nombre de la classe III.

Soit $x=x(X)$ un *satellite* du nombre X de O_2, à savoir un nombre quelconque attaché à X, mais *inférieur à* X.

Théorème. — *Il est impossible que le satellite $x(X)$ d'un nombre X tende vers Ω en même temps que X. Quelle que soit la loi définissant le satellite, il y aura toujours au moins un nombre a qui sera le satellite d'une infinité* INDÉNOMBRABLE *d'ordinaux* X.

Notons que si, X décrivant uniquement la suite des nombres de première espèce $\alpha+1$ de O_2, un même nombre x est le satellite d'un seul nombre $\alpha+1$ au plus, nécessairement $x(\alpha+1)=\alpha$, quel que soit α.

La propriété est vraie pour $\alpha=1$. Si elle n'était pas générale, elle serait mise en défaut par un premier nombre β. Donc, $x(\beta+1)=\theta<\beta$. Mais alors $x(\theta+1)=\theta$ et θ est le satellite de deux nombres inégaux $\theta+1$ et $\beta+1$, contrairement à notre hypothèse.

Si le théorème énoncé est inexact, il existe une définition du satellite $x(X)$ telle qu'un même nombre x est le satellite d'au plus un ensemble dénombrable $e(x)$ de nombres X. Les satellites x distincts sont donc en infinité indénombrable, comme les X. Nous les rangeons par grandeurs croissantes $x_1, <x_2<\ldots<x_\alpha<\ldots$ $(1\leqq\alpha<\Omega)$. Désignons par X'_α le dernier élément, s'il existe, de $e(x_\alpha)$; et sinon, le plus petit nombre supérieur à $e(x_\alpha)$.

Un satellite x_α sera dit *progressif* si l'inégalité $\beta < \alpha$, donc $x_\beta < x_\alpha$, entraîne $X'_\beta < X'_\alpha$. Si x_α est non progressif et si, avec $x_\beta < x_\alpha$, se trouve $X'_\beta \geqq X'_\alpha$, ou bien x_β est progressif, ou bien x_γ existe $< x_\beta$, avec $X'_\gamma \geqq X'_\beta$. Ainsi de suite; $\alpha, \beta, \gamma \ldots$ décroissent. On s'arrête à un satellite progressif. Nous montrons en même temps que, quel que soit X, il existe un satellite progressif $x_\alpha \leqq x(X)$, et pour lequel $X'_\alpha \geqq X$. Il suit de là que les satellites progressifs forment une suite indénombrable. Car, soit η un ensemble dénombrable d'entre eux. Les X' correspondants sont surpassés par un nombre U de la classe II. Il existe un satellite progressif $x_\theta \leqq x(U)$, avec $X'_\theta \geqq U$; x_θ surpasse η, sinon η contiendrait au moins un satellite non progressif. Énumérons en $y_1 < y_2 < \ldots < y_\beta < \ldots$ $(1 \leqq \beta < \Omega)$ les satellites x_α progressifs, et soit $Z_\beta = Z(y_\beta)$ le nombre X'_α si $y_\beta = x_\alpha$. Pour $\beta < \gamma$, $Z_\gamma > Z_\beta$. Car avec $Z_\gamma \leqq Z_\beta$ et $y_\beta < y_\gamma$, y_γ ne serait pas progressif.

Considérons une suite croissante $\lambda_n (1 \leqq n < \omega)$ ainsi définie : $\lambda_1 = y_\beta$ (β quelconque), $\lambda_2 = Z(\lambda_1) = Z_\beta$; généralement λ_{2m-1} est un $y_\gamma > \lambda_{2m-2}$ et $\lambda_{2m} = Z(\lambda_{2m-1})$. Les λ_n tendent vers un nombre X; $x(X) < X$ est surpassé par un $\lambda_{2m-1} = y_\delta$ et $\lambda_{2m} = Z_\delta$; donc $x(X) < y_\delta < Z_\delta < X$; y_δ n'est pas progressif. Nous aboutissons à une contradiction. Le théorème est donc vrai.

Nous disons qu'une suite Σ de nombres $\varphi(\gamma)$ de $O_2 (1 \leqq \gamma < \Omega)$ est *régulière* (*Énumération transfinie*, p. 445) si elle est croissante et si, pour tout γ de seconde espèce, $\varphi(\gamma) = \lim_{\gamma' < \gamma} \varphi(\gamma')$.

Soit v l'ensemble des satellites a tels que $e(a)$ soit indénombrable et $V = \Sigma e(a)$. Je dis que V *contient une suite régulière*.

Soit v' l'ensemble des satellites x étrangers à v; $e(x)$ est dénombrable si x est dans v'; $V' = \Sigma e(x)\ (x \in v')$ est $O_2 - V$. La propriété serait évidente si v' (et par suite V') était dénombrable. Appelons *semi-progressif* un satellite x_α de v' tel que, pour aucun x_β de v' antérieur $(\beta < \alpha)$, $X'_\beta \geqq X'_\alpha$. Ces satellites x_α forment une suite y'_β croissante avec β et de type τ_Ω. Si $y'_\beta = x_\alpha$, posons $Z'_\beta = X'_\alpha$.

Les nombres X limites d'une suite λ_n croissante, alternativement composée de satellites y'_β et du Z'_β corrélatif, forment une suite régulière incluse dans V.

v pourrait être constitué d'un seul nombre. Par exemple, soit V identique à la suite $\omega^\alpha (2 \leqq \alpha < \Omega)$ et $x(X) = \omega$ si $X = \omega^\alpha$. A chaque X de seconde espèce vérifiant $\omega^\alpha < X < \omega^{\alpha+1}$, nous pouvons donner un satellite propre $\omega^\alpha + n - 1 (1 \leqq n < \omega)$.

A tout X de seconde espèce, attachons une suite simplement croissante de satellites successifs $x_n(X)$. Il y aura un ensemble v_n de nombres a^n tels que $a^n = x_n(X)$ pour une infinité indénombrable de X formant un ensemble $e_n(a^n)$. Soit $V_n = \Sigma e_n(a^n)$. La partie de V_n correspondant à $a^n < \lambda$ sera incluse, sauf au plus un ensemble dénombrable, dans V_p pour tout $p < n$ et tout $\lambda < \Omega$; V_n contenant une suite régulière, V_ω commun aux V_n existe, indénombrable. Si $X \in V_\omega$, tout satellite $x_n(X)$ sera commun à une infinité indénombrable de nombres $X \in V_\omega$.

On voit combien décevante, insaisissable, paradoxale, est la nature de la classe II des nombres ordinaux.

MÉDECINE. — *Thiamine et ses constituants pyrimidique et thiazolique devant l'indice chronologique vestibulaire.* Note (*) de MM. **Georges Mouriquand, Raymond Charonnat, Paul Lechat,** Mme **Violette Edel,** M. **Jean Chareton,** et Mlle **Renée Chighizola.**

La chronaxie (neuromusculaire) telle que l'a découverte L. Lapicque et son dérivé l'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire de G. Bourguignon (C. V.) apparaissent comme des méthodes qui, non seulement permettent de préciser l'état du fonctionnement du système nerveux périphérique ou central (normal ou pathologique), mais aussi de pénétrer dans la préséméiologie de certaines dystrophies, en particulier celles relevant, soit des avitaminoses (principalement du groupe B), soit de diverses actions médicamenteuses ou toxiques ([1]).

La recherche de la C. V. peut également servir à l'étude des réactions nerveuses dans certaines hypervitaminoses, en particulier dans l'hypervitaminose B1 (ou thiaminique) et les états de choc qu'elle détermine.

Nous avons étudié avec divers auteurs cette action de choc avec de fortes doses de thiamine et rappelé cliniquement et expérimentalement les éléments de ce choc ([2]).

Notre contribution a été particulièrement d'ordre expérimental.

Nous avons montré que l'injection intraveineuse rapide (5 s environ) au pigeon, d'une forte dose de thiamine (100 mg pH 4, concentration de 50 mg/cm^3) entraînait une mort immédiate. La dose de 50 mg donnait un choc grave qui pouvait être mortel, la dose de 25 mg un choc léger (même durée d'injection).

L'injection intramusculaire de 100 mg, détermine dans la grande majorité des cas un choc sévère, suivi de coma plus ou moins profond, avec insensibilité, perte de réflexe cornéen, etc., d'une durée de 1 à 3 h 30 m avec retour au bout de ce temps, à l'activité motrice normale.

Le choc thiaminique grave, parfois mortel, par injection intraveineuse a été provoqué chez d'autres animaux en particulier le lapin, par MM. R. Charonnat, P. Lechat et J. Chareton ([3]).

(*) Séance du 30 mars 1953.

([1]) G. Mouriquand et J. Coisnard, *Presse Médicale*, n° 12, 1946, p. 173.

([2]) G. Mouriquand, Mme V. Edel et Mlle Chighizola, *Semaine des Hôpitaux*, n° 44, 1951, p. 1901.

([3]) *Académie de Pharmacie*, séance du 5 novembre 1952, Mémoire sous presse aux *Annales Pharmaceutiques françaises*, 1953.

Ces auteurs rappelant que la molécule de thiamine est constituée par une fraction pyrimidique unie a une fraction thiazolique, ont cherché à préciser le rôle de chacune d'elles dans la provocation du choc thiaminique chez le Lapin (injection intraveineuse).

Ils ont montré que seule la fraction pyrimidique était « choquante » et non la fraction thiazolique. Nous avons confirmé le fait chez le Pigeon par l'injection intramusculaire de l'une et l'autre fraction.

Mais nos recherches antérieures ([4]) nous avaient permis d'établir les faits suivants en ce qui concerne l'action du choc thiaminique sur la chronaxie vestibulaire. L'injection de fortes doses de thiamine (concentration 100 mg pour 2 cm³, pH 4), abaisse dès les premières minutes, la C. V. qui tombe rapidement à 1 ou à 0 σ (normale 12 à 15 σ), cet abaissement extrême persiste pendant la période de choc, mais dès le rétablissement moteur de l'animal la C. V. s'élève en flèche au-dessus de la normale (jusqu'à 22-25 σ et au delà).

Si la thiamine est donnée par voie orale la montée chronaxique est immédiate, non suivie de choc.

D'accord avec MM. Charonnat, Lechat et Chareton, nous avons cherché à nous rendre compte de l'action sur la C. V. de chacune des parties pyrimidique et thiazolique dont l'union engendre la thiamine.

Nous avons constaté qu'avec la fraction pyrimidique [chlorhydrate de méthyl-2, amino-4 chlorométhyl-5 pyrimidine (chaque ampoule en contient 56 mg pH 6,5)] on obtenait chez le Pigeon (injection intramusculaire) le même effondrement chronaxique qu'avec la thiamine, avec chute à 1 ou 0 σ, pendant la période de choc, puis remontée rapide de la C. V. à partir de cette période.

Par voie orale nous avons obtenu une élévation rapide de la C. V. (sans choc) exactement comparable à celle due à la thiamine introduite par cette voie.

Avec la fraction thiazolique (méthyl-4, hydroxyéthyl-5 thiazol, chaque ampoule en contient 40 mg pH 6,5), non choquante cliniquement, nous avons également constaté pendant la première heure qui suit l'injection un abaissement rapide et profond de la C. V. sans élévation consécutive et avec retour à la normale au bout de 24 h.

Mais pour écarter l'action abaissante de l'injection sur la C. V. (abaissement observé dans l'injection de nombreuses substances, même apparemment non choquantes), nous avons donné la fraction thiazolique par voie orale. Dans ces conditions nous avons observé une action d'abaissement rapide et profond sur la C. V. sans choc moteur.

Ainsi donc pour ne considérer que leur action sur la C. V., la fraction

([4]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1192.

pyrimidique fortement élévatrice, s'oppose nettement à la fraction thiazolique, fortement abaissante.

Mais l'action « élévatrice » de la fraction pyrimidique domine l'action « abaissante » de la fraction thiazolique, puisque la molécule de thiamine est fortement « élévatrice ».

D'ailleurs si l'on unit à parties égales fraction pyrimidique et fraction thiazolique (1 cm³ de chaque solution à pH 6,5) on obtient une élévation de la C. V.

Certains d'entre nous ([5]) ont récemment montré, que des substances de composition très proche, telles que l'acide nicotinique et l'acide isonicotinique s'opposent du point de vue de leur action sur la C. V. à l'amide nicotinique et à l'hydrazide de l'acide isonicotinique, les deux premières étant « neutres », les deux secondes « abaissantes ».

Mais dans l'exemple que nous apportons ici, le fait frappant est que deux fractions dans l'intérieur d'une même molécule (la thiamine) opposent leur action sur la C. V. (fraction pyrimidique élévatrice, fraction thiazolique abaissante).

M. **Léon Moret** adresse en hommage à l'Académie trois fascicules : 1° *Les « maladies des pierres » et leurs remèdes;* 2° *Un phénomène physique important : les courants de convection, leur rôle en géologie;* 3° *Un géologue dauphinois préromantique, Déodat-Dolomieu* (1750-1801).

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

1° de ce que la séance solennelle destinée à commémorer le centième anniversaire de la naissance de **Henri Moissan** aura lieu à la Maison de la Chimie, le 20 mai 1953;

2° de la réunion à Madrid, du 15 au 21 avril 1953, d'un **Colloque d'Optique physiologique**.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Universidad de La Habana. *Del Consejo Universitario a la Opinion publica.*

Il signale également un Ouvrage polycopié :

Office de la Recherche scientifique d'Outre-mer. *Appareils français pour l'épandage d'insecticides sanitaires*, par Jean-Louis Houpeau et Jean Lhoste.

([5]) G. Mouriquand, V. Edel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 172.

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés des équivalences réversibles généralisées dans un demi-groupe* D. Note (*) de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Extension au cas d'un complexe quelconque de quelques propriétés des équivalences réversibles généralisées établies par M. Paul Dubreil ([1]) pour le cas d'un sous-groupoïde.

1. Un complexe K du demi-groupe D est *intègre à gauche*, si la relation $kx \in K^2$, avec $k \in K$, entraîne $x \in K$. Un sous-groupoïde S unitaire à gauche est intègre à gauche, et inversement. Soient Σ_H l'équivalence réversible généralisée à droite associée à un complexe quelconque H de D, et T la saturation de H par Σ_H. Si nous posons $V = \bigcup_{h \in H} (H^2 : h)_d$, on a

$$H \subseteq V \subseteq T$$

Pour que $H = T$, *il faut et il suffit que* H *soit intègre à gauche*. Si K est un complexe intègre à gauche contenant H, on à $T \subseteq K$. Si H^2 est un complexe fort, on a

$$HV = H^2 \quad \text{et} \quad V = T$$

Si H est un complexe *intègre à gauche*, on a

$$\Sigma_H \subseteq R_H$$

où R_H est l'équivalence principale à droite associée à H.

Soit F l'ensemble des éléments f de D tels que l'on ait $fH \subseteq H$. Si $F \neq o$, F est un *sous-groupoïde saturé* par R_H. Si $F_1 = H \cap F \neq o$, F_1 est également un *sous-groupoïde*. Si H est fort, F est une *classe* mod. R_H. Pour que le complexe fort H soit un sous-groupoïde, il faut et il suffit qu'il soit parfait à droite et que $H \cap F \neq o$. Si H est fort et équirésiduel, on a

$$fa \equiv a \quad (R_H)$$

pour tout $f \in F$ et tout $a \in D$, et

$$\Sigma_F \subseteq R_H$$

Si de plus H est symétrique, la classe F est élément neutre à gauche dans le demi-groupe-quotient D/R_H.

2. Soit maintenant H un complexe tel que l'ensemble $L = \bigcup_{h \in H} (H : h)_d$ ne soit pas vide. On a pour tout $l \in L$ et tout $a \in D$

$$la \equiv a \quad (\Sigma_H).$$

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52; *Rendiconti di Mathematica*, 1951, p. 183-200.

Soient $N \subseteq L$, et M et P les saturations respectives de N et L par Σ_H. On a

$$pa \equiv a \quad (\Sigma_H)$$

pour tout $p \in P$ et tout $a \in D$. Le complexe M est un *sous-groupoïdè unitaire à gauche.* En particulier, toute classe $\bmod \Sigma_H$ contenue dans P est un sous-groupoïde unitaire à gauche. L'équivalence Σ_H est *régulière dans* P et l'ensemble-quotient P/Σ_H est un demi-groupe homomorphe à P, dans lequel tout élément est *neutre à gauche.*

Si T est la saturation de H par Σ_H, on a

$$T = \bigcup_{p \in P} (T:p)_d, \qquad P \subseteq \bigcup_{t \in T} (T:t)_g$$

et le complexe $\bigcup_{t \in T} (T:t)_g$ est saturé par Σ_H.

Supposons ensuite que le complexe H soit tel qu'il existe $b \in D$ vérifiant $bH \subseteq L$. Soit B l'ensemble des éléments b ayant la propriété ci-dessus. Posons $BH = L_1 \subseteq L$. L'équivalence Σ_H est la *plus fine des équivalences* R telles que

$$ra \equiv a \quad (R)$$

pour tout $r \in L_1$, et tout $a \in D$.

3. Le complexe H de D est *réversé à droite* pour le complexe K, si l'on a :

1° $KH \subseteq H$;

2° Pour tout couple d'éléments $h_1 \in H$, $h_2 \in H$, il existe un couple d'éléments $k_1 \in K$, $k_2 \in K$ tels que l'on ait

$$k_1 h_1 = k_2 h_2.$$

Alors la *relation de réversibilité à droite* associée à H est *transitive* et coïncide donc avec l'équivalence Σ_H.

Si les complexes A, B, F, G, vérifient les relations

$$FA \subseteq A, \qquad GB \subseteq B, \qquad GA \subseteq AG,$$

on a

$$FGAB \subseteq AB.$$

Si A et G sont échangeables à droite (c'est-à-dire si, pour tout couple constitué par un élément a de A et un élément g de G, il existe $a' \in A$ et $g' \in G$, tel que l'on ait $g'a = a'g$), et si A est réversé à droite pour F et B réversé à droite pour G, le complexe AB est *réversé à droite* pour FG. Si S est un sous-groupoïde de D, réversible à droite, tout complexe Sa, avec $a \in D$, est réversé à droite pour S.

Si H est réversé à droite pour K et s'il existe $h \in H$ tel que l'on ait $hK \subseteq H$, le complexe H est *réversible à droite,* donc contenu dans une classe X $\bmod \Sigma_H$. Cette classe est réversible à droite, ainsi que tout complexe compris entre H

et X. On a les relations

$$\bigcup_{k \in K} (H : k)_d \subseteq X = \bigcup_{h \in H} (H^2 : h)_d, \qquad XK \subseteq X.$$

Si de plus $K \subseteq H$, X est un *sous-groupoïde* et l'on a

$$\bigcup_{k \in K} (H : k)_d = X.$$

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un problème d'approximation non homogène.* Note de M. **Roger Descombes**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note précise le théorème de Minkowski sur le minimum du produit de deux formes linéaires non homogènes, dans un cas du problème de Tchebycheff, en indiquant en fonction de ρ le maximum, lorsque l'irrationnel ξ varie, de la limite inférieure de $|q(q\xi - p - \rho)|$, où ρ est un rationnel donné quelconque.

Soient $\rho = t/s$ une fraction irréductible ($s > 0$) et ξ un nombre réel irrationnel donnés. On a évidemment

$$s^2 \varliminf_{p,q} |q(q\xi - p - \rho)| = \varliminf_{u', v'} |v'(v'\xi - u')|,$$

où p et q sont des entiers quelconques ($q \neq 0$), et u' et v' des entiers quelconques ($v' \neq 0$) respectivement congrus à t et zéro modulo s. Plus généralement, on a

$$s^2 \varliminf_{p,q} |q(q\xi' - p - \rho)| = \varliminf_{u,v} |v(v\xi - u)|,$$

où u et v sont des entiers quelconques ($v \neq 0$) congrus respectivement à deux entiers donnés a et b modulo s (s, a, b premiers entre eux dans leur ensemble) et où ξ' correspond à ξ dans la transformation modulaire $\xi' = (A\xi + B)/(C\xi + D)$ (A, B, C, D, entiers) choisie de telle façon que

$$t \equiv Aa + Bb, \qquad 0 \equiv Ca + Db \qquad (\text{mod } s),$$

ce qui est possible dès que s, a, b sont premiers dans leur ensemble. Posant alors $G(\xi; \rho) = \varliminf |q(q\xi - p - \rho)|$ et $H(\xi; s, a, b) = \varliminf |v(v\xi - u)|$, on voit que lorsque t, a et b varient, s restant fixe avec $(t, s) = 1$ et $(a, b, s) = 1$, les deux fonctions de ξ précédentes conservent les mêmes ensembles de valeurs, celui de $G(\xi; \rho)$ étant déduit de celui de $H(\xi; s, a, b)$ par l'homothétie de centre O de rapport $1/s^2$. En particulier, leurs bornes supérieures, qu'on peut donc noter $G(s)$ et $H(s)$, sont liées par $s^2 G(s) = H(s)$.

Le cas $s = 1$ n'est évidemment pas différent du problème classique de l'approximation d'un irrationnel par des rationnels quelconques. Le cas

$s=2$, abordé selon les auteurs ([1]) en montrant séparément $G(2)=1/4$ ou $H(2)=1$ est également connu. Enfin, le théorème de Minkowski déjà cité assure que $G(s)\leqq(1/4)$ pour tout $s\geqq 2$.

Nous avons obtenu les valeurs de $H(s)$ pour tout s à l'aide d'une méthode développée en collaboration avec M. G. Poitou ([2]). Elle a été appliquée dans les Notes qui viennent d'être citées, surtout au problème plus restrictif et plus compliqué où l'on impose un signe déterminé à v par exemple. Dans le cas présent, elle associe à chaque couple de réduites consécutives p_{n-2}/q_{n-2}, p_{n-1}/q_{n-1} du développement $(a_0, a_1, \ldots, a_n, \ldots)$ de ξ en fraction continue deux ou quatre fractions u/v privilégiées définies par $u=\alpha p_{n-2}+\beta p_{n-1}$, $v=\alpha q_{n-2}+\beta q_{n-1}$, où α et β prennent les deux ou quatre couples de valeurs définis par $u\equiv a$, $v\equiv b \pmod s$, $|\alpha|<s$, $|\beta|<s$. On peut se restreindre à la considération de ces fractions privilégiées pour le calcul de $H(\xi; s, a, b)$.

Désignant par α_n et β_n les valeurs positives ou nulles de α et β dans les expressions précédentes, on remarquera que $\beta_{n+1}=\alpha_n$ et qu'on peut donc caractériser les nombres ξ à l'égard de la valeur de $H(\xi; s, a, b)$ par la donnée de la suite des a_n et des α_n à partir d'un certain rang.

D'ailleurs, pour le problème qui nous occupe, le sous-groupe du groupe modulaire de transformations $\xi'=(A\xi+B)/(C\xi+D)$ défini par les conditions de congruence modulo s : $b(A-1)\equiv aC$, $a(D-1)\equiv bB$ joue un rôle analogue ([3]) à celui du groupe modulaire lui-même dans le problème classique de l'approximation des irrationnels par des rationnels quelconques. On peut qualifier d'équivalents deux nombres ξ et ξ' qui se correspondent par une transformation du sous-groupe : ils donnent la même valeur à $H(\xi; s, a, b)$ et ont, à partir d'un certain rang, les mêmes quotients incomplets a_n associés aux mêmes α_n.

Valeurs de $H(s)$. — *Pour s pair,* $H(s)$ n'est pas isolée dans l'ensemble des $H(\xi; s, a, b)$. On a $H(2)=1$ et $H(s)=s(s-2)/4$ pour s pair $\geqq 4$. Des nombres ξ « critiques » correspondants [pour lesquels $H(\xi; s, a, b)=H(s)$] sont caractérisés à partir d'un certain rang par les développements

$$\left.\begin{matrix} a_n & \ldots & 2 & r_k & 2 & r_{k+1} & \ldots \\ \alpha_n & \ldots & 0 & 1 & 0 & 1 & \ldots \end{matrix}\right\} \text{ pour } s=2$$

$$\left.\begin{matrix} a_n & \ldots & r_k s & r_{k+1} s & r_{k+2} s & r_{k+3} s & \ldots \\ \alpha_n & \ldots & \frac{1}{2}s & \frac{1}{2}s-1 & \frac{1}{2}s & \frac{1}{2}s-1 & \ldots \end{matrix}\right\} \text{ pour } s\geqq 4$$

r_k tendant vers l'infini avec l'entier naturel k.

([1]) GRACE, *Proc. London Math. Soc.*, 17, 1918, p. 316; W. T. SCOTT, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 46, n° 2, 1940, p. 124; KUIPERS et MEULENBELD, *Acta Math.*, 87, 1952, p. 1.

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 581 et 1522.

([3]) *Cf.* W. T. SCOTT, *loc. cit.*, pour le cas $s=2$.

Pour s impair, $H(s)$ est isolée et atteinte seulement pour certains nombres quadratiques critiques ξ.

Dans ce cas, pour $s \geqq 13$, $H(s) = (s^2 - 2s - 1)/4\sqrt{1 - 2/s}$, dont une expression asymptotique est $[s^2 - s - 3/2 + O(1/s)]/4$. Les ξ critiques ont pour période de développement

a_n	1	$2s-4$	1	$2s-4$
α_n	1	$\frac{1}{2}(s-1)$	$s-1$	$\frac{1}{2}(s+1)$

Une expression asymptotique de la valeur qui précède immédiatement $H(s)$ dans l'ensemble des $H(\xi; s, a, b)$ est obtenue en remplaçant dans celle de $H(s)$ le terme fini $-3/2$ par -2.

Pour $s = 7$, 9 *ou* 11, les ξ critiques ont pour période de développement

a_n	1	$2s-4$	1	$3s-4$
α_n	1	$\frac{1}{2}(s-1)$	$s-1$	$\frac{1}{2}(s+1)$

et on a

$$H(7) = 83\sqrt{7}/2\sqrt{114}, \qquad H(9) = 294/5\sqrt{11}, \qquad H(11) = 305\sqrt{55}/4\sqrt{434},$$

d'où

$$G(7) = 0{,}2098\ldots, \qquad G(9) = 0{,}2188\ldots, \qquad G(11) = 0{,}2243\ldots$$

Enfin

$$H(5) = 215/2\sqrt{517} \quad \text{et} \quad H(3) = 3/\sqrt{5}$$

d'où

$$G(5) = 0{,}1891\ldots \quad \text{et} \quad G(3) = 0{,}1490\ldots$$

Les ξ critiques correspondants ont pour période de développement

a_n	1	6	1	21	a_n	1	5	1	5
α_n	1	2	4	3	α_n	1	1	2	2
pour $s = 5$,					pour $s = 3$.				

Une prochaine publication précisera l'ensemble des $H(\xi; 3, a, b)$ au voisinage de $H(3)$ et éclaircira le rapport entre ce résultat et le théorème indiqué à la fin de la seconde des deux Notes citées plus haut.

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Conjugaison et fibration dans les algèbres normales.*

Note de M. **Roger Pernet**, présentée par M. René Garnier.

Structure des variétés d'idéaux $(\mathbf{z} - a)$, ou $(\mathbf{z} + \mathbf{u})$. Algèbres nilsatellites R^* telles que $R^{*3} = 0$. Cas général.

Théorème. — *La variété* $\mathfrak{S} \subset E_\Delta$ *d'idéal* $(\mathbf{z} - a)$, *où* $a(\neq 0) \in k$, *peut être considérée comme projection sur* E_Δ *d'une variété* $\Sigma \subset \mathfrak{V}$ *réunion de* 2^μ *parties*

disjointes dont chacune est canoniquement isomorphe au produit direct de Γ, *de* n_ν *quadriques à trois dimensions et d'un* Δ-*module matriciel de l'anneau* A, *dont la dimension dépend de* ν [*voir* Note précédente ([1])] *et de la présence éventuelle de racines de l'unité dans le corps* K. (*On défalque en réalité deux points de chaque quadrique et* n_ν *désigne le nombre des éléments de* ν).

A. Par introduction d'une topologie sur E_Δ en utilisant un anneau de Zariski d'une variété arithmétiquement normale et la trace sur cet anneau de l'idéal de $\mathcal{S}$, $\mathcal{V}$ et Σ acquièrent des structures d'espaces fibrés principaux triviaux.

A la faveur de la théorie précédente, on ramène toute variété dont le « modèle » prébrauérien a un idéal du type $\mathbf{z}+\mathbf{u}$ ($z\in A$, $u\in A'\simeq A$) à une variété d'idéal principal associé $\prod_{1}^{\mu}(t_m\bar{t}_m+\tau_m\bar{\tau}_m)$ ($\bar{t}_m$ et $\bar{\tau}_m$ désignent des quaternions conjugués de t_m et τ_m).

Par spécialisation des composantes t_m et τ_m à l'exception de deux d'entre elles, t_{m0} et τ_{m0}, on obtient l'idéal d'une hyperquadrique d'un espace abstrait à sept dimensions dont l'étude sera fondamentale pour les variétés étudiées.

B. *Cas des algèbres nilpotentes.* — Si h est l'indice de nilpotence de l'élément général de l'algèbre nilpotente R : $z^h=0$.

La fonction R-conjuguée de z est $\bar{z}=z^{h-1}$. D'où $z\bar{z}=\bar{z}z=0$ (la R-norme est donc nulle). On définit encore une variété $\mathcal{V}\subset\mathcal{E}\simeq E_\Delta\otimes E'_\Delta$, où E_Δ et E'_Δ sont des espaces associés à deux algèbres isomorphes R et R', telle que

$$z\bar{z}'+\bar{z}z'=0 \qquad \text{(le centre de R est vide).}$$

Mais ici $\mathcal{V}$ a pour projection sur E_Δ une variété dont l'idéal principal est un résultant $U(\xi)$, i.e. : $\mathcal{V}$ est associée à un idéal $\mathcal{J}$ sur k tel que $U(\xi)\in\mathcal{J}$.

L'ensemble des éléments $t=zz'$ ou $z\otimes z'\in\mathcal{V}$ forme une sous-algèbre R* de rang fini dont les éléments de base vérifient

$$\varphi_i\square\varphi_i=\varphi_i\square\varphi_j+\varphi_j\square\varphi_i=0,$$

équations de structure d'une algèbre grassmannienne de formes multilinéaires alternées.

THÉORÈME. — *Dans les algèbres nilpotentes, il existe des sous-algèbres dites* nilsatellites *dont le corps initial est une extension du corps initial de départ.*

THÉORÈME. — *Pour une nilsatellite* R^* *on a* $R^{*3}=0$.

Structure de $\mathcal{V}$. — En étudiant la nature de l'application $\mathcal{L}$ de $\mathcal{V}\subset\mathcal{E}$ sur $W\subset E_\Delta$, variété linéaire des points d'affixes dans R*, on trouve que $\mathcal{V}$ (resp. $\mathcal{E}$) est une réunion finie de variétés fibrées triviales, si l'on convient de dire que deux variétés fibres sont algébriquement isomorphes quand leurs anneaux de Zariski le sont, sans rien préjuger d'une topologie éventuelle.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1325.

Les bases sont dans W (resp. E_Δ).

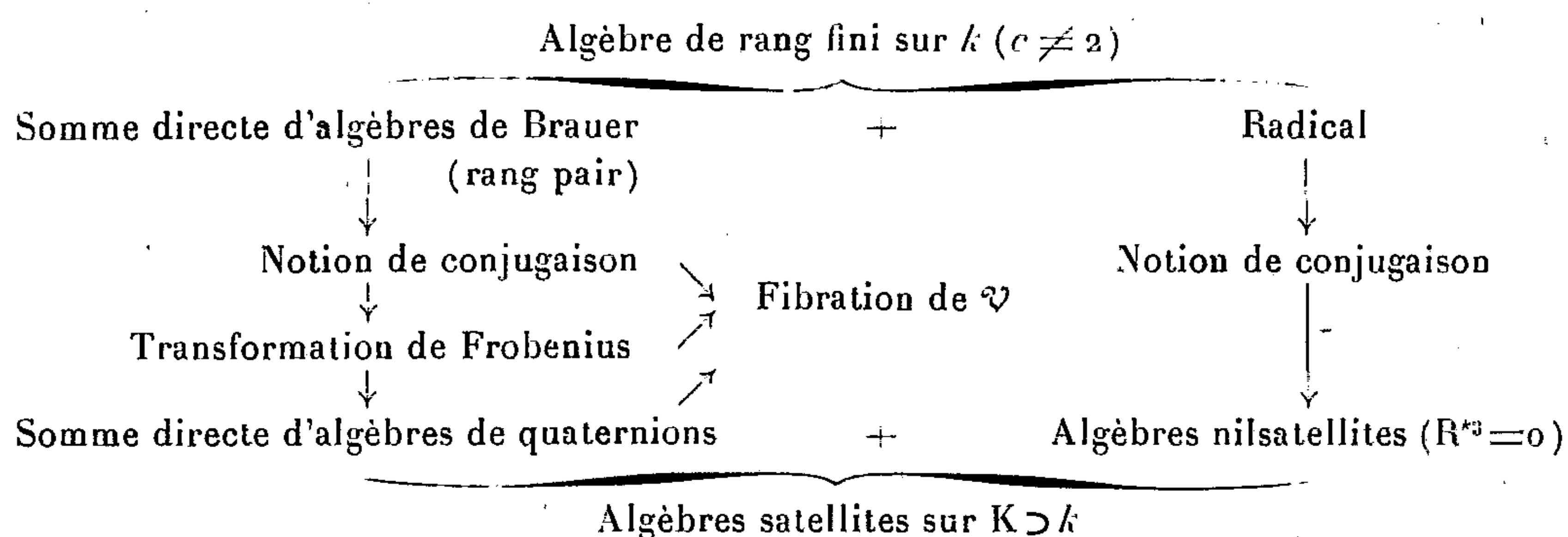
C. *Algèbre quelconque.* — D'après un théorème de Wedderburn :

$$A \simeq A/R + R \quad \text{et si} \quad z = z_1 + z_2, \quad \text{où} \quad z_1 \in A/R \quad \text{et} \quad z_2 \in R,$$

on définit la fonction A-conjuguée $\bar{z} = \bar{z}_1 + \bar{z}_2$, la A-norme étant alors $\mathbf{z} = \mathbf{z}_1$.

THÉORÈME. — *Les algèbres satellites d'une algèbre quelconque associative et de rang fini sur un corps commutatif k de caractéristique $\neq 2$ sont des sommes directes d'algèbres de quaternions généralisés et d'algèbres nilsatellites après extension convenable du corps initial.*

En définitive, on a le schéma suivant :



HYDRAULIQUE. — *Conditions de stabilité des oscillations dans deux chambres d'équilibre placées sur les systèmes d'amenée et de fuite d'une usine.* Note de MM. **Léopold Escande** et **Roger Huron**, transmise par M. Charles Camichel.

Conditions de stabilité des oscillations dans les chambres d'équilibre situées respectivement à l'aval du canal d'amenée et en tête du canal de fuite en charge d'une usine hydroélectrique.

Dans une Note précédente [1] nous avons établi les équations différentielles des oscillations (5).

Posons

$$X_1(p) = \int_0^{+\infty} e^{-pt} x_1(t)\, dt,$$

$$X_2(p) = \int_0^{+\infty} e^{-pt} x_2(t)\, dt.$$

Les fonctions X_1 et X_2 sont les transformées de Laplace des fonctions inconnues $x_1(t)$ et $x_2(t)$. D'après les formules classiques du calcul opérationnel,

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1329.

l'image du système (5) est

$$(7)\quad \begin{cases} X_1(p^2+a_1p+b_1)-X_2(A_1p+B_1)=p\,x_1(0)+x'_1(0)-a_1x_1(0)-A_1x_2(0), \\ X_2(p^2+a_2p+b_2)-X_1(A_2p+B_2)=p\,x_2(0)+x'_2(0)-a_2x_2(0)-A_2x_1(0). \end{cases}$$

On sait que l'étude de la stabilité repose alors sur l'étude des racines de l'équation

$$(8)\qquad \Delta(p)=\begin{vmatrix} p^2+a_1p+b_1 & -(A_1p+B_1) \\ -(A_2p+B_2) & p^2+a_2p+b_2 \end{vmatrix}=0,$$

racines qui doivent avoir leurs parties réelles toutes négatives.

En développant le déterminant de (8) on obtient l'équation du quatrième degré

$$(9)\qquad p^4+\alpha_1p^3+\alpha_2p^2+\alpha_3p+\alpha_4=0$$

avec

$$(10)\quad \begin{cases} \alpha_1=-2\pi\left[\frac{1}{T_1}\left(\frac{1}{h_{10}}-2p_{10}\right)+\frac{1}{T_2}\left(\frac{1}{h_{20}}-2p_{20}\right)\right], \\ \alpha_2=4\pi^2\left\{\frac{1}{T_1^2}\left(1-\frac{2p_{10}}{h_{10}}\right)+\frac{1}{T_2^2}\left(1-\frac{2p_{20}}{h_{20}}\right)+\frac{2}{T_1T_2}\left[2p_{10}p_{20}-\left(\frac{p_{10}}{h_{20}}+\frac{p_{20}}{h_{10}}\right)\right]\right\}, \\ \alpha_3=-\frac{8\pi^3}{T_1T_2}\left[\frac{1}{T_1}\left(\frac{1}{h_{20}}-2p_{20}+\frac{4p_{10}p_{20}}{h_{10}}\right)+\frac{1}{T_2}\left(\frac{1}{h_{10}}-2p_{10}+\frac{4p_{10}p_{20}}{h_{20}}\right)\right], \\ \alpha_4=\frac{16\pi^4}{T_1^2T_2^2}\left[1-2\left(\frac{p_{10}}{h_{10}}+\frac{p_{20}}{h_{20}}\right)\right]. \end{cases}$$

Les conditions *nécessaires et suffisantes*, pour que (9) ait ses racines à parties réelles négatives, c'est-à-dire pour que le système physique étudié soit stable, sont alors : (conditions de Routh)

$$(11)\quad \begin{cases} \alpha_1>0, \quad \alpha_2>0, \quad \alpha_3>0, \quad \alpha_4>0, \\ \Gamma=\alpha_3^2-\alpha_1(\alpha_2\alpha_3-\alpha_1\alpha_4)<0. \end{cases}$$

Entre autres résultats déduits de ces équations, signalons que si les deux chambres sont à la limite de la condition de Thoma qui leur est propre ($F_1=F_{10}$, $F_2=F_{20}$) le système est instable. Par ailleurs, il faut, pour la stabilité, que l'une au moins des deux chambres satisfasse à la condition de Thoma.

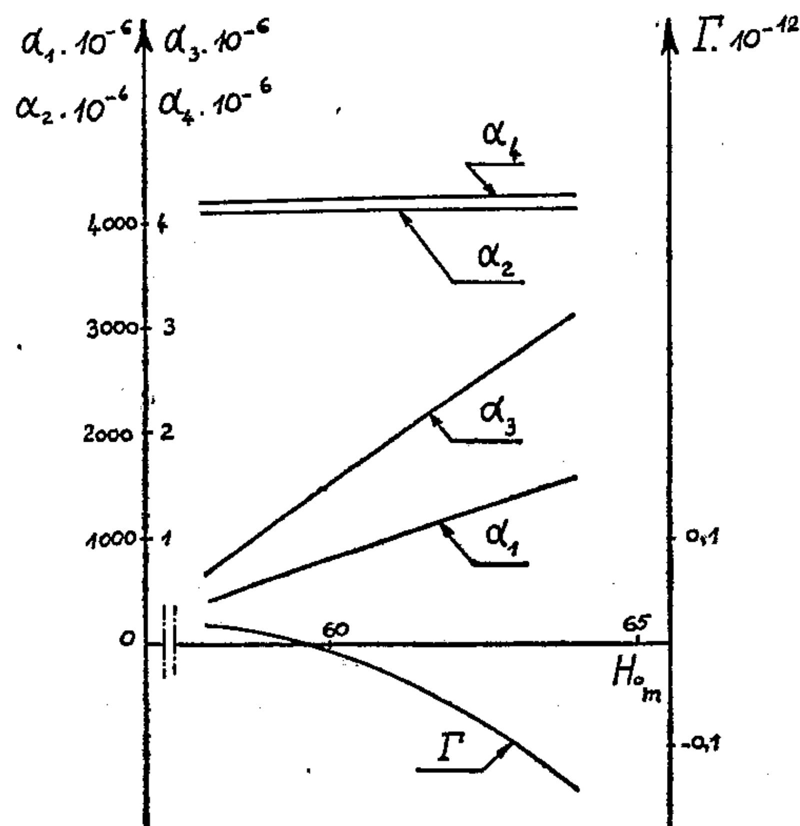
Application à l'étude d'un projet. — F_1 et F_2 ayant été déterminés provisoirement, à partir des considérations habituelles, sans envisager la stabilité, on calculera α_1, α_2, α_3, α_4, Γ et l'on s'assurera que les conditions de stabilité sont vérifiées.

S'il n'en est pas ainsi, on partira de valeurs supérieures de F_1 et F_2 et l'on procédera à une nouvelle vérification, en recommençant l'opération jusqu'à ce que les conditions de stabilité soient satisfaites.

Nous avons, dans un cas particulier,

$$Q_0 = 20 \text{ m}^3/\text{sec},$$
$$P_{10} = 0{,}833 \text{ m}, \qquad P_{20} = 0{,}360 \text{ m}$$

déterminé en fonction de H_0, les courbes donnant α_1, α_2, α_3, α_4, Γ.



L'examen de ces courbes montre que la stabilité sera assurée pour toutes les valeurs de H_0 supérieures à la limite $H_{0L} = 59{,}7$ m.

Les conditions de Thoma, amont et aval donnent

$$H_{10L} = 60 \text{ m}, \qquad H_{20L} = 50 \text{ m}.$$

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Solutions générales des équations de Maxwell.* Note de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous allons d'abord établir une identité concernant deux vecteurs quelconques $\vec{\mathcal{A}}(x_1, x_2, x_3, t)$ et $\vec{\mathcal{B}}(x_1, x_2, x_3, t)$. Désignons par $[\vec{\mathcal{A}}]_\tau$ et $[\vec{\mathcal{B}}]_\tau$ ces mêmes vecteurs pour les coordonnées x'_1, x'_2, x'_3 et le temps retardé $\tau = t - (r/v)$. Partons de l'identité classique

$$(1) \qquad 4\pi\vec{\mathcal{A}}(x_1, x_2, x_3, t) = -[\partial_u\partial^u - q^2]\int_v \frac{[\vec{\mathcal{A}}]_\tau}{r}\, dx'_1\, dx'_2\, dx'_3$$

avec $\partial_u = \partial/\partial x_u$; $u = 1, 2, 3$; $q = (1/v)(\partial/\partial t)$ et en faisant usage de la règle de sommation sur les indices muets. Comme on a entre opérateurs la relation

$$-\Box = -\partial_u\partial^u + q^2 = \overrightarrow{\text{rot}}\ \overrightarrow{\text{rot}} - \overrightarrow{\text{grad}}\,\text{div} + q^2$$

(1) s'écrit encore

$$(2) \qquad 4\pi\vec{\mathcal{A}} = \overrightarrow{\text{rot}}\int_v \overrightarrow{\text{rot}}\left\{\frac{[\vec{\mathcal{A}}]_\tau}{r}\right\} dv' - \overrightarrow{\text{grad}}\int_v \text{div}\left\{\frac{[\vec{\mathcal{A}}]_\tau}{r}\right\} dv' + q\int_v [q\vec{\mathcal{A}}]_\tau \frac{dv'}{r}.$$

On transforme ensuite les dérivations ∂^u par rapport aux x_u, en dérivations ∂'^u par rapport aux x'^u, en notant que l'on a

$$\partial^u[\mathfrak{A}^\nu]_\tau = [\partial'^u \mathfrak{A}^\nu]_\tau - \partial'^u[\mathfrak{A}^\nu]_\tau. \tag{3}$$

En prenant la contraction de (3) ou la partie antisymétrique, on obtient les relations suivantes concernant le rotationnel et la divergence

$$\overrightarrow{\text{rot}}\left\{\frac{[\vec{\mathfrak{A}}]_\tau}{r}\right\} = \frac{1}{r}\left[\overrightarrow{\text{rot}'}\,\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau - \overrightarrow{\text{rot}'}\left\{\frac{[\vec{\mathfrak{A}}]_\tau}{r}\right\}, \tag{4}$$

$$\text{div}\left\{\frac{[\vec{\mathfrak{A}}]_\tau}{r}\right\} = \frac{1}{r}\left[\text{div}'\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau - \text{div}'\left\{\frac{[\vec{\mathfrak{A}}]_\tau}{r}\right\} \tag{5}$$

Portons (4) et (5) dans (2) et transformons les intégrales portant sur rot′ et div′ en intégrales de surfaces; il vient

$$\begin{aligned} 4\pi\vec{\mathfrak{A}} = {} & \overrightarrow{\text{rot}}\left\{\int_v\left[\overrightarrow{\text{rot}'}\,\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} - \int_s\left[\vec{n}\times\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{ds'}{r}\right\} \\ & - \overrightarrow{\text{grad}}\left\{\int_v\left[\text{div}'\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} - \int_s\left(\vec{n}.\vec{\mathfrak{A}}\right)_\tau\frac{ds'}{r}\right\} + q\int_v\left[q\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{dv'}{r}. \end{aligned} \tag{6}$$

En prenant l'intégrale de volume de (4) appliquée à un autre vecteur quelconque $\vec{\mathfrak{B}}$, en transformant en intégrale de surface l'intégrale concernant rot′ et en appliquant ensuite aux deux membres l'opérateur q, il vient

$$\overrightarrow{\text{rot}}\int_v\left[q\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} - q\int_v\left[\overrightarrow{\text{rot}'}\,\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} + q\int_s\left[\vec{n}\times\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{ds'}{r} = 0. \tag{7}$$

En ajoutant ou retranchant cette identité (7) à l'identité (6) on obtient l'identité cherchée soit

$$\begin{aligned} 4\pi\vec{\mathfrak{A}} = {} & \overrightarrow{\text{rot}}\left\{\int_v\left[\overrightarrow{\text{rot}'}\,\vec{\mathfrak{A}} \pm q\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} - \int_s\left[\vec{n}\times\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{ds'}{r}\right\} \\ & - \overrightarrow{\text{grad}}\left\{\int_v\left[\text{div}'\vec{\mathfrak{A}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} - \int_s\left(\vec{n}.\vec{\mathfrak{A}}\right)_\tau\frac{ds'}{r}\right\} \\ & + q\left\{\int_v\left[q\vec{\mathfrak{A}} - (\pm)\,\overrightarrow{\text{rot}'}\,\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{dv'}{r} \pm \int_s\left[\vec{n}\times\vec{\mathfrak{B}}\right]_\tau\frac{ds'}{r}\right\}. \end{aligned} \tag{8}$$

$\vec{n}$ est le vecteur unitaire de la normale extérieure à la surface s.

Nous allons voir comment l'identité (8) conduit directement aux solutions générales des équations de Maxwell; ces dernières s'écrivent, dans le système de Giorgi rationalisé et pour $\varepsilon = \text{const.}$, $\mu = \text{const.}$

$$\left\{\begin{aligned} &\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{E} + \sqrt{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)}\,q\vec{H} = 0, && \text{div}\,\vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon} \\ &\overrightarrow{\text{rot}}\,\vec{H} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{\mu}\right)}\,q\vec{E} = \vec{i}, && \text{div}\,\vec{H} = 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{avec} \quad q = \sqrt{\varepsilon\mu}\,\frac{\partial}{\partial t}. \tag{9}$$

Pour cela on remplace dans (8) une première fois $\vec{\mathfrak{A}}$ par $\vec{E}$, $\vec{\mathfrak{B}}$ par $\sqrt{\mu/\varepsilon}\,\vec{H}$ et l'on prend le signe (+); puis une deuxième fois, on remplace $\vec{\mathfrak{A}}$ par $\vec{H}$, $\vec{\mathfrak{B}}$ par $\sqrt{\varepsilon/\mu}\,\vec{E}$ et l'on prend le signe (—); en tenant compte de (9) et en posant

$$(10)\qquad V=\frac{1}{4\pi\varepsilon}\int_v[\rho]_\tau\frac{dv'}{r}-\frac{1}{4\pi}\int_s\left(\vec{n}.\vec{E}\right)_\tau\frac{ds'}{r},$$

$$(11)\qquad \vec{A}=\frac{\mu}{4\pi}\int_v\left[\vec{i}\right]_\tau\frac{dv'}{r}-\frac{\mu}{4\pi}\int_s\left[\vec{n}\times\vec{H}\right]_\tau\frac{ds'}{r},$$

$$(12)\qquad V'=-\frac{1}{4\pi}\int_s\left(\vec{n}.\vec{H}\right)_\tau\frac{ds'}{r},\qquad \vec{A}'=\frac{\varepsilon}{4\pi}\int_s\left[\vec{n}\times\vec{E}\right]_\tau\frac{ds'}{r},$$

on obtient les équations cherchées sous la forme

$$(13)\qquad \vec{E}=-\frac{1}{\varepsilon}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{A}'-\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V-\frac{\partial\vec{A}}{\partial t},\qquad \vec{H}=\frac{1}{\mu}\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{A}-\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,V'-\frac{\partial\vec{A}'}{\partial t}.$$

En tenant compte des relations entre les potentiels elles s'écrivent aussi

$$(14)\qquad \begin{cases} q\vec{E}=-\dfrac{1}{\varepsilon}q\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{A}'+\dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathrm{div}\,\vec{A}-q\dfrac{\partial\vec{A}}{\partial t}\\[2ex] q\vec{H}=\dfrac{1}{\mu}q\,\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{A}+\dfrac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathrm{div}\,\vec{A}'-q\dfrac{\partial\vec{A}'}{\partial t}.\end{cases}$$

Ce sont les équations obtenues par M. Louis de Broglie ([1]); mais elles sont plus générales car il peut y avoir des charges et des courants à l'intérieur du volume et elles sont données pour des fonctions quelconques du temps. La démonstration est aussi tout à fait différente.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Étude à* 9 500 MHz, *des transitions de phase de quelques phosphates et arséniates alcalins.* Note (*) de MM. **Jean Le Bot**, **Serge Le Montagner** et **Yves Allain**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des mesures de la constante diélectrique complexe des phosphates et arséniates diacides alcalins sont présentées. Des transitions de phase, non signalées jusqu'ici, et probablement ferroélectriques, sont indiquées pour les compositions du rubidium et du cæsium.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons présenté des résultats expérimentaux relatifs au comportement en fonction de la température de la constante diélectrique complexe à 9 500 MHz de quelques phosphates

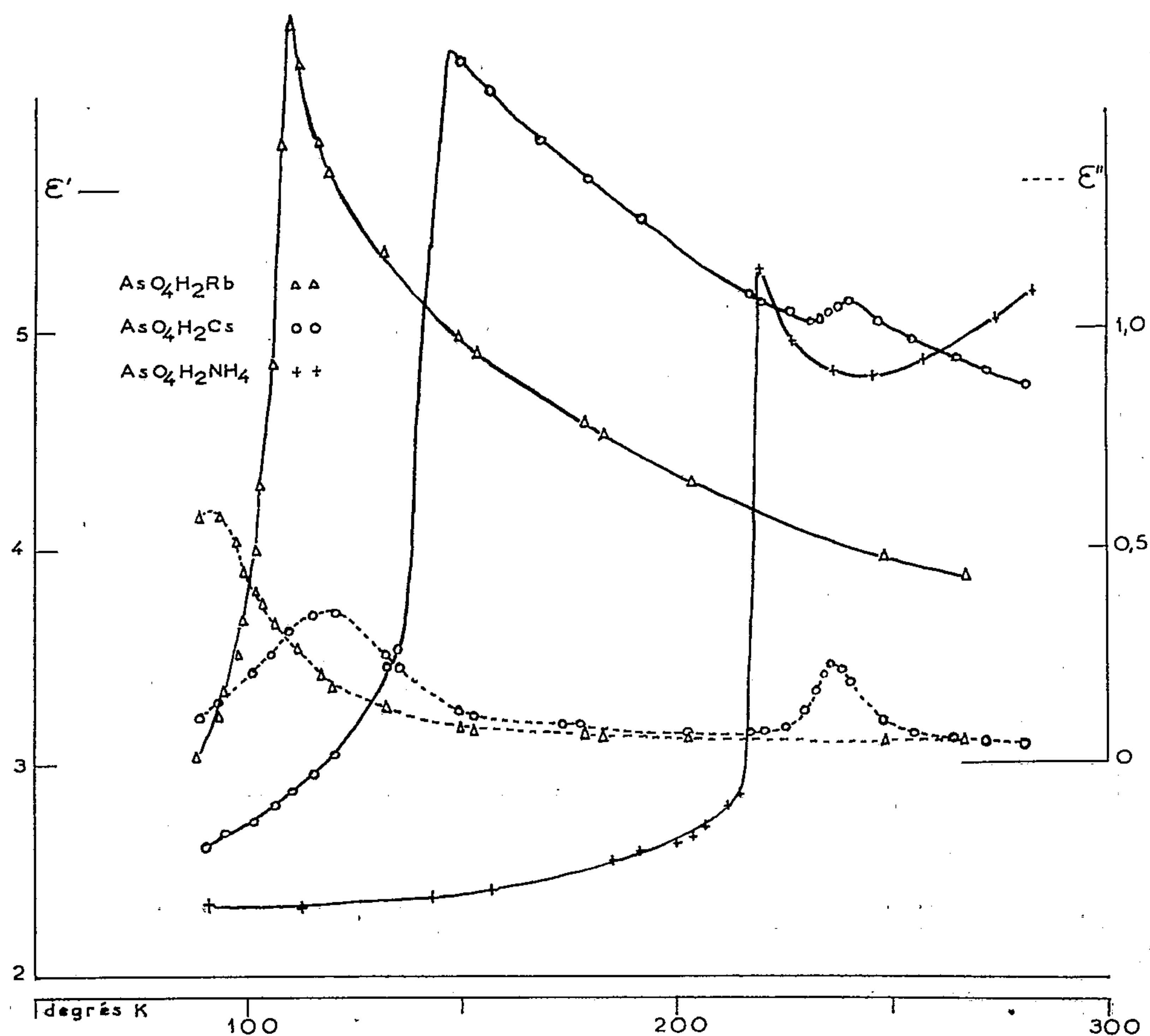
([1]) *Propagations guidées des ondes électromagnétiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1941.

(*) Séance du 30 mars 1953.

([1]) S. Le Montagner, J. Le Bot et Y. Allain, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1199.

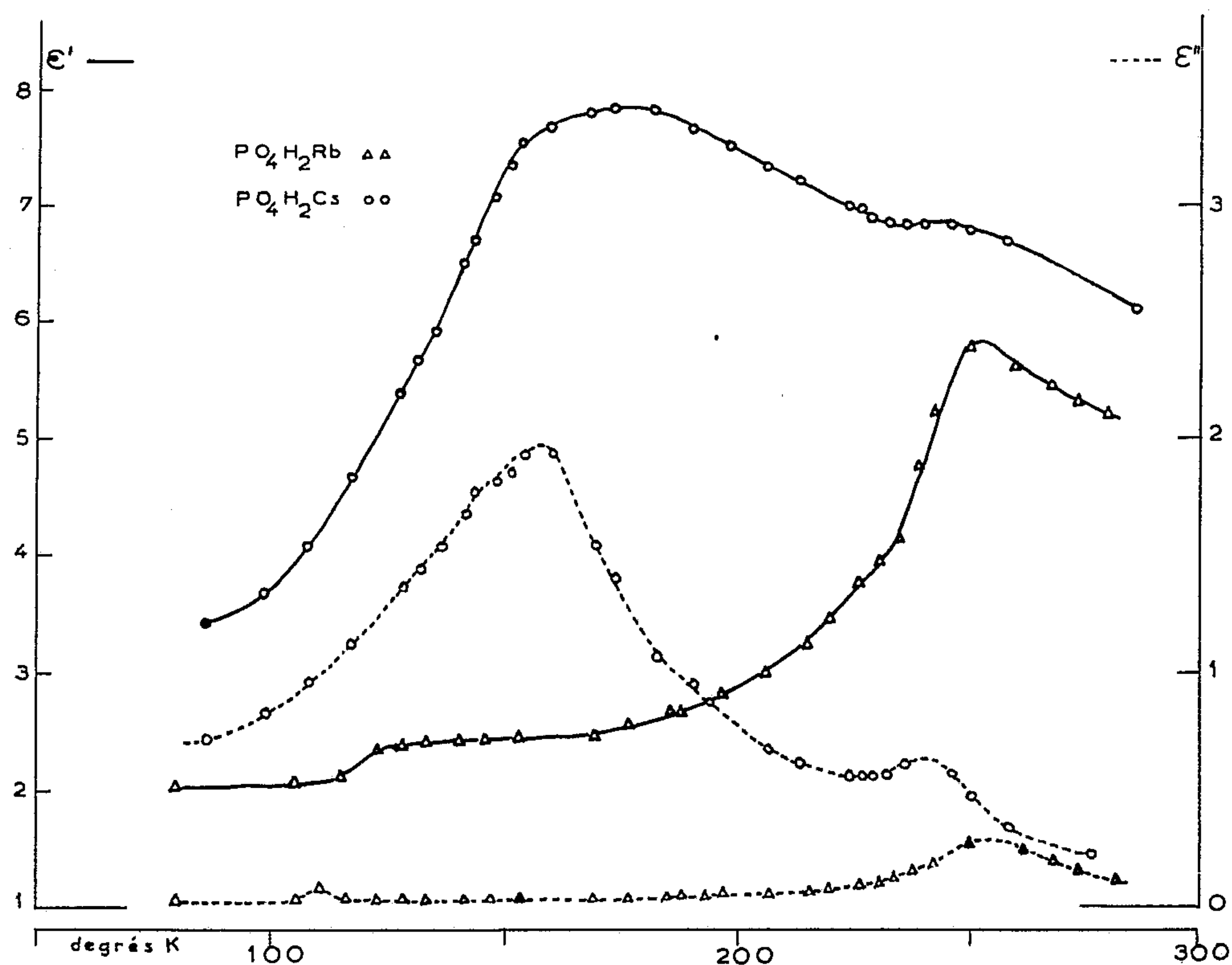
alcalins. On pouvait remarquer que les phosphates diacides de potassium et d'ammonium présentaient, aux températures respectives de 122 et 149° K, des variations brusques de leur constante diélectrique correspondant à des transitions de phase. Le phosphate diacide de sodium ne présentant pas cet effet, nous avons alors décidé d'étudier systématiquement le comportement en fonction de la température de tous les phosphates diacides alcalins et des arséniates correspondants isomorphes. Les échantillons étudiés sont à l'état de poudres. Nos résultats expérimentaux sont alors les suivants :

Les phosphates et arséniates de lithium et de sodium ne présentent aucune discontinuité indiquant l'existence d'un point de transition. On peut remarquer que ces corps sont les seuls de la série cristallisant avec de l'eau, et qu'ils n'appartiennent pas, comme les autres, au système quadratique.



Il est possible de faire cristalliser anhydre le phosphate de sodium : nous avons préparé ce corps, mais son comportement diélectrique ne manifeste, non plus, aucune anomalie.

Les *phosphates diacides de rubidium et de cæsium* présentent une rapide variation de leur constante diélectrique complexe aux températures respectives de 250 et 165° K, indiquant l'existence d'une transformation du second ordre, non signalée à notre connaissance et qui pourrait être ferroélectrique. Ces deux corps présentent, en outre, une légère anomalie vers les températures respectives de 120 et 240° K, des expériences à d'autres fréquences sont en cours pour en préciser l'origine.



L'*arséniate de potassium* présente un point de transition ferroélectrique connu vers 100° K. Nos mesures à 9 500 MHz confirment ce résultat ([2]).

L'*arséniate d'ammonium* présente une transition cristalline connue vers 220° K ([3]); ce corps n'a jamais été étudié aux températures inférieures, les monocristaux se brisant à la température du point de transition. Nos études portant sur la poudre ont été conduites jusqu'à 88° K et laissent prévoir l'existence à 220° K d'un point de Curie coïncidant sensiblement avec la transformation cristalline.

Enfin, les *arséniates de rubidium et de cæsium* semblent présenter vers

([2]) R. Lion, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 329.

([3]) W. P. Mason, *Phys. Rev.*, 69, 1946, p. 173.

les températures respectives de 110 et 145° K une transition ferroélectrique qui, à notre connaissance, n'a jamais été signalée.

OPTIQUE. — *Deux méthodes nouvelles permettant de déterminer l'indice et l'épaisseur d'une couche mince transparente.* Note (*) de M. **Florin Abelès**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Nous nous proposons de montrer comment on peut déduire l'indice n_1 et l'épaisseur d d'une couche mince transparente déposée sur un support transparent à partir de la mesure des facteurs de transmission $T_{\parallel}$ et $T_{\perp}$ relatifs à une vibration incidente polarisée linéairement et parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence, les deux mesures étant effectuées pour le même angle d'incidence φ_0. Nous désignerons par n_2 l'indice du dernier milieu (support) et par φ_2 l'angle d'incidence dans ce milieu, n_0 étant l'indice du premier milieu et φ_1 désignant l'angle de réfraction dans la couche.

Pour cela, rappelons que, dans le cas de l'incidence normale, le facteur de transmission T d'une couche mince est donné par l'expression

$$T = \frac{8 n_0 n_1^2 n_2}{(n_0^2 + n_1^2)(n_1^2 + n_2^2) + 4 n_0 n_1^2 n_2 + (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_2^2)\cos\alpha}.$$

Pour passer de là aux $T_{\parallel}$ et $T_{\top}$, il faut remplacer les $n_i (i = 0, 1, 2)$ respectivement par $N_i = n_i/\cos\varphi_i$ et $\nu_i = n_i \cos\varphi_i$. Dans le cas de l'incidence normale, $\alpha = \alpha_0 = 4\pi n_1\, d/\lambda$, tandis que, dans le cas de l'incidence oblique,

$$\alpha = \left(4\pi n_1 \frac{d}{\lambda}\right)\cos\varphi = \alpha_0 \cos\varphi_1.$$

La mesure de $T_{\parallel}$ et $T_{\perp}$ nous fournit deux relations pour déterminer les deux inconnues n_1 et d. On trouve que $n_1^2 = x$ satisfait à une équation du troisième degré de la forme

$$a_0 x^3 + a_1 x^2 + a_2 x + a_3 = 0,$$

dont les coefficients sont

$$a_0 = (N_0 + N_2)^2 - (\nu_0 + \nu_2)^2 - \frac{4 N_0 N_2}{T_{\parallel}} + \frac{4 \nu_0 \nu_2}{T_{\perp}},$$

$$a_1 = (N_0^2 + N_2^2 - 1)(2\nu_0\nu_2 + 1 - 2\sin^2\varphi_0) - n_2^2(1 + 2 N_0 N_2) + \frac{4 N_0 N_2 n_2^2}{T_{\parallel}} - \frac{4\nu_0\nu_2}{T_{\perp}}(N_0^2 + N_2^2 - 1);$$

$$a_2 = -N_2^2\left[(\nu_0 + \nu_2)^2 - \frac{4\nu_0\nu_2}{T_{\perp}}\right](1 + \cos^2\varphi_0)\operatorname{tg}^2\varphi_0, \qquad a_3 = -\frac{\sin^2\varphi_0}{1 + \cos^2\varphi_0} a_2.$$

Remarquons qu'en écrivant ces coefficients, nous avons supposé que $n_0 = 1$, autrement dit, nous avons désigné par n_1 et n_2 les indices relatifs des deux

(*) Séance du 30 mars 1953.

derniers milieux par rapport à l'indice du premier milieu. Connaissant x, on en déduit α à partir de l'une des deux relations suivantes :

$$\cos\alpha = \frac{(x - n_0^2 \sin^2\varphi_0)^2 + \left[(\nu_0 + \nu_2)^2 + 2\nu_0\nu_2 - \dfrac{8\nu_0\nu_2}{T_\perp}\right](x - n_0^2\sin^2\varphi_0) + \nu_0^2\nu_2^2}{(x - n_0^2\sin^2\varphi_0)^2 - (\nu_0^2 + \nu_2^2)(x - n_0^2\sin^2\varphi_0) + \nu_0^2\nu_2^2},$$

$$\cos\alpha = \frac{[x^2 + N_0^2(x - n_0^2\sin^2\varphi_0)][x^2 + N_2^2(x - n_2^2\sin^2\varphi_0)] + 4N_0N_2x^2(x - n_0^2\sin^2\varphi_0)\left(1 - \dfrac{2}{T_\parallel}\right)}{[x^2 - N_0^2(x - n_0^2\sin^2\varphi_0)^2][x^2 - N_2^2(x - n_0^2\sin\varphi_0)]}.$$

Ces relations sont commodes parce qu'elles permettent de déterminer n_1 et d pour chaque angle d'incidence. Il serait donc possible de déceler, en faisant varier φ_0, une éventuelle anisotropie ou inhomogénéité de la couche. L'inconvénient de cette méthode provient de la nécessité de faire des mesures sous incidence oblique, mais il est évident que les effets que nous venons de signaler ne seront observables que pour $\varphi_0 \neq 0$, tous au moins dans le cas général.

Nous avons étudié l'influence des erreurs de mesure sur la valeur de n_1 calculée. Soient $\Delta T_\parallel$ et $\Delta T_\perp$ les erreurs commises sur les mesures de $T_\parallel$ et de $T_\perp$ respectivement. On peut montrer que lorsque $\Delta T_\parallel > 0$, n_1 calculé augmente, tandis que lorsque $\Delta T_\perp > 0$, n_1 calculé diminue.

Cette méthode a été appliquée avec succès à l'étude de couches de TiO_2, à l'aide d'un goniophotomètre construit d'après nos plans. Nous présenterons ultérieurement les résultats obtenus.

2. On peut aussi déterminer l'indice et l'épaisseur d'une couche mince transparente d'après la pente des courbes représentatives des variations de $R_\perp = 1 - T_\perp$ et $R_\parallel = 1 - T_\parallel$ en fonction de φ_0 au point d'abscisse $\varphi_0 = \pi/2$. Soient $p_\perp$ et $p_\parallel$ les inverses de ces pentes, c'est-à-dire que $p_\perp = d\varphi_0/dR_\perp$, $p_\parallel = d\varphi_0/dR_\parallel$ pour $\varphi_0 = \pi/2$. On trouve que $x = n_1^2$ est racine de l'équation du troisième degré suivante :

$$A_0x^3 + A_1x^2 + A_2x + A_3 = 0,$$

où

$$A_0 = (n_0^2 - n_2^2) + 4p_\parallel \frac{n_2^3}{n_0}\cos\varphi_2; \qquad A_1 = (n_2^2 - n_0^2)(n_0^2 + 4p_\perp n_0 n_2 \cos\varphi_2) - 4p_\parallel \frac{n_2^3}{n_0}\cos\varphi_2,$$

$$A_2 = n_2^4(n_2^2 - n_0^2 - 4p_\perp n_0 n_2 \cos\varphi_2); \qquad A_3 = -n_0^2 A_2.$$

Connaissant x, on tire $\alpha = 4\pi d\sqrt{n_1^2 - n_0^2}/\lambda$ de l'une des deux relations suivantes :

$$\cos\alpha = \frac{x + n_2^2 - 2n_0^2 - 8p_\perp n_0 n_2 \cos\varphi_2}{x - n_2^2} = \frac{x^2\left(n_2^2 - n_0^2 - 8p_\parallel \dfrac{n_2^3}{n_0}\cos\varphi_2\right) + n_2^2(x - n_0^2)}{x^2(n_0^2 - n_2^2) + n_2^2(x - n_0^2)}.$$

Cette méthode est aussi facile à appliquer que la précédente, mais elle exige des mesures sous des grandes incidences.

SPECTROSCOPIE. — *Étude du spectre infrarouge du dicyclohexyle.* Note (*) de M. **Jean Garach**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le spectre du dicyclohexyle, molécule à deux noyaux cyclohexaniques a déjà été étudié dans le proche infrarouge, aux environs de 2 μ par P. Barchewitz et l'auteur ([1]). Par contre, le spectre de ce corps n'a pas été exploré dans la région de 3 à 15 μ.

J'en ai réalisé la synthèse par deux voies chimiques, l'une par hydrogénation totale du biphényle, l'autre par hydrogénation du phénylcyclohexane, obtenu suivant la réaction de Kursanow.

Étude spectrographique. — Ce produit de synthèse a été examiné avec un appareil Beckmann, et comparé au cyclohexane, dans des conditions identiques qui sont les suivantes :

Région : 15 à 6 μ, prisme en sel gemme; 6 à 3 μ, prisme en fluorine.

Épaisseurs des échantillons : 0,025 mm.

Les bandes observées sont données dans le tableau ci-dessous.

Longueurs d'ondes (en microns) *des bande spécifiques des deux composés cyclaniques.*

Dicyclohexyle.	Cyclohexane.	Dicyclohexyle.	Cyclohexane.
–	14,820	8,860	–
14,281	–	8,473	–
13,268	–	7,897	7,894
12,006	–	7,341	7,416
11,757	11,550	7,107	7,101
11,250	11,030	6,860	6,820
10,443	–	6,650	–
10,003	–	6,506	6,520
–	9,800	3,684	3,675
9,665	–	3,544	3,532
–	9,592	3,473	3,452
9,323	–	3,370	3,380

Ce tableau appelle les commentaires suivants :

Région de 15 *à* 12 μ. — 1° Dans cette partie du spectre, l'absence d'une bande à 14,8 μ caractéristique du cyclohexane, pour une épaisseur plus grande d'échantillon (0,20 mm au moins), met en évidence une première différence entre ces deux hydrocarbures.

Deux bandes situées à 14,3 et 13,3 μ différencient le cyclohexane du dicyclohexyle. La bande de 14,3 μ environ provient très probablement du

(*) Séance du 30 mars 1953.

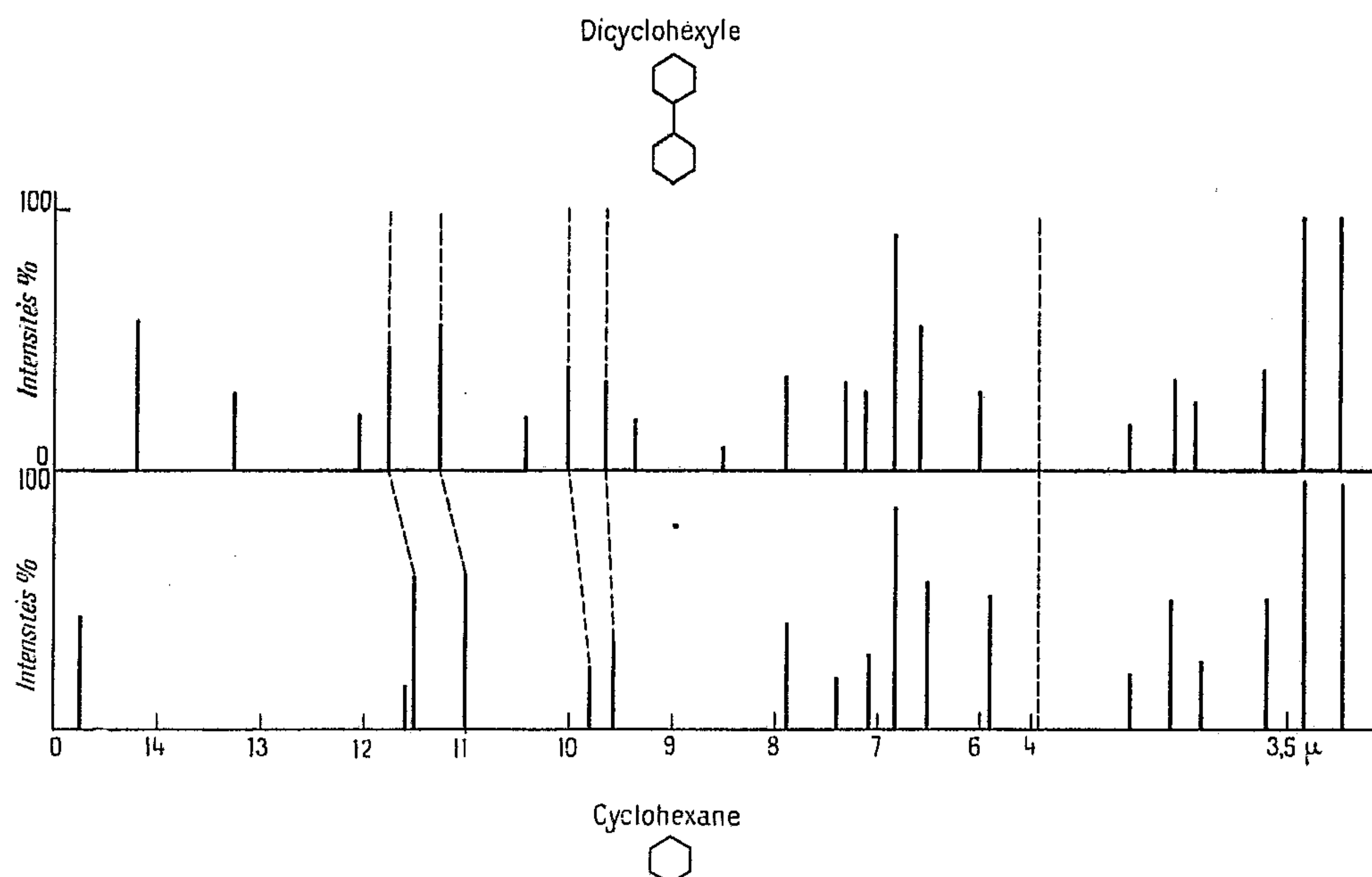
([1]) Note technique du Groupement Recherches Aéronautiques, n° 61.

déplacement de la bande de 14,8 μ du dicyclohexane, par action de l'un des noyaux cyclohexaniques sur l'autre, jouant le rôle de substituant à la manière du méthylcyclohexane et du cyclohexane, comme l'a observé J. Lecomte ([2]).

La deuxième de ces bandes, à 13,4-13,3 μ, bien marquée, proviendrait du déplacement de la bande 13,8 μ, caractéristique de la vibration du groupement CH_2 des carbures aliphatiques, comme cela se produit pour la structure cyclohexanique.

2° *De* 12 *à* 10 μ. — Dans cette région, on trouve deux bandes très marquées, presque un doublet, situées à 11,75 et 11,25 μ, et sensiblement de même intensité. Ces deux bandes communes aux deux composés semblent être spécifiques de la structure cyclohexanique.

La première à 11,75 μ se rapporterait au cycle saturé du cyclohexane, la deuxième à 11,25 μ au groupement CH_2, toutes deux avec un léger déplacement par rapport au cyclohexane.



Schémas comparés des bandes caractéristiques d'absorption infra-rouge du dicyclohexyle et du cyclohexane.

3° *Au delà de* 10 μ. — Les bandes enregistrées sont communes aux deux composés, et sensiblement de même intensité.

4° Dans l'ensemble du spectre, signalons quelques faibles bandes à 12,006, 10,443 et 8,473 μ, absentes dans le cyclohexane, et pouvant par conséquent permettre de distinguer les deux composés.

([2]) *Publ. Sc. Minist. Air*, n° 34, p. 59.

Région de 6 *à* 3 μ. — Dans le proche infrarouge, entre 3 et 6 μ, les bandes sont identiques en position et en intensité pour les deux composés. Elles sont donc sans intérêt pour une identification.

En conclusion, la comparaison des spectres du cyclohexane et du dicyclohexyle met en évidence les différences suivantes :

a. la bande à 14,8 μ du cyclohexane est absente pour le dicyclohexyle;

b. les deux bandes 14,3 et 13,4 μ sont propres au dicyclohexyle et ne se manifestent pas avec le cyclohexane;

c. la double bande située entre 11 et 12 μ et caractéristique du noyau cyclanique, se retrouve avec le dicyclohexyle, légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'onde;

d. quelques faibles bandes entre 8 et 12 μ peuvent servir éventuellement à différencier le dicyclohexyle du cyclohexane qui ne les possède pas;

e. la région de 3 à 6 μ est sans intérêt pour la distinction des deux composés, les bandes se retrouvant identiques.

EFFET RAMAN. — *Élargissement à chaud des bandes Raman de l'eau dans le gypse*. Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Jean Cabannes.

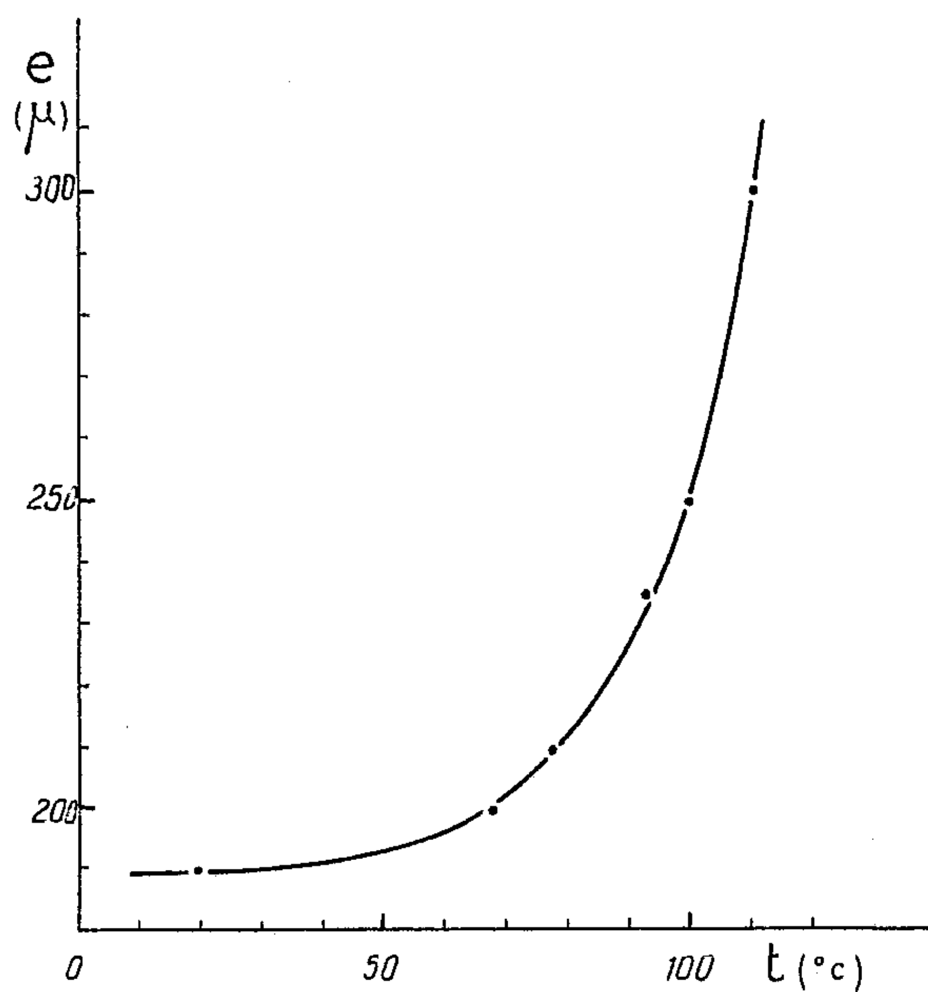
Les bandes de l'eau dans le gypse, dont les $\Delta\nu$ sont 3 404 et 3 493 cm^{-1}, sont déjà larges à la température ordinaire (leur largeur atteint une trentaine de cm^{-1} tandis que la bande 1004 cm^{-1} de l'ion SO_4 ne dépasse pas 12 cm^{-1}). Mais lorsqu'on chauffe le cristal depuis la température ordinaire jusqu'à plus de 100° C la largeur de la bande 1004 n'augmente pas tandis que celle des bandes de l'eau passe de 30 à 50 cm^{-1}. Cet élargissement paraît lié à la mobilité de plus en plus grande des molécules d'eau dans le cristal.

Pour faire cette étude, j'ai taillé un cristal de gypse de dimensions $4,5 \times 4,5 \times 1$ cm, le petit côté étant parallèle à l'axe binaire. Pour éviter la déshydratation superficielle à chaud j'ai recouvert la surface d'une couche de baume de Canada maintenu en place par des plaques de verre. Le cristal ainsi protégé a été mis dans un petit four électrique à température variable à partir de la température ordinaire jusqu'à 120° C. A toute température le cristal a conservé sa transparence grâce aux précautions prises pour éviter la déshydratation avec formation superficielle de plâtre en poudre.

Les meilleures mesures ont été faites par photographie sur la bande 3 493, l'axe binaire du cristal étant perpendiculaire au plan de diffusion xOy (Ox, direction de la lumière incidente; Oy, direction de la lumière diffusée).

(*) Séance du 30 mars 1953.

Les poses ont duré environ 15 h. Sur les clichés une distance de 100 μ correspond à un Δν de 17 cm⁻¹. Les résultats obtenus sont représentés sur la courbe.



Avec l'orientation que j'ai donnée au cristal, la bande 3493 est beaucoup plus intense que la bande 3404 à la température ordinaire, tandis qu'à chaud les intensités des deux bandes paraissent s'égaliser.

IONS POSITIFS. — *Sur l'étude au spectromètre de masse de l'émission ionique des alumino silicates.* Note (*) de MM. **Jacques Beaussier** et **Georges Couchet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié un certain nombre de sources thermioniques à l'aide d'un spectromètre de masse construit au laboratoire de Radioélectricité de l'École Normale Supérieure. Les surfaces émissives étaient des alumino silicates alcalins préparés de plusieurs manières et les spectrogrammes obtenus permettent quelques conclusions sur le processus d'émission des ions.

L'émission est constituée par des ions alcalins $^{39}K^+$, $^{41}K^+$, $^{23}Na^+$, $^{7}Li^+$ et $^{6}Li^+$, l'un d'eux étant le constituant principal I de la source, les autres étant les impuretés I'.

1. *Variation de l'émission en fonction du temps.* — On observe tout d'abord une émission de l'impureté I' bien que la concentration en soit très faible

(*) Séance du 30 mars 1953.

(0,1 %); l'impureté K l'emporte sur l'ion principal Na, les impuretés K et Na sur l'ion principal Li. L'émission de l'ion principal I passe par un maximun au bout d'un temps de fonctionnement variant de 5 à 15 mn (l'équilibre thermique est atteint en 1 mn). Le maximum est plus accusé aux basses températures comme le montrent les courbes ci-jointes relatives à un alumino silicate de Na. A ce moment, l'émission de I dépasse généralement celle de I'. Elle décroît ensuite lentement avec le temps et nous n'avons jamais constaté son épuisement total. Au contraire, I' s'épuise après une dizaine de minutes aux températures élevées et plusieurs heures aux basses températures.

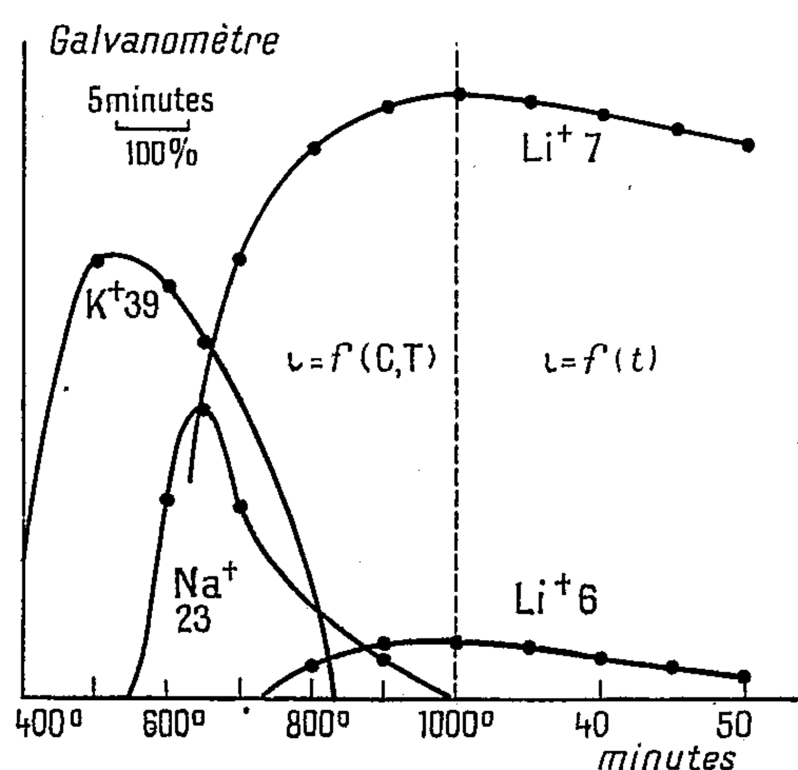


Fig. 1.

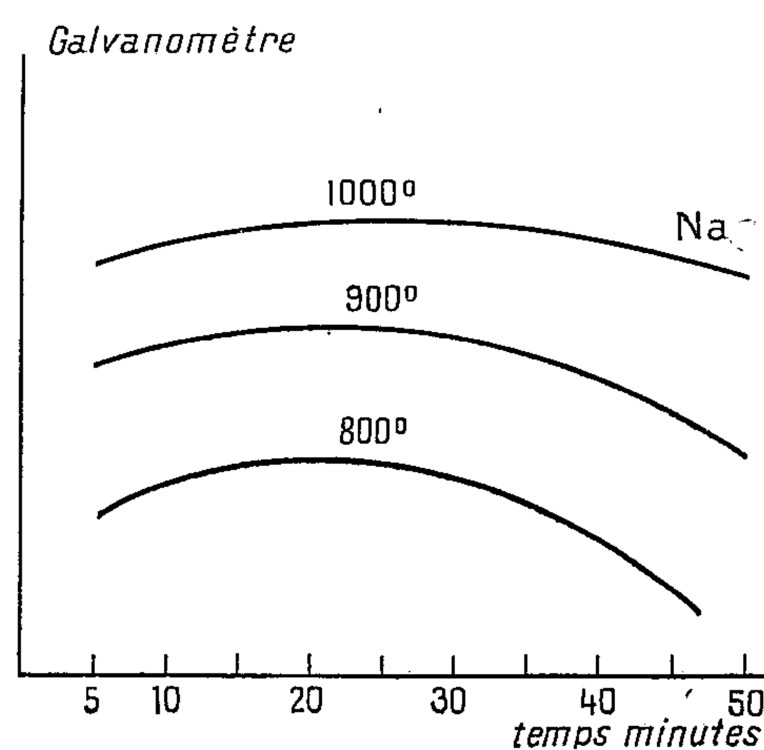


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de l'émission d'un alumino-silicate de Li.
Fig. 2. — Variations de l'ion principal d'un alumino-silicate de Na en fonction du temps.

2. *Variation de l'émission en fonction de la température* T *et de la tension d'accélération* U. — Aux basses températures où l'émission est faible, on constate un courant de saturation en opérant à tension élevée. Sa valeur en fonction de T obéit à la loi de Richardson. Mais la constante qui figure au terme exponentiel est cependant inférieure à celles obtenues dans les émissions électroniques : l'émission ionique croît beaucoup moins vite avec T. Elle est sensible dès 300° C pour K, 500° pour Na, 800° pour Li.

Il n'est pas possible d'obtenir un courant de saturation dès que l'émission devient notable ($10^{-10}a$). Il y a en fait régime de charge d'espace. Les faisceaux ont un point de convergence, section très étroite où elle se manifeste fortement. L'intensité des pics abondants est diminuée ainsi que le pouvoir séparateur. Les mesures d'abondance relative sont faussées.

3. *Variations de l'émission en fonction de p.* — Nous avons observé aux basses températures, une augmentation de I' avec la pression p de l'air résiduel, variant entre 10^{-5} et 5.10^{-3} mm de Hg. L'émission de I augmente aussi mais

plus lentement. A partir de valeurs de p de l'ordre de 10^{-3}, l'ionisation par chocs dans le trajet relativement long des ions diminue l'émission et le pouvoir séparateur.

Conclusions. — Ces résultats montrent que l'émission ionique peut être activée ou considérablement modifiée par des phénomènes superficiels; ils mettent en évidence le rôle considérable joué par des quantités minimes d'impuretés qui se concentrent par diffusion à la surface de la substance émissive. Le maximum qui apparaît dans l'émission de l'ion principal, accompagné d'une décroissance de l'impureté, semble marquer l'achèvement d'une réaction superficielle d'activation, réaction où intervient le gaz résiduel comme le prouve l'augmentation de l'émission avec p. Aux températures élevées, nous avons constaté des traces très nettes de corrosion à la limite de la substance émissive où se produit toujours la rupture du filament. Il y aurait donc deux stades dans l'émission thermionique : une émission interne à l'image d'un phénomène d'électrolyse et une émission superficielle responsable de l'activation et de la formation définitive des ions.

RADIOACTIVITÉ APPLIQUÉE. — *Une technique radioactive de dosage du tantale dans les ferroniobiums et les minerais de niobium.* Note (*) de M. **André Kohn**, présentée par M. Albert Portevin.

La méthode indiquée permet de doser le tantale sans avoir à effectuer aucune séparation chimique du tantale et du niobium. Elle consiste à mesurer l'activité d'échantillons et d'étalons irradiés ensemble dans un flux de neutrons lents. Les essais entrepris ont permis de préciser l'importance respective des diverses causes d'erreurs. La teneur en tantale peut être connue à moins de 5 % près.

Les minerais de niobium, ainsi que les ferroniobiums qui sont préparés à partir de ceux-ci, contiennent une quantité plus ou moins grande de tantale. Malheureusement, ces deux éléments ont des propriétés chimiques extrêmement voisines, et leur séparation chimique en vue de leur dosage correct présente de nombreuses difficultés. Il se trouve que, parmi les divers éléments contenus dans ces alliages ou ces minerais, seul le tantale est capable de s'activer facilement dans un flux de neutrons lents et de donner naissance à un radioélément de longue période émetteur de rayons γ énergiques. Il est donc possible d'utiliser l'activation du tantale pour doser cet élément.

A la suite d'essais antérieurs, nous avions déjà indiqué [1] le principe de la méthode : on irradie en neutrons lents les échantillons à doser, en même temps que des étalons à teneur connue en tantale, de même poids

(*) Séance du 30 mars 1953.

[1] A. Kohn, *Revue de Métallurgie*, 48, 1951, p. 219-235.

et de même géométrie; la comparaison des activités permet de déterminer la teneur en tantale des échantillons. G. G. Eichholz [2] a montré tout récemment que cette technique pouvait être utilisée même avec des échantillons contenant de l'uranium, à condition de tenir compte de l'activité de ce radioélément.

Cette deuxième série d'essais avait pour but de préciser les conditions pratiques d'emploi de la méthode, et d'évaluer l'importance des diverses causes d'erreurs possibles. Nous avons préparé huit étalons à teneur en tantale comprise entre 0 et 15 %, à partir de fer en poudre et d'oxyde de tantale spectrographiquement pur. Des porteurs en aluminium à 99,99 %. furent remplis d'un poids déterminé (150, 300 et 600 mg) de ces poudres étalons et des échantillons, puis exposés ensemble pendant un mois dans la pile atomique de Châtillon. Ce mode de préparation a l'avantage d'éviter toute manipulation sur des produits pulvérulents radioactifs.

Au cours des semaines qui suivirent la fin de l'irradiation, les intensités du rayonnement γ de ces trois séries de porteurs furent mesurées à diverses reprises, dans des conditions expérimentales différentes, les rayonnements β étant absorbés par un écran de cuivre de 1 mm d'épaisseur.

L'examen des courbes de décroissance des échantillons a montré qu'environ 150 h après la fin de l'irradiation, toutes les activités parasites dues à l'irradiation des impuretés contenues dans les échantillons et les porteurs avaient disparu.

Treize séries de mesures ont été effectuées à des époques différentes sur ces huit étalons, deux ferroniobiums et deux colombotantalites. Afin d'augmenter la précision des résultats, on a calculé pour chaque série de mesures, l'équation de la droite représentant l'activité des étalons en fonction de leur teneur en tantale, telle que la somme des carrés des écarts entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales soit minima. Il a été tenu compte de la très légère activité du fer, d'après l'activité de l'étalon ne contenant que du fer.

L'examen, par des méthodes statistiques, des résultats obtenus au cours de ces essais a permis de préciser l'importance des diverses causes d'erreurs :

1° l'erreur due aux fluctuations aléatoires de l'activité est de 1,2 % au maximum dans le cas de ces mesures;

2° l'erreur due à des variations des conditions de fonctionnement de l'appareil de comptage (fluctuation de la tension d'alimentation, du rendement du compteur, etc.) peut être du même ordre de grandeur;

3° le dispositif utilisé assure une reproductibilité rigoureuse de la géométrie échantillon-compteur. La position des échantillons par rapport

(2) *Nucleonics*, **10**, 1952, n° **12**, p. 58-61.

au compteur, et l'autoabsorption du rayonnement γ n'ont pas d'influence sensible;

4° le mode de préparation des échantillons et, peut-être, les conditions d'irradiation à la pile sont susceptibles de produire les erreurs les plus importantes (erreur absolue de $\pm$ 0,30 % Ta sur la teneur en tantale quelle que soit celle-ci). Il convient donc d'effectuer avec soin la préparation des étalons et d'éviter un effet possible d'écran, lors de l'irradiation dans la pile, si les échantillons sont nombreux.

L'ensemble des résultats obtenus sur des ferroniobiums ou des colombo-tantalites dont la teneur en tantale était comprise entre 4,5 % Ta et 15,7 % Ta montre qu'il est possible de doser le tantale avec une erreur inférieure à 5 %.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution de nitrate de cuivre.* Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Dans une Note précédente (¹) nous avons donné les résultats de l'étude de l'influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre en solution de sulfate de cuivre. Dans la même publication, nous avons défini la surtension limite, η_{∞}, correspondant à une très faible énergie d'activation, elle est caractérisée par un relèvement brusque de la courbe densité de courant en fonction de la surtension. C'est, en effet, la variation de cette surtension limite qui met en évidence l'influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre.

Nous avons mesuré au moyen du montage classique d'opposition la surtension du cuivre dans une solution de nitrate et construit les courbes de surtension en fonction de la densité de courant. Pour une solution de $(NO_3)_2Cu$ M/10,

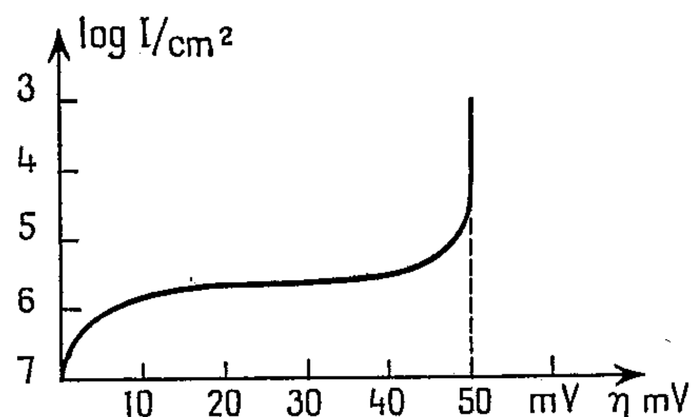


Fig. 1.

lorsqu'on travaille à l'air libre et dans un thermostat dont la température est maintenue rigoureusement constante à 25°, la courbe de surtension a l'allure donnée dans la figure 1.

(*) Séance du 30 mars 1953.

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 921.

Des résultats analogues ont été obtenus par Philbert [2] qui a montré que la formule de R. Audubert [3] reliant la densité de courant à la surtension est applicable aussi dans le cas du cuivre en solution de nitrate.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool polyvinylique dans la solution de $(NO_3)_2Cu$ M/10, on observe une augmentation considérable de la surtension et un déplacement du relèvement de la courbe de surtension-intensité de courant. Les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'augmentation de la surtension en fonction de la concentration de l'alcool polyvinylique nous permettent de construire les courbes données à la figure 2.

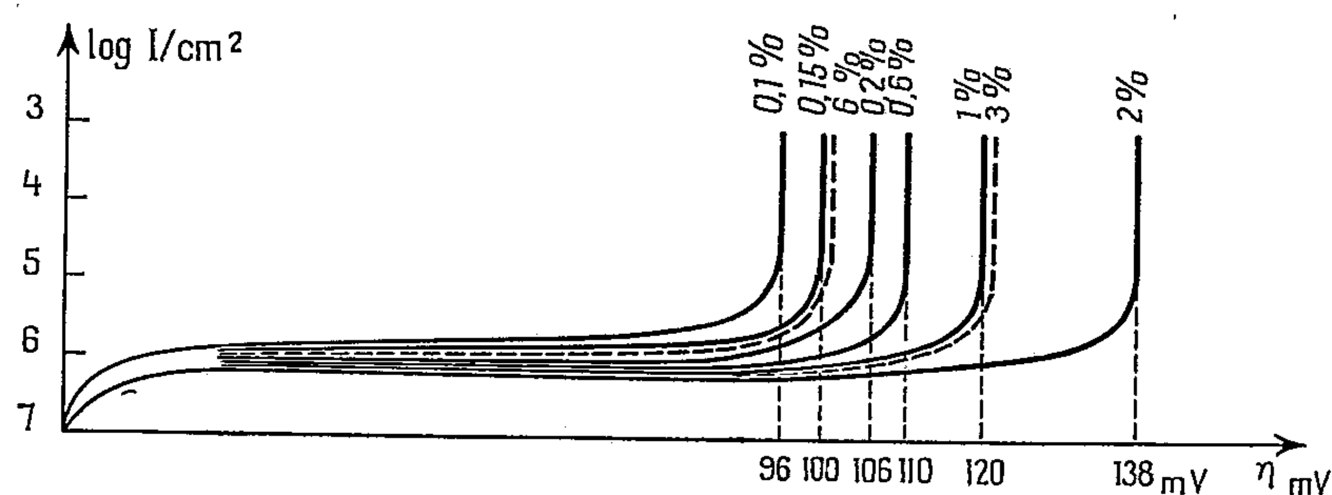


Fig. 2.

La courbe représentant la variation de η_∞ en fonction de l'alcool polyvinylique est représentée sur la figure 3.

Le déplacement croît linéairement dans un certain domaine de concentration et atteint un maximum au delà duquel η_∞ semble diminuer.

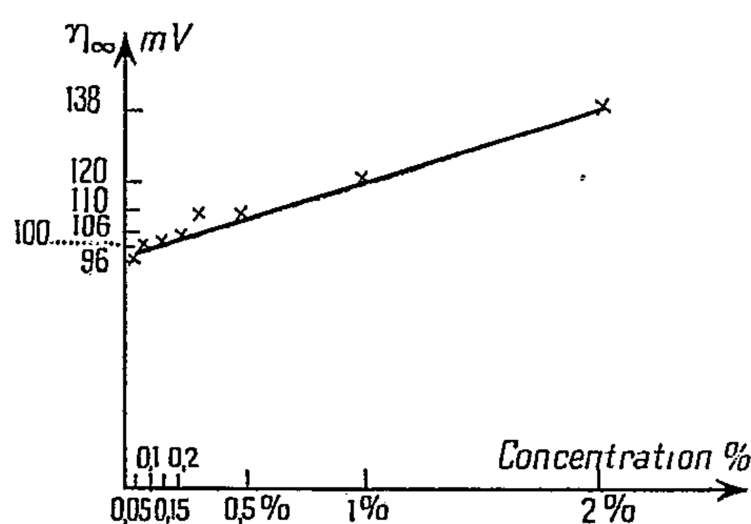


Fig. 3.

Si l'on compare les données expérimentales obtenues pour le nitrate et celles obtenues précédemment pour le sulfate il y a une différence très nette de l'influence de l'alcool polyvinylique sur la surtension du cuivre du point de vue quantitatif. Pour une même concentration en alcool dans les deux

(2) *J. Chim. Phys.*, 40, 1943, p. 156.

(3) *J. Phys. Rad.*, 3, n° 5, 1942, p. 81.

électrolytes, 1 % par exemple, les η_∞ sont respectivement : $\eta_\infty = 208$ mV pour le SO_4Cu M/10 et $\eta_\infty = 120$ mV pour le $(NO_3)_2Cu$ M/10. Les courbes expérimentales sont représentées à la figure 4.

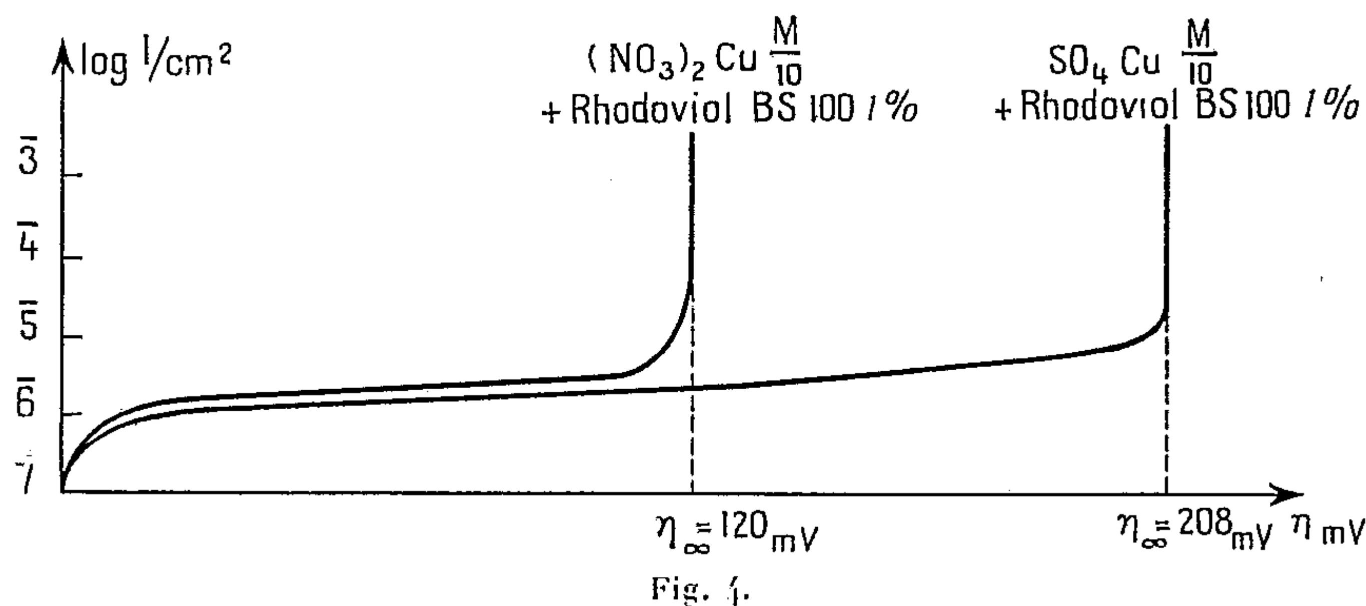


Fig. 4.

Pour expliquer le déplacement de la remontée de la courbe on peut penser à la formation d'associations polaires entre le polymère et l'électrolyte qui entraînerait des modifications de l'activité de l'ion Cu^{++}. Si l'on compare l'influence de l'alcool polyvinylique sur les différents sels de cuivre, il est évident que l'anion joue un rôle très important dans la formation de telles associations. Si l'on admet que l'électrolyte se fixe sur la macromolécule en formant un système ternaire : alcool polyvinylique-eau-électrolyte, le taux de l'électrolyte fixé dépend surtout de la nature de cet électrolyte. D'après les résultats obtenus on peut conclure que le pourcentage des ions Cu^{++} engagés dans un ensemble : alcool polyvinylique-eau-sulfate de cuivre est beaucoup plus grand que celui engagé dans l'association alcool polyvinylique-eau-nitrate de cuivre. On peut dire que l'activité de l'ion Cu^{++} dans une solution $(NO_3)_2Cu$ M/10 à laquelle on ajoute de l'alcool polyvinylique est diminué dans un rapport moindre que lorsque la même quantité d'alcool polyvinylique est ajoutée dans une solution de SO_4Cu M/10.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la théorie du comportement physico-chimique de la liaison peptidique et le problème de l'hydrogène mobile des molécules d'amides et de peptides.* II. *Deuxième hypothèse de travail et quelques conséquences.* Note (*) de MM. **Georges Carpéni** et **Jacques Chouteau**, présentée par M. Louis Hackspill.

Pour rendre compte des propriétés physicochimiques des amides et des molécules à liaison peptidique, surtout en solution aqueuse, les auteurs proposent une théorie simple basée, en particulier, sur deux hypothèses de travail essentielles. Aux précisions données précédemment sur la première de ces hypothèses, s'ajoutent maintenant celles concernant la seconde.

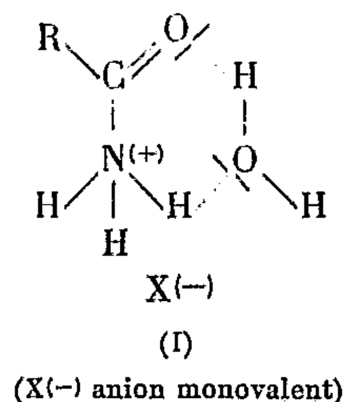
(*) Séance du 23 mars 1953.

Une Note récente (1) nous a permis de définir l'un des problèmes essentiels pour l'étude générale de la liaison peptidique, celui relatif à l'*hydrogène mobile* présent, en particulier, dans les amides N-monosubstitués R—CO.NH—R'. Après avoir indiqué les raisons pour lesquelles, en présence d'un nombre considérable de données expérimentales éparses, il nous a paru utile d'entreprendre un essai théorique de coordination, nous avons ensuite précisé l'une des deux hypothèses de travail choisies. Il nous reste à analyser, dans la présente Note, notre deuxième hypothèse, ainsi que quelques-unes de ses conséquences.

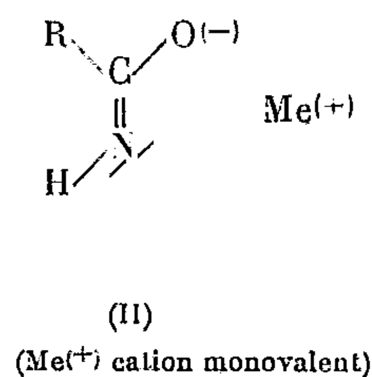
Deuxième hypothèse de travail. — L'influence spécifique des ions H^+ *sur les équilibres des amides et peptides en solution aqueuse, se traduit par un renforcement des liaisons hydrogène en milieu acide et, au contraire, par un relâchement ou même une coupure de ces mêmes liaisons en milieu basique. L'action du milieu sera d'autant plus forte que les activités* (H^+) *et* (OH^-) *seront-elles mêmes plus élevées.* Diverses conséquences resultent de cette proposition. Signalons pour l'instant les suivantes (2) :

1° En milieu acide, les cyclisations intra- et inter-moléculaires sont avantagées; une alcalinisation entraînera, au contraire, l'ouverture des cycles et la coupure des associations diverses entre soluté et solvant, en conduisant ainsi soit au relargage (3), soit à une hydrolyse accélérée (4).

2° La stabilité des formes cycliques en milieu acide permet d'envisager l'existence prédominante, en ces milieux, de sels ammidonium (I), tandis qu'il y aurait surtout des « sels » oxhydryliques (à l'oxygène) en milieu basique (II)



(I)
(X(−) anion monovalent)



(II)
(Me(+) cation monovalent)

3° Étant donné l'existence d'un équilibre, à la fois tautomère [particulier, comme signalé (1)] et mésomère, entre les trois formes limites précédemment signalées (1), la liaison ≡C—N= présente indubitablement un certain carac-

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1354.

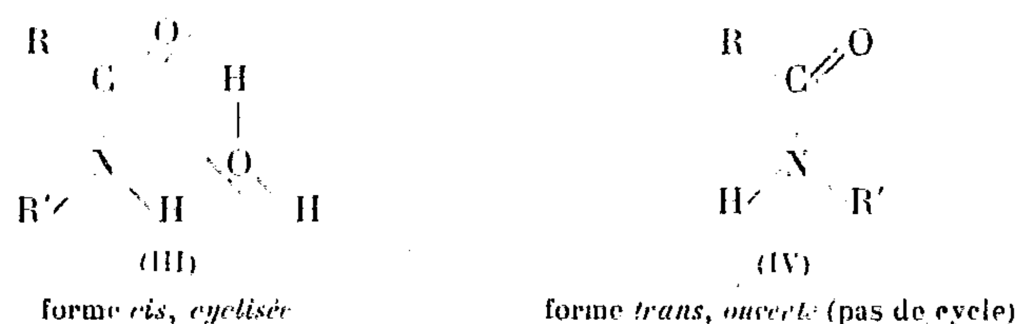
(2) Des précisions supplémentaires se trouvent dans un Mémoire en cours d'impression du *Journal de chimie physique*.

(3) Associations soluté-solvant transformées en associations soluté-soluté.

(4) On trouvera ailleurs (2) les schémas réactionnels qui, partant des deux hypothèses de travail énoncées, rendent compte en particulier d'une constante de vitesse d'hydrolyse plus élevée en milieu basique qu'en milieu acide.

tère de double liaison. Une conséquence importante en résulte directement, à savoir, la *possibilité d'une isomérie* cis-trans. Trop labile pour être chimiquement mise en évidence, cette isomérie ([5]) a quand même été admise, par exemple pour expliquer les spectres d'absorption IR *dans la région de* 3 μ ([6]). Des recoupements spectrographiques IR semblent par ailleurs appuyer la légitimité de cette conception.

Il faut noter que ces isomères *cis-trans* sont particulièrement bien définis pour les amides N-monosubstitués R—CO.NH—R′, dans lesquels l'*hydrogène mobile*, pour nous essentiel, est toujours présent ([7]). Par suite des influences spécifiques des ions H^+ précédemment définies, la présence de cet hydrogène mobile confère à ces amides (ou peptides) une *sensibilité notable aux variations de* pH *du milieu*. Or, en milieu acide, ou neutre, l'amide hydraté est *cyclisé* par liaisons hydrogène : l'*isomère* cis (III) *paraît tout indiqué pour donner naissance à ce cycle*. En milieu basique, par contre, la coupure des liaisons hydrogène rend précaire l'existence des cycles précédents, aussi est-ce une forme « ouverte » qui devrait prédominer : *l'isomère* trans (IV) *est susceptible de répondre à ces conditions*.



(III) forme *cis, cyclisée* (IV) forme *trans, ouverte* (pas de cycle)

C'est précisément à des formes du type (III) et du type (IV), c'est-à-dire *cyclisée* et *ouverte*, que nous attribuons l'origine des bandes d'absorption IR à 6 μ et à 6,4 μ, respectivement, sans toutefois préjuger des modes de vibrations particuliers responsables ([8]). Comme on pourra le constater ailleurs ([2]), les résultats IR s'accordent parfaitement avec notre interprétation ([9]).

([5]) Si l'on désire conserver à la liaison ≡C—N= amidique son caractère formel de simple liaison, l'isomérie *cis-trans* envisagée revient à considérer *qu'il n'y a pas de libre rotation autour de cette liaison*; cet empêchement rotationnel doit probablement résulter de formations franchement cycliques ou, tout au moins, à liaisons hydrogène plus ou moins fortes.

([6]) Nous admettons plus loin que ceci est également valable pour les spectres IR à 6 μ [*cf.* ([2]); *voir* aussi Chouteau, *Thèse* en cours].

([7]) Si les substituants à l'azote sont identiques (2H pour les amides non substitués, ou 2R′ pour les N-disubstitués *symétriques*), il ne peut évidemment pas y avoir d'isomères. Cette possibilité existe cependant si les deux substituants à l'azote sont *dissemblables* R′≠R″: plus R′ sera chimiquement ou stériquement différent de R″, plus les deux isomères *cis* et *trans* seront probables [*cf.* ([2])].

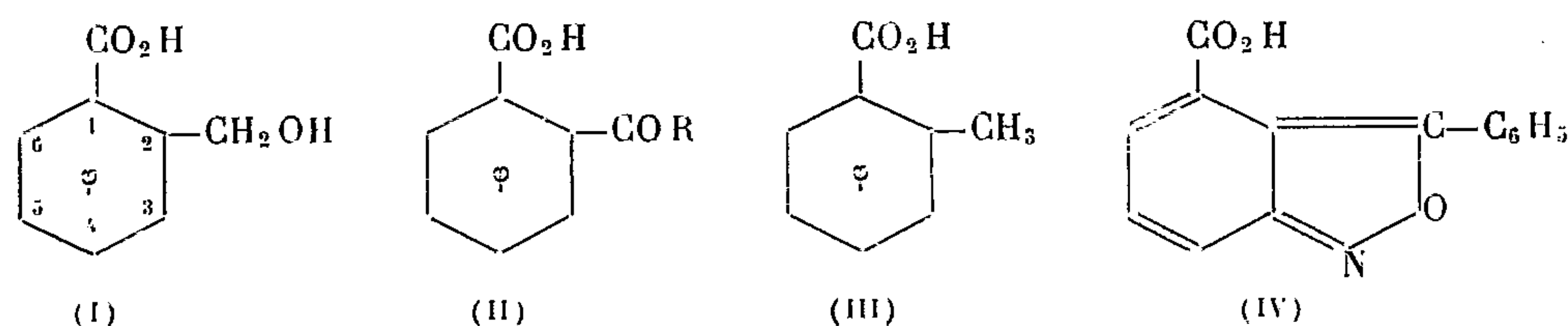
([8]) *Cf.* SUTHERLAND, *Advances in Protein Chemistry*, 7, 1952, p. 291; FRASER et PRICE, *Nature*, 170, 1952, p. 490.

([9]) On trouvera dans le Mémoire ([2]) une analyse détaillée des variantes possibles.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution chimique et constantes de dissociation des acides o-méthylolbenzoïques, o-acylbenzoïques et o-méthylbenzoïques substitués.* Note de M. **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

La constante de dissociation de divers acides benzoïques disubstitués a été déterminée à 20° par titrage électrométrique. La théorie électronique rend compte qualitativement de l'ensemble des résultats. Les valeurs des pK vérifient l'équation de Hammett dans la mesure où le substituant en ortho n'apporte pas de perturbation dans la transmission de l'effet polaire du second substituant.

Dans le cadre général ([1]), ([2]), ([3]) d'une étude sur la transmission des effets électroniques dans le cycle benzénique, nous avons déterminé la constante de dissociation thermodynamique de différents acides benzoïques substitués du type (I), (II), (III) et (IV)



Plusieurs acides ([1]) ont déjà été décrits ([3]) et nous avons signalé ([2]) l'intérêt présenté par la connaissance de leur pK dans une étude cinétique entreprise sur les phtalides. Pour les acides (II) et (IV) dont la constitution a été déterminée récemment ([1]) par des méthodes chimiques, la connaissance du pK permet d'apporter une confirmation physico-chimique aux structures proposées.

Enfin il était intéressant de comparer les résultats expérimentaux avec ceux prévus par la théorie électronique et avec ceux obtenus par extrapolation en utilisant l'équation de Hammett ([4]). Les mesures ont été faites à 20° par titrage électrométrique à l'aide du titriscope Metrohm E 166 suivant la méthode utilisée récemment par H. Le Moal ([5]). Les concentrations étaient comprises entre M/500 et M/2000. La précision des mesures a été discutée ([5]), elle est de l'ordre de $\pm 0,01$ unité pK.

([1]) J. Tirouflet, *Thèse*, Paris, 1952.

([2]) J. Vène, J. Tirouflet et R. Carrié, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2074.

([3]) J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 962.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96.

([5]) *Thèse*, Paris, 1952.

Acides o-méthylolbenzoïques (I).

	pK.	K.10⁵.
Acide méthylol-2 benzoïque	3,84	14,6
» chloro-4 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Cl$)	3,70	20,0
» bromo-4 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Br$)	3,73	18,7
» iodo-4 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3I$)	3,64	22,9
» méthoxy-4 méthylol-2 benzoïque ($C_9H_{10}O_4$)	4,31	4,90
» éthoxy-4 méthylol-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_4$)	4,31	4,90
» acétamino-4 méthylol-2 benzoïque ($C_{10}H_{11}O_4N$)	3,97	10,7
» chloro-5 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Cl$)	3,45	35,5
» bromo-5 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Br$)	3,45	35,5
» nitro-5 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_5N$)	3,14	72,4

Acides o-acylbenzoïques (II).

Acide formyl-2 benzoïque	4,56	2,76
» acétyl-2 benzoïque	4,14	7,25
» nitro-3 acétyl-2 benzoïque ($C_9H_7O_5N$)	3,26	54,9
» nitro-4 acétyl-2 benzoïque ($C_9H_7O_5N$)	3,06	87,1
» nitro-5 acétyl-2 benzoïque ($C_9H_7O_5N$)	3,27	53,7
» nitro-3 benzoyl-2 benzoïque ($C_{14}H_9O_5N$)	2,87	135
» nitro-5 benzoyl-2 benzoïque ($C_{14}H_9O_5N$)	2,86	139
» nitro-6 benzoyl-2 benzoïque ($C_{14}H_9O_5N$)	2,39	408

Acides o-méthylbenzoïques (III).

Acide nitro-4 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_4N$)	2,87	135
» nitro 5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_4N$)	3,12	75,8
» nitro-6 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_4N$)	1,8	1580
» phényl-3 anthranile carboxylique-4 (IV) ($C_{14}H_9O_3N$)	3,25	56,3

Les données expérimentales de la série (I) montrent que l'acideméthylolbenzoïque est toujours plus fort que l'acide benzoïque correspondant. L'influence du substituant sur la valeur de K est semblable à celle observée pour les acides benzoïques monosubstitués ([6]). Elle s'interprète qualitativement dans le cadre de la théorie électronique en attribuant à chaque substituant l'effet inductif ($\pm$ I) ou mésomère ($\pm$ M) qui le caractérise; mais l'effet de ce substituant ne peut être prévu quantitativement que pour les positions où sa transmission est libérée de toute influence stérique. Fait remarquable, pour la série des acides *o*-méthylolbenzoïques substitués en 5, non seulement l'équation de Hammett

$$\operatorname{Log} K = \operatorname{Log} K_H + \sigma\rho,$$

représente correctement les résultats obtenus avec les valeurs habituelles des σ, mais encore le facteur ρ prend une valeur sensiblement égale à celle choisie pour les acides *m*-benzoïques substitués ([6]) :

([6]) DIPPY et LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 644; DIPPY et PAGE, *ibid.*, 1938, p. 357.

	σ.	pK calculé (avec $\rho = 1$).	pK trouvé.	ρ expérimental.
Acide chloro-5.........	0,37	3,47	3,45	1,04
Acide bromo-5.........	0,39	3,45	3,45	1,00
Acide nitro-5..........	0,71	3,13	3,14	0,99

Par contre, les pK des dérivés (I), substitués en 4, s'écartent sensiblement des valeurs prévues pour $\rho = \text{const}$. Les valeurs obtenues pour la série (II) et la comparaison avec la série (III) confirment les structures attribuées précédemment ([1]) aux acides *o*-acylbenzoïques nitrés. Les détails expérimentaux et une discussion détaillée seront publiés ailleurs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les 1.p-nitrophénylpyrroles comme dérivés caractéristiques des dicétones-1.4.* Note (*) de MM. **Marcel Fétizon** et **Pierre Baranger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La *p*-nitraniline se condense avec les dicétones-1.4 en N-*p*-nitrophénylpyrroles, qui sont proposés comme dérivés cristallisés des dicétones-1.4, de préférence aux oximes, utilisées habituellement.

Les réactifs usuels du groupe carbonyle ne conduisent pas, en général, avec les dicétones 1.4, à des dérivés aisément cristallisables ou faciles à purifier. Ainsi, les points de fusion des oximes varient largement selon les auteurs : la dioxime de l'octanedione-3.6 fond à 155° d'après Blaise ([1]) et à 169° d'après Hess et Wissing ([2]). Ces différences s'expliquent probablement par l'existence d'un mélange de stéréoisomères, difficile à fractionner et dont la composition peut varier avec les conditions opératoires.

Un bon réactif des dicétones 1.4 doit : *a.* donner lieu à la formation de produits bien cristallisés, à point de fusion net; *b.* être spécifique des dicétones 1.4; *c.* être coloré, ou donner des dérivés colorés, afin de permettre une purification facile du produit brut par chromatographie.

On sait, depuis longtemps ([3]), que les γ-dicétones se cyclisent aisément en pyrroles, quand on les fait réagir sur l'ammoniac ou les amines primaires. Knorr ([4]) a utilisé cette réaction pour la caractérisation qualitative des dicétones 1.4 : la cyclisation par l'ammoniaque en présence d'acide acétique conduit à un pyrrole, sur lequel on effectue la réaction classique du copeau de pin ([5]).

(*) Séance du 30 mars 1953.

(1) *Comptes rendus*, 168, 1914, p. 215.

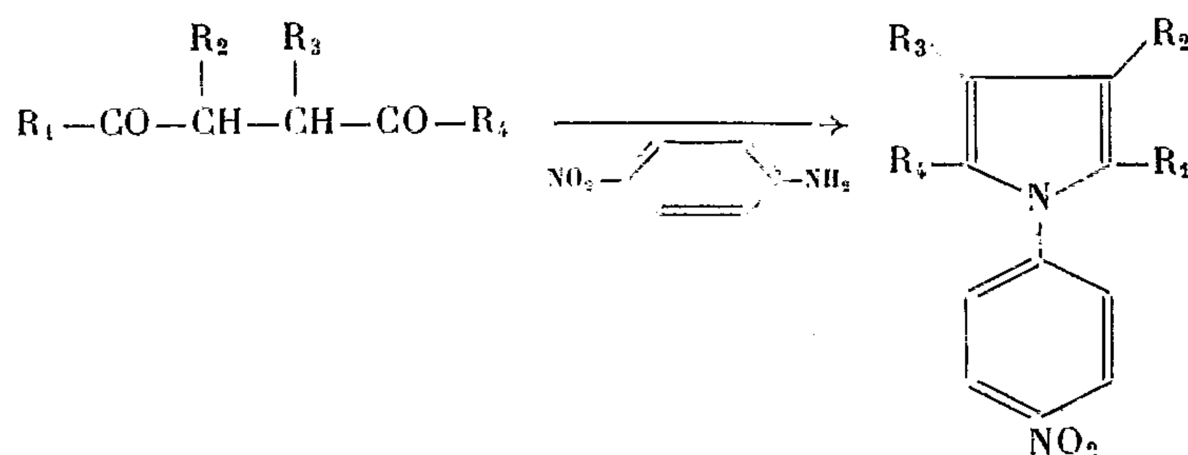
(2) *Ber.*, 47, 1914, p. 1425.

(3) Paal, *Ber.*, 18, 1895, p. 58, 367, 994, 2251 et *Ber.*, 1886, p. 551.

(4) *Ber.*, 17, 1884, p. 2756, et *Ber.*, 18, 1885, p. 300 et 1558.

(5) Meyer, *Analyse und Konstitutionermittlung*, Springer, Vienne, 1938, p. 579.

Dans des conditions analogues, la *p*-nitraniline donne des N-*p*-nitrophénylpyrroles cristallisés, jaunes ou orangés.



On opère dans l'alcool, en présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. On purifie le produit brut par chromatographie sur alumine, le meilleur solvant étant la ligroïne. La *p*-nitraniline en excès est beaucoup plus fortement adsorbée que le pyrrole. Ces derniers sont d'ailleurs sublimables sous haut vide. La réaction, qui donne un rendement de l'ordre de 80 à 90 % en produit pur se prête fort bien à la recherche de petites quantités de dicétones. On peut compléter la caractérisation par la détermination de la masse moléculaire du pyrrole par dosage du groupe NO_2.

Partie expérimentale. — 1-*p-nitrophényl* 2-*méthyl* 5-*éthylpyrrole*. — 240 mg de *p*-nitraniline dans 1 cm³ d'alcool et une goutte d'acide chlorhydrique concentré sont chauffés à reflux pendant 3 h. On ajoute un peu de carbonate de potassium en solution à 10 % dans l'eau, afin d'enlever toute trace d'acide et de précipiter tout le pyrrole. Le produit séché pèse 420 mg (92 %). On le dissout dans la ligroïne (50 cm³) et chromatographie sur alumine. On élue par la ligroïne à 5 % de chloroforme. Le pyrrole passe le premier. On recristallise de l'éther de pétrole ou de l'alcool : F 100°,5 ($C_{13}H_{14}N_2O_2$, trouvé %, N 12,16; calculé %, N 12,17). On prépare de la même façon les pyrroles dérivés des dicétones suivantes :

Dicétone.	F (°C).	Formule brute.	N %	
			trouvé.	calculé.
Acétonylacétone	145	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	(6)	–
Octanedione-2.5	70-71	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	11,50	11,47
Octanedione-3.6	95-96	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	11,47	11,47
Nonanedione-2.5	71,5	$C_{15}H_{18}N_2O_2$	10,95	10,85
Décanedione-4.7	93	$C_{16}H_{20}N_2O_2$	10,32	10,29
3-Éthylhexanedione-2.5	115	$C_{14}H_{18}N_2O_2$	11,55	11,47
Phénacylacétone	104	$C_{17}H_{14}N_2O_2$	(7)	–
1-*p*-Tolylpentanedione-1.4	129	$C_{18}H_{16}N_2O_2$	9,66	9,58

(6) Stanley et al., *J. Proc. Soc. N. S. Wales*, 71, 1937, p. 92.
(7) Helberger, *Ann. Chem.*, 522, 1936, p. 269.

La préparation de ces cétones, dont quelques-unes étaient inconnues sera indiquée ultérieurement.

CRISTALLOGRAPHIE. — *De l'épitaxie des cristaux d'anthraquinone et d'urotropine sur une lame de clivage de gypse.* Note de M. **Louis Royer**, transmise par M. Charles Mauguin.

On décrit l'orientation de cristaux d'anthraquinone qui se déposent au contact d'un clivage frais de gypse. Les lois qui régissent ce nouveau groupement épitaxique sont déduites et commentées. On discute les conditions d'orientation des cristaux d'urotropine par le gypse.

1. Si l'on abandonne à la cristallisation une solution d'anthraquinone dans le benzène au contact d'un clivage frais de gypse, on constate que les cristaux qui se déposent sont dans leur quasi-totalité orientés par la lame de gypse qui leur sert de support. Ces orientations se font de telle manière que l'allongement du cristal d'anthraquinone coïncide avec une des trois rangées bien définies et toujours les mêmes du plan g^1 (010) du gypse.

Pour définir ces trois orientations, je rappellerai que dans le plan g^1 (010) du gypse, il existe deux clivages linéaires. L'un est appelé clivage vitreux et est parallèle à l'arête verticale [001], l'autre est dit clivage fibreux; il est parallèle à l'arête [100]. Ces deux clivages font entre eux un angle de 66°10'.

On reconnaît de suite que deux des trois orientations des cristaux d'anthraquinone se font de sorte que la direction d'allongement du cristal d'anthraquinone coïncide avec les traces de l'un ou de l'autre des deux clivages linéaires du gypse. Comme la direction d'allongement des cristaux d'anthraquinone est la direction [001], on voit que dans ces deux orientations la rangée [001] de l'anthraquinone coïncide avec la rangée [001], soit avec la rangée [100] du plan g^1(010) du gypse. Les deux cristaux d'anthraquinone dans ces deux orientations sont tournés l'un par rapport à l'autre de 66°10' autour de la normale au plan g^1(010) du gypse.

Pour définir la troisième orientation, il est indispensable de déterminer laquelle des deux traces de clivages linéaires correspond à la direction [001]. Cette détermination est aisée à l'aide du microscope polarisant puisque celle des deux sections principales de la lame g^1(010) de gypse qui est comprise dans l'angle aigu des deux clivages fait avec [001] un angle de 52°30'.

Ayant ainsi repéré la direction de la rangée [001] du gypse, on observe que la troisième orientation des cristaux d'anthraquinone se fait de sorte que l'allongement du cristal d'anthraquinone coïncide avec la rangée du gypse qui dans l'angle obtus formé par [001] et [100] des deux clivages linéaires, fait un angle d'environ 52°29'. Il s'agit donc de la rangée [$10\bar{1}$] du plan g^1 (010) du gypse, courte diagonale du parallélogramme dont les deux côtés sont [001] et [100] formant un angle de 113°50'.

2. Lors de l'orientation des cristaux d'anthraquinone par la lame de clivage g^1 (010) du gypse, la rangée [001] du cristal d'anthraquinone coïncide donc soit avec la rangée [001], soit avec la rangée [100], soit avec la rangée [$10\bar{1}$] du gypse. La symétrie de la face g^1 (010) du gypse étant celle du groupe C_i^1 ($P\bar{1}$), ces trois orientations sont indépendantes les unes des autres et elles ne résultent pas l'une de l'autre par une opération de symétrie.

Les paramètres absolus de ces rangées de la face g^1 (010) du gypse sont 6,23 Å pour [001], 5,63 Å pour [100] et 6,49 Å pour [$10\bar{1}$]. Le paramètre suivant la rangée [001] du cristal d'anthraquinone est 3,98 Å.

L'épitaxie s'explique par le fait que l'on a dans les limites de tolérance permise : $3 \times 3,98\,\text{Å} \sim 2 \times 6,23\,\text{Å} \sim 2 \times 5,63\,\text{Å} \sim 2 \times 6,49\,\text{Å}$. Les différences des paramètres du gypse par rapport au paramètre du cristal d'anthraquinone sont respectivement d'environ 6 % en plus, 4 % en moins et 9 % en plus. C'est donc la quasi-identité des paramètres des trois rangées [001], [100] et [$10\bar{1}$] du gypse et de la rangée [001] du cristal d'anthraquinone qui conditionne ce nouvel exemple d'épitaxie. Il s'agit fort probablement d'un groupement unipériodique déterminé par une analogie de structure dans une seule direction de l'espace.

3. On a quelquefois défini la maille élémentaire du plan g^1 (010) du gypse par un parallélogramme différent de celui adopté ci-dessus ([1]). En particulier, certains auteurs décrivent ce parallélogramme comme ayant deux côtés de 6,49 Å et 10,46 Å et faisant entre eux un angle de 151°,46′. Si l'on choisit cette maille pour caractériser le réseau du plan g^1 (010) du gypse, les trois rangées du gypse qui coïncident avec la rangée [001] du cristal d'anthraquinone se notent [102], [101] et [001].

4. Willems ([2]) a signalé l'orientation des cristaux d'urotropine se déposant à partir d'une solution dans le benzène sur une lame de clivage de gypse. En adoptant comme maille élémentaire du plan g^1 (010) du gypse, le parallélogramme de côtés 6,23 Å et 5,63 Å enfermant un angle de 113°50′, l'orientation de ces cristaux d'urotropine se ferait suivant Willems de telle sorte que les faces (110) de l'urotropine et (010) du gypse coïncident, et qu'en plus les directions [110] de l'urotropine et [$\bar{1}02$] du gypse soient parallèles.

Ayant repris les observations de Willems à ce sujet, mais en partant d'une solution d'urotropine dans le chloroforme, ce qui permet d'obtenir des cristaux d'une taille supérieure à ceux qui se forment à partir d'une solution dans le benzène, il me semble que la loi qui régit l'épitaxie est la suivante : coïncidence des faces (110) de l'urotropine et g^1 (010) du gypse et en outre un des côtés du losange de la face b^1 (110) de l'urotropine, donc la rangée [$\bar{1}11$] ou

([1]) W. F. DE JONG et J. BOUMAN, *Zeitschr. f. Kristallogr.*, 100, 1938-1939, p. 275-276.

([2]) *Zeitschr. f. Kristallogr.*, 105, 1943, p. 149-154.

la rangée [$\bar{1}1\bar{1}$], a même direction que la rangée [001] du gypse. Les paramètres correspondants dans les deux cristaux sont 6,23 Å pour le gypse et 6,08 Å pour l'urotropine, soit une différence d'environ 2,5 % du plus petit des deux paramètres.

Les cristaux d'urotropine orientés suivent-ils la loi établie par Willems ou celle que je viens d'énoncer ou les deux à la fois? Je ne saurais répondre actuellement à cette question parce que la différence angulaire qui résulte entre les deux positions du cristal d'urotropine suivant l'une ou l'autre loi, est trop faible pour être mesurée au moyen de la platine tournante du microscope polarisant. D'autres méthodes plus précises doivent être mises en œuvre, mais je tiens dès maintenant à poser ce problème intéressant à plusieurs point de vue.

GÉOLOGIE. — *Sur les caractères d'un conglomérat situé à 4 km Nord-Ouest du Monument du Général Leclerc (Confins algéro-marocains du Sud).* Note (*) de M. **Renaud du Dresnay**, présentée par M. Paul Fallot.

Dans la région des confins algéro-marocains du Sud située au Nord de Colomb-Béchar, existe un épisode conglomératique dans une série schisteuse rapportée au Précambrien II (¹); ce conglomérat est recouvert, probablement en discordance, par une série dolomitique attribuée au Géorgien, équivalent latéral des calcaires supérieurs de l'Anti-Atlas; il a été examiné plus spécialement à la base de reliefs situés à environ 4 km Nord-Ouest du Monument du Général Leclerc, au Nord d'un oued appelé Mechra Zebbouja, sur la carte au 1/200 000, édition Maroc.

Ce conglomérat présente les caractères suivants :

les galets sont répartis dans une masse schisteuse à schistosité verticale;

presque tous sont formés de rhyolites, rarement de grès;

ils sont de toutes tailles, depuis de petits graviers jusqu'à des blocs de 0,80 m : le sédiment ne paraît pas du tout classé;

les galets sont noyés dans la pâte schisteuse et ne se touchent que très rarement; en moyenne de 10 cm de longueur, ils sont séparés les uns des autres par des intervalles variant de 0,20 à 1 m;

la pâte schisteuse qui les enrobe est assez graveleuse, et présente parfois des alternances de fines bandes diversement colorées; parfois aussi, elle forme un conglomérat à petits éléments (de 0,1 à 2 cm) peu roulés;

les galets sont polyédriques, dans la proportion de 80 %; on n'en trouve que très rarement qui soient allongés, ovoïdes, et jamais qui soient sphériques;

généralement, les faces opposées des galets ne sont pas rigoureusement parallèles, mais forment un angle aigu l'une avec l'autre;

(*) Séance du 23 mars 1953.

(¹) N. Menchikoff, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 510.

les galets sont disposés suivant leur plus grande longueur dans le plan de schistosité, sans que l'on puisse attribuer cet allongement à la pression de schistosité;

leurs arêtes sont assez arrondies et émoussées; on n'y trouve pas d'arêtes anguleuses ou fines, sauf en cas de cassures; les faces polyédriques sont planes et bien dressées, mais parfois concaves et forment des creux que l'érosion n'a pas fait disparaître;

de très nombreux galets contiennent des faces provenant de brisures (ou éclatements) sans aucune trace d'usure;

beaucoup sont parsemés de cassures et de diaclases (en tous sens, mais avec une direction prédominante dans chaque galet), souvent remplies de calcite (provenant des calcaires dolomitiques situés au-dessus); généralement, quoique fissurés, ils ne sont pas brisés suivant ces diaclases, et quand ils le sont les fragments ne sont pas ou sont à peine déplacés (jamais plus de 0,4 cm);

Il n'a pas été trouvé de galets striés.

L'extension de cette formation actuellement connue en des points répartis sur une distance de 25 km, sa puissance qui peut atteindre 100 m, indiquent un phénomène assez général; et la fine stratification des schistes graveleux qui encadrent ces conglomérats suggère une sédimentation en milieu marin; cependant, divers caractères, en particulier, l'usure très relative de leurs arêtes et, au contraire l'abondance de sédiments fins non classés enrobant les galets, ne s'accorde pas avec l'hypothèse d'une sédimentation marine (ou fluviatile).

D'autres caractères : l'abondance du matériel volcanique et notamment des galets de rhyolite, la présence, dans le voisinage, de schistes d'aspect pélitique, pourraient faire penser à une formation volcanique du type des coulées boueuses. Une telle hypothèse avait été proposée par Sandberg pour expliquer les dépôts de la Dwycka en Afrique du Sud; mais, dans le cas du conglomérat étudié ici, l'usure des galets, le parallélisme de leur disposition au milieu de la pâte, l'extension de la formation, ne correspondent pas à ce genre de dépôt et supposent un autre agent de transport, soit torrentiel, soit glaciaire.

En fait, la nature et l'abondance de la pâte rappelant les « boulder-clays », suggèrent ici une comparaison avec les vraies tillites. Les galets façonnés ressemblent à des galets glaciaires (²), (³) : l'usure de leurs arêtes, leur forme parallélipipédique, les faces planes bien dressées mais non rigoureusement parallèles, les nombreuses diaclases, les faces éclatées (gélivation ?), la présence fréquente de « snub-scars » sur les arêtes, militent en faveur d'une telle interprétation.

Attribuer à ces conglomérats si particuliers une origine glaciaire pourrait donc expliquer un certain nombre de leurs caractères, et il est connu,

---

(²) C. K. WENTWORTH, *J. sed. petrology*, 6, 1936, p. 85-96.

(³) A. CAILLEUX, *Procès-verbal Soc. hydrotechnique de Fr.*, 1950, p. 8-12.

ailleurs, des traces de glaciation au Précambrien et au passage du Précambrien au Géorgien.

On sait, toutefois, que certaines des particularités énumérées ci-dessus existent dans les formations torrentielles, et que le même degré d'usure se manifeste sur des galets glaciaires après un transport de plusieurs centaines de kilomètres, et sur ceux d'un torrent au bout de 3 à 10 km ([4]). Mais cette interprétation se heurte ici à l'extension géographique de ce conglomérat, peu propre à évoquer l'idée d'une formation torrentielle.

L'hypothèse d'un transport de restes morainiques par des glaces flottantes et de leur chute, à la fonte, sur un sédiment sableux, ne semble pas, *a priori*, devoir être écartée : ceci pourrait expliquer la répartition de ces galets tous disposés parallèlement dans le sens de leur plus grande longueur (cependant, même dans une moraine, les galets tendent à s'orienter dans le sens de la poussée glaciaire) ([5]).

Conclusion. — Par leur composition, leur mode de gisement, la forme de leurs éléments, les conglomérats aberrants étudiés ici ne peuvent être considérés ni comme marins ou fluviatiles, ni, semble-t-il, comme dus à des dépôts torrentiels ou à des coulées boueuses volcaniques. Ils paraissent plutôt apparentés à des dépôts glaciaires. Mais je n'ai observé ni varves, ni galets striés En l'absence de ces deux caractères déterminants, et en raison du mélange des critères distinctifs des divers sédiments évoqués, le doute subsiste quant à l'origine de ce conglomérat du Monument Leclerc. Il semble néanmoins, que ce soient des actions glaciaires qui puissent le mieux rendre compte de ses particularités.

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Influence de diverses substances sur la teneur en amidon et hydratation des cellules stomatiques de l'*Aponogeton distachyus. Note de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Certaines substances comme l'arsenite de soude, le vert Janus et le dinitrophénol empêchent l'absorption de l'eau par les cellules stomatiques, mais n'inhibent pas la lyse de l'amidon, et même le dinitrophénol la stimule notablement. L'acide adénosine monophosphorique active ces deux phénomènes.

Durant ces dernières années, divers travaux ont tenté d'approfondir nos connaissances sur le mécanisme de l'absorption métabolique de l'eau par les cellules végétales. Les recherches récentes de D. Hackett et K. Thimann ([1]) sont à citer, car elles semblent montrer que l'absorption,

---

([4]) A. Cailleux, *Rev. géomorph. dyn.*, 3, n° 1, 1952, p. 1-19.

([5]) K. Richter, *Z. Geschiebeforschung*, 8, 1932, p. 62-66.

([1]) *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 183.

de l'eau n'est pas directement liée à la respiration, mais dépend des liaisons phosphorées utilisables, fournissant l'énergie nécessaire.

De notre côté, nous avons poursuivi l'étude des échanges d'eau sur les cellules stomatiques, celles-ci constituant un matériel commode dans ce genre de recherches, puisque la largeur de l'appareil stomatique correspond à un degré d'hydratation déterminé de ses cellules. Nous avons pu ainsi confirmer certains résultats obtenus par divers auteurs à l'aide de méthodes gravimétriques sur l'absorption d'eau par d'autres types de cellules et reconnaître, en outre, que certaines substances sont susceptibles de faire varier la teneur en amidon des cellules stomatiques.

Nous avons étudié l'action de l'arsenite de soude, du 2.4-dinitrophénol (DNP), du vert Janus et de l'acide adénosine monophosphorique. Les coupes paradermales des feuilles d'*Aponogeton distachyus*, comportant des stomates isolés, sont placées à l'obscurité sur des solutions de ces substances pour 48 h, à 27° C. La vitalité des cellules stomatiques à la fin de l'expérience est éprouvée par la coloration au rouge neutre et par l'observation des mouvements protoplasmiques.

Le séjour des stomates dans l'eau bidistillée pendant 48 h provoque une diminution graduelle de l'amidon et une absorption de l'eau, qui se traduit par une augmentation de la largeur de 20 à 25 %.

Dans les solutions d'arsenite de soude à 5 mg/l, il se fait une lyse de l'amidon comme chez les témoins, mais, par contre, il n'y a pas d'absorption de l'eau. Cette constatation, à première vue surprenante, s'accorde, néanmoins, avec ce que l'on sait de l'action de ce poison sur d'autres cellules. Aux concentrations indiquées, il stimule la respiration et inhibe l'absorption de l'eau [1]. Hutner [2] pense qu'il désorganise la liaison de la respiration avec la phosphorylation.

L'action du 2.4-dinitrophénol est particulièrement intéressante. Ce corps accélère, d'une façon frappante, la lyse de l'amidon. A 10 mg/l, il n'y a plus trace d'amidon déjà au bout de 24 h, alors que chez les témoins l'amidon est encore abondant. Cette action remarquable sur l'amidon des cellules stomatiques n'a jamais été signalée à notre connaissance. A cette concentration, le DNP bloque l'absorption de l'eau, mais aux concentrations faibles de 2,5 mg/l, tout en accélérant fortement la lyse de l'amidon, il n'empêche pas l'absorption de l'eau et celle-ci se produit après 24 h lorsqu'il n'y a déjà plus d'amidon dans les cellules. On s'accorde généralement à admettre que le DNP stimule la respiration et les oxydations cellulaires (à certaines concentrations) et empêche l'utilisation de liaisons phosphorées à grande énergie, pouvant être utilisées à l'absorption de

(2) S. Hutner et al., *Phosphorus metabolisme*, Baltimore, 1951.

l'eau ([3]). Nos expériences s'accordent avec une telle interprétation. Divers auteurs ([4]) estiment, d'autre part, que l'action du DNP dans les cellules a lieu principalement dans les mitochondries, quoique Brachet ait récemment montré que les amibes ayant séjourné dans de faibles solutions de ce corps se comportent comme si elles étaient énucléées. Le vert Janus, qui se fixe particulièrement sur les mitochondries, empêche aussi l'absorption de l'eau par les stomates; à 1 mg/l il bloque l'absorption de l'eau, bien qu'il n'empêche pas la lyse de l'amidon.

Tous ces corps expérimentés sont des substances toxiques et ne se rencontrent pas dans les cellules. Il n'en est pas de même de l'acide adénosine monophosphorique, qui, selon Bonner ([5]), stimule notablement la respiration des coléoptiles d'avoine. Effectivement, à 5-10 mg/l, il accélère légèrement la lyse de l'amidon et provoque une plus forte absorption de l'eau que chez les témoins, qui se traduit par une augmentation du diamètre de 30 à 40 %.

Nos expériences confirment les résultats obtenus par Hackett et Thimann sur l'absorption de l'eau des disques de pomme de terre et montrent que les cellules stomatiques se comportent à ce point de vue comme les autres cellules de réserve. Nous avons constaté, en outre, que l'absorption de l'eau peut être indépendante de la lyse de l'amidon.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mode d'action des substances synthétiques de croissance sur l'enracinement des boutures.* Note (*) de Mme **José Matteï**, transmise par M. Louis Emberger.

Poursuivant nos travaux sur l'action des substances synthétiques de croissance sur l'enracinement des boutures de diverses plantes tropicales, nous nous sommes préoccupés de rechercher quel pouvait être, pour ces plantes, le mécanisme d'action de ces substances et comment on pouvait concevoir leur influence sur la rhizogénèse.

On sait que plusieurs hypothèses ont été émises à ce sujet par les auteurs qui se sont préoccupés de ce problème.

Or, si, comme le pense Cooper ([1]) il y a, sous l'influence de l'acide indol-β-acétique, transport basipète de la rhizocaline, il est bien certain que l'amputation de la partie inférieure de la bouture, sur laquelle un premier trai-

([3]) Millerd et al., *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 37, 1951, p. 855.
([4]) Robertson et al., *Austral. J. Scient. Res.*, 4, 1951, p. 248.
([5]) *Amer. J. Bot.*, 36, 1949, p. 429.

(*) Séance du 30 mars 1953.
([1]) *Plant. Physiology*, 2, 1936,

tement par trempage a été appliqué, diminuera, ou supprimera, la possibilité d'enracinement de cette bouture après un deuxième trempage.

Pour tenter d'élucider ce problème, nous avons soumis des boutures d'*Acalypha obovata* Benth. à un premier traitement par trempage pendant 24 h, soit dans l'eau pure, soit dans l'acide indol-β-acétique, à diverses concentrations.

Ces boutures ont été ensuite toutes rincées à l'eau pure, puis divisées en deux séries. Certaines d'entre elles, constituant la série R, ont été sectionnées au-dessus de la partie trempée, puis ont subi un deuxième trempage de 24 h, le liquide utilisé pouvant être de même nature que pour le premier traitement ou pouvant être différent. D'autres, constituant la série NR, sont également soumises à un deuxième traitement par trempage, mais sans amputation préalable. Après quoi, les unes et les autres sont mises en terre dans une serre à multiplication, puis déterrées au bout de 12 jours pour examen.

Nous avons alors constaté, en premier lieu, que des boutures, trempées d'abord dans l'eau, puis dans l'acide, les unes après amputation et les autres sans amputation, ont fourni sensiblement le même nombre de résultats positifs (boutures enracinées) et ont présenté également le même nombre de racines, ce qui prouve que l'amputation n'a nullement perturbé le résultat final.

Pour les boutures ayant subi deux traitements par l'acide, les unes sans amputation intermédiaire et les autres avec amputation, s'il apparaît que cette opération ne diminue que faiblement l'importance de l'enracinement, nous avons pourtant observé que les boutures NR présentent un peu plus de racines que les boutures R.

Peut-on néanmoins, et en présence de différences aussi minimes, parler uniquement de transport basipète de la rhizovaline, comme le voudrait Cooper ? Il semble impossible d'admettre cette hypothèse, et l'on pourrait plutôt, comme l'admet Verleyen [2] penser à une action propre de l'acide indol-β-acétique sur les tissus.

On en trouve une preuve, semble-t-il, dans ce fait que des boutures, d'abord traitées par l'acide, puis soumises, après amputation, à un trempage dans l'eau pure, ont donné moins de racines que celles qui ont subi deux traitements par l'acide, lequel semble bien agir directement sur les cellules de la bouture pour provoquer la formation de racines.

Par contre, si nous considérons ce fait que des boutures, traitées d'abord par l'acide, puis par l'eau, ont présenté plus de racines que celles qui ont été traitées deux fois par l'eau (les deux traitements étant séparés par une amputation), il apparaît plus difficile d'invoquer une influence propre de

---

(2) *Le bouturage et les substances de croissance synthétiques*, Anvers, 1948.

l'acide indol-β-acétique comme facteur d'un enracinement plus important.

C'est pourquoi, dans ce cas tout au moins, nous nous rangerions assez volontiers à l'hypothèse de Bouillenne ([3]) sur l'existence d'une substance organo-formatrice (rhizocaline), qui se présenterait sous deux formes, l'une mobile, l'autre fixée. En effet, on peut considérer que le premier trempage dans l'acide a entraîné une mobilisation de la rhizocaline vers le bas de la bouture, et que cette rhizocaline mobile s'est accumulée, non seulement dans la région sectionnée, mais également dans la portion située au-dessus, alors que, dans les boutures traitées uniquement par l'eau, il n'y a pas eu déplacement de la rhizocaline mobile, d'où la présence d'un nombre moins grand de racines, à la formation desquelles la rhizocaline fixée aurait seule participé.

Remarquons encore que l'hypothèse de Bouillenne pourrait s'appliquer également à cette expérience relatée plus haut et qui nous a montré que des boutures ayant subi deux trempages successifs dans l'acide, sans amputation intermédiaire, ont donné un peu plus de racines que celles ayant été traitées de la même façon, mais recoupées entre les deux trempages. On peut, en effet, considérer que dans le premier cas, c'est la rhizocaline mobilisée par l'acide qui est la cause d'un meilleur enracinement, alors que dans le second, c'est la rhizocaline fixée qui, seule, doit avoir agi. Par ailleurs, la faible différence observée permet également de penser que la rhizocaline mobile n'est qu'en faible quantité et que son action est dès lors peu importante, en comparaison de celle de la rhizocaline fixée.

En résumé, nos expériences sur l'*Acalypha obovata*, ne permettent pas, pour expliquer l'action favorisante de l'acide indol-β-acétique sur les boutures de cette espèce, de retenir l'hypothèse de Cooper. Par contre, si certains de nos essais semblent indiquer une action propre de cet acide sur les cellules de la bouture, comme l'admet Verleyen, dans d'autres, les vues de Bouillenne sur une substance rhizogène mobilisable par l'auxine et sur une substance formatrice de racines fixée à tous les niveaux de la bouture nous apparaissent comme de nature à fournir une explication satisfaisante des faits enregistrés dans nos expériences.

GÉNÉTIQUE. — *Étude génétique du phénomène de Buller chez* Cytidia flocculenta (*Fr.*), Leucoporus brumalis (*Pers.*) *et* Schizophyllum commune *Fr.* Note de Mlle **Paule Terra**, présentée par M. Roger Heim.

L'analyse de la descendance du mycélium diploïdisé a permis à l'auteur de reconnaître la présence dans celui-ci d'un des noyaux du mycélium diploïdisant.

([3]) Bouillenne et M. Bouillenne-Walrand, *Lejeunia*, 2. (2). 1947, p. 17-36.

Chez les Basidiomycètes, la diploïdisation d'un mycélium primaire par un mycélium secondaire, découverte par Buller ([1]) chez *Coprinus radiatus* Fr. (= *C. lagopus* sensu Buller = *C. fimetarius* sensu Quintanilha), a été étudiée au point de vue génétique dans cette même espèce par Quintanilha ([2]). En s'adressant à des « races géographiques » interfertiles, cet auteur établit que la diploïdisation d'un mycélium primaire par un mycélium secondaire (*phénomène de Buller*), est réalisée par le passage d'un des noyaux du mycélium secondaire dans le mycélium primaire.

A notre connaissance, l'étude génétique du phénomène de Buller n'a été faite jusqu'à présent que chez *Coprinus radiatus* Fr.. Toutefois, récemment, H. P. Papazian ([3]) tenta de déterminer la constitution des noyaux du mycélium diploïdisé chez *Schizophyllum commune* Fr., en utilisant une méthode originale et élégante, d'une rapidité séduisante, mais trop indirecte pour donner des résultats aussi indiscutables que la méthode classique de Quintanilha.

C'est cette dernière méthode, longue mais sûre, que nous avons appliquée pour *Cytidia flocculenta* (Fr.), *Leucoporus brumalis* (Pers.) et *Schizophyllum commune* Fr.. Pour chacune de ces espèces, nous avons utilisé deux souches interfertiles. Le mycélium secondaire de formule $A_1B_1 + A_2B_2$ provenant de la souche I est ensemencé sur un disque gélosé, dans une boîte de Pétri, près du mycélium primaire A_3B_3, provenant du carpophore A_3A_4, B_3B_4 de la souche II. Ce mycélium primaire se laisse diploïdiser plus ou moins rapidement, puis produit des carpophores. Les mycéliums monospermes obtenus à partir de ceux-ci sont confrontés deux par deux, dans toutes les combinaisons possibles, afin de les classer dans les quatre groupes caractéristiques de la tétrapolarité.

Les cultures monospermes appartenant aux quatre groupes reconnus sont ensuite confrontées avec chacun des huit types d'haplontes des deux souches parentales. En examinant les résultats des confrontations, on peut reconnaître de quelle manière sont combinés les allèles de polarité dans les noyaux de ces mycéliums monospermes, et l'on arrive à la conclusion que le mycélium diploïdisé renferme un des deux noyaux du diplonte.

Tous les mycéliums monospermes d'un même groupe s'étant comportés de façon identique, nous pouvons résumer, dans le tableau ci-après, les résultats obtenus pour *Leucoporus brumalis* (Pers.) et *Schizophyllum commune* Fr.

Dans la colonne de droite, et en regard de chaque groupe, nous indiquons

---

([1]) *Researches on Fungi*, 4, 1931, p. 187.
([2]) *Bol. Soc. Broteriana*, 2e série, 13, 1938-1939, p. 425-486.
([3]) *Botan. Gaz.*, 112, 1950.

la constitution factorielle de polarité correspondante, que l'on peut déduire de l'examen de ce tableau.

	Souche I.				Souche II.				
	A_1B_1.	A_2B_2.	A_1B_2.	A_2B_1.	A_3B_3.	A_4B_4.	A_3B_4.	A_4B_3.	
1er groupe	—	+	—	—	+	+	+	+	A_1B_1
2e »	+	+	+	+	—	+	—	—	A_3B_3
3e »	—	+	—	+	—	+	+	—	A_1B_3
4e »	—	+	+	—	—	+	—	—	A_3B_1

Nous pouvons conclure que nous retrouvons, dans le mycélium A_3B_3 diploïdisé, un noyau A_1B_1, c'est-à-dire un des deux noyaux du diplonte confronté avec lui.

Chez *Cytidia flocculenta* Fr., nous avons aussi retrouvé dans le mycélium diploïdisé un des noyaux du mycélium diploïdisant, mais les résultats obtenus sont quelque peu différents, et feront l'objet d'un travail spécial.

Cette étude montre que ces trois espèces ont un comportement génétique tout à fait comparable à celui décrit par Quintanilha chez *Coprinus radiatus* Fr.. Ce comportement n'est donc pas particulier à une espèce d'un genre très spécialisé, mais s'observe dans des types d'organisation très variés : à hyménium lamellé (*Schizophyllum*), poré (*Leucoporus*) ou lisse (*Cytidia*).

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Synthèse phytosociologique des halipèdes du Nord de la Bretagne (Finistère à Ile-et-Vilaine).* Note de M. **Robert Corillion**, présentée par M. Roger Heim.

L'analyse de la végétation des halipèdes de Bretagne, effectuée de la presqu'île de Pont-l'Abbé à la Baie du Mont-Saint-Michel (64 localités, 250 relevés phytosociologiques), fait notamment apparaître la nécessité d'un remaniement des groupements végétaux par suite surtout de l'extension régionale des associations de la prairie marécageuse à Joncs et Carex (*Junceto-Caricion* n. n.).

La côte de Bretagne-Nord est une région de choix pour l'étude des halipèdes. Elle le doit surtout à l'amplitude exceptionnelle de ses marées. Ce très important facteur entraîne une remarquable séparation des zones de végétation, avec étalement vertical et horizontal maximum (étalement vertical des halipèdes à Saint-Malo : 3,30 m environ, contre : 1,80 m à Brest, 1,50 m à la Rochelle et Dunkerque, 1,05 m au Boucau).

L'étude des halipèdes bretons confirme dans ses grandes lignes la subdivision antérieurement admise par J. Braun-Blanquet, qui se traduit ici, au point de vue floristique et physionomique, par une très nette coupure entre la végétation de la slikke (*Salicornietalia*) et celle du schorre (*Juncetalia maritimi*).

1. Végétation pionnière de la haute slikke. — Elle se répartit en deux groupes d'associations : les associations de Spartines, parfois

transgressives sur le schorre (*Spartina stricta* Roth., *Sp. alterniflora* Lois., *Sp. Townsendi* Groves), et les associations de Salicornes. Les premières sont étroitement localisées en quelques points du littoral, les secondes possèdent une répartition très générale. L'association à *Salicornia herbacea* L. sera subdivisée lorsque seront mieux connues les diverses espèces habituellement confondues sous ce dernier nom et mieux précisées leurs affinités écologiques et géographiques. L'association à *Salicornia radicans* Sm. (*S. radicantis* Br. Bl.) assure en Bretagne la transition au schorre.

L'ensemble de cette végétation, cantonnée sur la haute slikke bretonne, forme une Alliance unique (*Salicornion*).

2. Végétation du schorre. — Elle révèle une nette originalité qui se traduit par la coexistence de trois types distincts de végétation, correspondant à trois types écologiques bien tranchés. De plus, elle se signale par la richesse floristique des associations en raison de la convergence sur le littoral breton d'éléments appartenant aux flores méditerranéenne et boréale.

a. La prairie salée à Obione et Glycérie maritime. — Elle caractérise tout le schorre inférieur soumis à de très fréquentes immersions marines. Les importantes étendues qu'elle occupe sont le domaine de prédilection des épais massifs d'Obione (*Obionetum portulacoidis* R. Cor. et H. des Abb.) et des prairies rases de Glycérie maritime (*Puccinellietum maritimæ* Br. Bl. et de L.). Elle possède la valeur d'une Alliance (*Puccinellion*) ayant pour espèces caractéristiques principales : *Obione portulacoides* (L.) Moq., l'Algue *Bostrychia scorpioides* Kütz., *Puccinellia maritima* Parlat. (= *Glyceria maritima* Wahlg.), *Aster Tripolium* L..

b. La prairie maritime marécageuse à Joncs et Carex. — Elle recouvre de larges espaces sur le schorre supérieur et peut se présenter localement à l'état transgressif sur le schorre inférieur, lorsque la dessalure y est assez notable (écoulements d'eau douce).

L'importance prise en Bretagne septentrionale par cette végétation est une conséquence du climat très humide (précipitations, état hygrométrique de l'air) et de la topographie côtière. En particulier, les eaux douces d'origine continentale (eaux d'imbibition et d'infiltration des hauteurs littorales) créent et entretiennent au niveau des halipèdes d'importantes zones marécageuses atteintes par la haute mer.

Les imprégnations permanentes d'eau douce, lorsqu'elles sont assez abondantes, favorisent l'association à *Carex extensa* Good. et *Juncus maritimus* Lmk. (*Junceto-Caricetum extensæ* Br. Bl. et de L.), très répandue sur la côte septentrionale bretonne. Les milieux temporairement ou faiblement humectés sont colonisés par l'association à *Juncus Gerardi* Lois. (*Juncetum Gerardii* Nordhagen).

Il est important de noter ici que la prairie de Jonc maritime (*Juncetum*

maritimi des Auteurs) apparaît en Bretagne comme une simple *variante* du *Junceto-Caricetum extensæ* pour les fonds de baies et d'estuaires, où elle s'étale largement.

La prairie maritime marécageuse de Joncs et Carex comprend donc deux associations principales. De plus, elle doit être élevée au rang d'Alliance (*Junceto-Caricion* n. n.), avec pour principales caractéristiques : *Carex extensa* Good., *Juncus maritimus* Lmk., *Juncus Gerardi* Lois., *Erythraea tenuiflora* Hoffm. et Link., *Glaux maritima* L., *Triglochin maritimum* L..

c. *La pelouse maritime à Festuca arenaria* Osbeck. et *Agropyrum littoreum* (Schum.) Ry. prédominants.

De tendance xérophile, cette pelouse colonise sur le schorre supérieur les milieux asséchés durant la période estivale. Elle se trouve fréquemment en rapport latéral avec la prairie de Joncs et Carex. Du schorre inférieur à la zone continentale, elle comprend une succession de trois associations principales : l'association à *Festuca arenaria* (*Festucetum arenariæ* Nordhagen p. p.), l'association à *Artemisia maritima* L. et *A. gallica* Willd. (*Artemisietum maritimæ* Hocquette), qui peuple les pentes du haut-schorre et l'association à *Agropyrum littoreum* (*Agropyretum littorei* nob.) qui assure le passage à la végétation continentale.

L'ensemble prend la valeur d'une Alliance (*Festucion*, de préférence à *Armerion*) dont les caractéristiques principales sont : *Festuca arenaria*, *Bupleurum tenuissimum* L., *Artemisia maritima*, *A. gallica*, *Agropyrum littoreum*, *Beta maritima* L., *Statice Dodartii* de Gir., *St. lychnidifolia* de Gir., *Lepturus incurvatus* Trin., *Frankenia lævis* L., *Spergularia salina* Presl..

Sont exclues des listes précédentes, les espèces repérables aux différents niveaux et dans les divers milieux du schorre. Elles ne peuvent être admises comme caractéristiques de l'une ou l'autre des trois Alliances précitées. Ce sont : *Agrostis alba* L., *Spergularia marginata* DC., *Statice Limonium* L., mais surtout : *Plantago maritima* L. et *Armeria maritima* Willd. qui se retrouvent l'une et l'autre à tous les niveaux et même en dehors du schorre.

PHYSIOLOGIE. — *Modification passagère de la vitesse d'hémolyse chez le Cobaye sous l'influence de l'alimentation*. Note (*) de Mme **Odette Lartigue** et M. **Jean-François Duplan**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

On constate un net ralentissement de la vitesse d'hémolyse à chaud du sang de cobaye, n'apparaissant que chez les animaux nourris au chou pendant les mois d'hiver; cette modification est liée à la présence d'un facteur inhibiteur plasmatique.

(*) Séance du 23 mars 1953.

Au cours d'un travail qui n'a pas encore été publié, nous avons été amenés à faire une étude de la cinétique d'hémolyse à chaud des hématies de cobaye. Pour atteindre ce but, un nombre important de cobayes a été examiné entre les mois d'octobre et de mars. La nourriture de ces animaux comportait une ration d'avoine et de son, supplémentée par du chou vert pour certains cobayes et par de la betterave pour certains autres. Tous les cobayes en expérience étaient des mâles adultes provenant d'un même élevage.

La technique d'hémolyse employée peut se résumer comme il suit : A une solution hypotonique de glucose dont la concentration est de 2,2 g %, on ajoute un prélèvement de sang tel que le rapport des deux volumes soit de 1/300; le système est ensuite porté à 54° C. Dans ces conditions, le temps d'hémolyse 50 % du sang normal de cobaye se situe entre 17 et 22 mn; le pourcentage d'hémolyse au temps 17 mn est de 41 % $\pm$ 2,3 (1) et de 60 % $\pm$ 1,35 (1) au temps 22 mn. Ces valeurs moyennes ont été calculées après examen de 50 animaux. En pratique, on vérifie pour chaque échantillon de sang que les pourcentages d'hémolyse aux temps 17 mn et 22 mn se placent dans les limites indiquées.

Cette technique a donné des résultats très constants jusqu'au mois de décembre pour les deux groupes d'animaux. Mais à partir de cette date on constate, chez quelques cobayes nourris au chou, des temps d'hémolyse 50 % nettement supérieurs à 22 mn, alors que les cobayes recevant de la betterave ne s'écartent jamais des limites précédemment déterminées.

Ce ralentissement de la vitesse d'hémolyse va en s'accentuant et s'observe sur un nombre de plus en plus grand d'animaux nourris au chou pendant le mois de janvier et le début de février, période à laquelle il est exceptionnel de trouver dans ce groupe un cobaye dont la vitesse d'hémolyse soit normale (*fig.* 1). A partir de février, les vitesses d'hémolyse commencent à se relever et reviennent progressivement vers la normale; un mois plus tard, le pourcentage d'hémolyse au temps 22 mn est en moyenne de 52 %, valeur très voisine de la limite inférieure du pourcentage d'hémolyse normal au même temps.

La figure 2 montre les fluctuations des pourcentages moyens d'hémolyse aux temps 17 mn et 22 mn observés dans une population de cobayes nourris au chou entre les mois d'octobre et de mars, chaque point étant la moyenne de cinq à huit déterminations. Au cours de la même période, nous rappelons que, dans le groupe nourri à la betterave, le pourcentage moyen d'hémolyse se maintient toujours dans les limites de 41 % $\pm$ 2,3 (1) au temps 17 mn et de 60 % $\pm$ 1,35 (1) au temps 22 mn.

La détermination du temps d'hémolyse 50 % a été effectuée par la même technique : d'une part sur des hématies lavées, puis mises en suspension

(1) Standard deviation.

dans un volume de solution de Tyrode égale à celui du plasma enlevé; d'autre part, sur des hématies en présence de plasma. Cette expérience a montré que les hématies isolées des cobayes, dont par ailleurs la vitesse d'hémolyse du sang entier dilué est ralentie, ont une vitesse d'hémolyse identique à celle des hématies des cobayes dont la vitesse d'hémolyse du sang entier est normale, mais que le plasma des premiers animaux contient un facteur inhibiteur de l'hémolyse en solution hypotonique glucosée à 54° C.

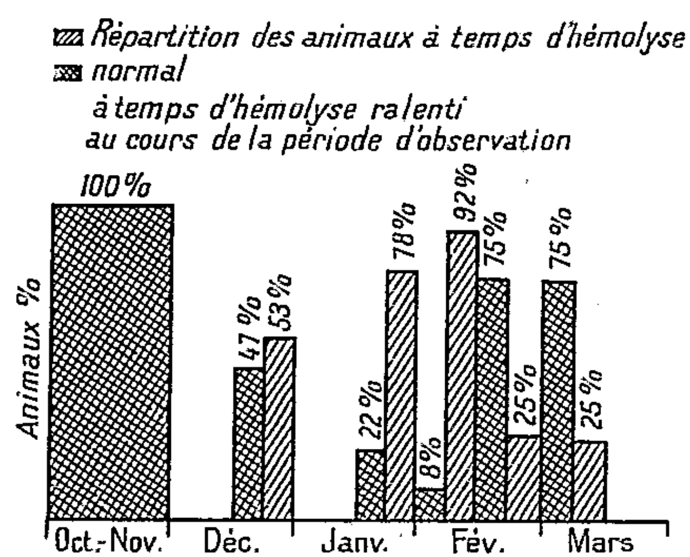


Fig. 1. — Cobayes nourris au chou.

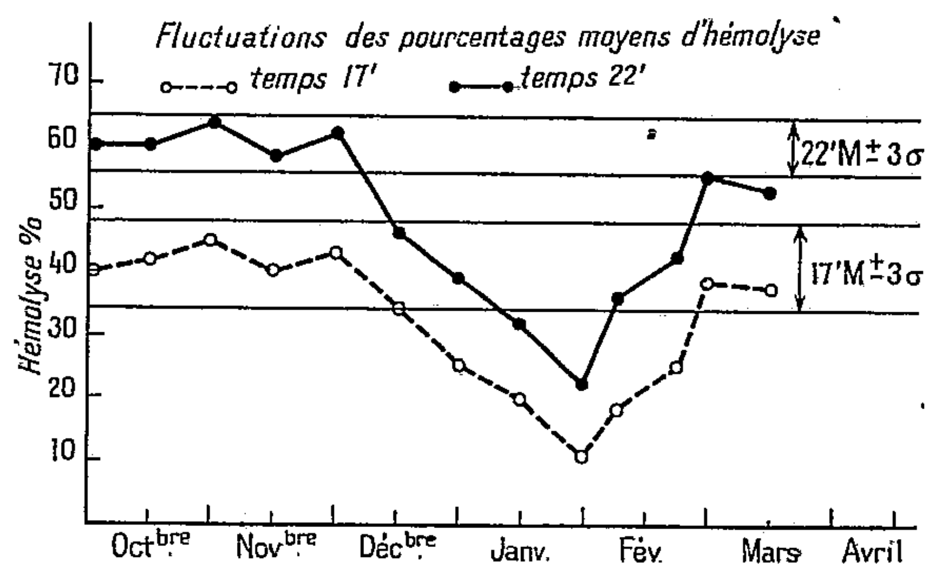


Fig. 2. — Cobayes nourris au chou.

Comme Ponder, dans un de ses travaux ([2]), a souligné le rôle inhibiteur des fractions lipoprotéiques du plasma sur les lysines des tissus et du sang, et que, d'autre part, Page et Mc Cubbin ([3]) ont signalé récemment des modifications plasmatiques réversibles portant sur certaines fractions lipoprotéiques chez des chiens rendus hypothyroïdiens, il semble qu'une interprétation du phénomène observé ici puisse être cherchée dans le pouvoir goîtrogène du chou étudié par Webster, Marine et leurs collaborateurs ([4]) et ([5]). En 1931, ces auteurs ont constaté que le pouvoir goîtrogène était maximum dans le chou d'hiver ([6]). D'ailleurs, plusieurs de nos cobayes nourris au chou, sacrifiés en décembre et janvier au cours d'autres expériences, présentaient une nette hypertrophie thyroïdienne et de l'exophtalmie. Il est permis de supposer qu'une baisse passagère de l'activité de la thyroïde se manifeste pendant les mois d'hiver chez les cobayes nourris au chou, et puisse causer des modifications plasmatiques susceptibles d'amener un ralentissement de la vitesse d'hémolyse dans nos conditions expérimentales.

([2]) *J. Gen. Physiol.*, 35, 1951-1952, p. 361.

([3]) I. H. Page et J. W. Mc Cubbin, *Circulation*, 5, 1952, p. 390 et 397 cité dans L. A. Lewis, A. A. Green et I. H. Page, *Amer. J. Physiol.*, 171, 1952, p. 391.

([4]) B. Webster et A. M. Chesney, *Amer. J. Pathol.*, 6, 1930, p. 275.

([5]) D. Marine, E. J. Bauman et A. Cipra, *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, 26, 1929, p. 822.

([6]) B. Webster, D. Marine et A. Cipra, *J. Exp. Med.*, 53, 1931, p. 81.

PHYSIOLOGIE. — *Recherche et mesure de l'action narcobiotique sur les Infusoires*. Note de MM. **Philippe Decourt** et **Georges Anguera**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Claude Bernard n'avait pas réussi à provoquer la narcose réversible des infusoires. On peut non seulement la mettre en évidence mais la mesurer grâce à l'étude, de la rapidité d'absorption de grains de carmin par ces organismes.

L'un de nous a montré, dans une Note précédente, que des dérivés de la phénothiazine sont doués d'une forte activité narcobiotique. Celle-ci ne peut être affirmée que si elle se traduit par une diminution réversible de l'activité cellulaire aux concentrations actives, l'inhibition devenant irréversible aux concentrations plus fortes ([1]). Bien qu'il supposât que l'action « anesthésique » réversible de l'éther et du chloroforme porte sur tous les organismes vivants, Claude Bernard n'avait pas réussi à la mettre en évidence sur les infusoires parce que, disait-il, « l'éther ou le chloroforme tuent très rapidement les infusoires; je n'ai pu réussir à en graduer l'action ». Ayant échoué aussi avec les œufs d'animaux, il ajoutait : « On pourrait peut-être réussir en étudiant mieux les circonstances dans lesquelles il faut se placer » ([2]).

Lors de nos premières études sur l'action narcobiotique de dérivés de la phénothiazine, réalisées avec R. Ducrot, nous avions pu observer une action réversible sur les mouvements d'infusoires d'espèces indéterminées. Désirant étudier ensuite le phénomène dans des conditions plus précises sur des infusoires d'une espèce déterminée, *Tetrahymena piriformis*, nous nous sommes heurtés à la même difficulté qui, semble-t-il, avait arrêté Claude Bernard : l'inhibition des mouvements n'apparaissait, le plus souvent, qu'à des concentrations médicamenteuses mortelles pour les infusoires. La mort, qui était provoquée par un gonflement tel des infusoires qu'il aboutissait à leur éclatement, nous a paru pouvoir s'expliquer par la paralysie de la vacuole contractile qui accompagne, ou même précède, la paralysie des cils vibratiles (des expériences précédentes ayant montré que la destruction élective de la vacuole contractile entraîne le gonflement rapide et l'éclatement des infusoires).

Nous avons alors cherché un autre moyen d'observation capable de révéler une inhibition réversible de l'activité cellulaire à des concentrations médicamenteuses plus faibles, et suffisamment précis pour que l'activité narcobiotique puisse être mesurée. Nous avons ainsi abouti à la technique suivante :

A 2 cm^3 de solutions de la drogue à des concentrations variées,

---

([1]) Ph. Decourt, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1195.

([2]) Cl. Bernard, *Leçons sur les phénomènes de la vie, communs aux animaux et aux végétaux* (Paris, 1878, Baillère édit.).

on ajoute 2 cm³ d'une culture de *Tetrahymena piriformis* vieille de 5 à 6 jours et faite dans une solution de peptone protéosée à 5 °/₀₀, à pH 5. Une heure après, on ajoute 0,5 cm³ d'une suspension fine de grains de carmin. Une heure après avoir ajouté le carmin, les infusoires sont examinés sur lame après avoir été tués par la vapeur d'acide osmique. On compte les grains de carmin contenus dans 20 infusoires pour chaque tube et un tube témoin (sans drogue).

Bien que le nombre de grains de carmin absorbés par chaque infusoire soit très variable sur une même lame, la moyenne établie sur 20 infusoires est relativement fixe dans les mêmes conditions expérimentales. Voici, par exemple, les nombres trouvés dans les témoins de six expériences faites avec la même culture et la même suspension de carmin : 14, 14, 14,7, 17, 14, 16.

L'action narcobiotique se traduit par une forte diminution de la moyenne des grains de carmin absorbés après 1 h par rapport aux témoins. Par exemple, avec le chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3'-propyl)-10 phénothiazine, dans une expérience où la moyenne des grains de carmin absorbés par les infusoires témoins en 1 h s'élevait à 14, cette moyenne s'abaissait à 7 dans le tube contenant la drogue à la concentration de 1 pour 280 000 et tombait à 0,3 pour la concentration de 1 pour 140 000. Même à cette dernière concentration, les infusoires ont conservé leur motilité sensiblement normale et l'on reste éloigné de l'action irréversible (celle-ci n'étant obtenue qu'à une concentration voisine de 1 pour 30 000 avec cette drogue).

Si on laisse les infusoires plus longtemps en présence de grains de carmin, on constate que les moyennes augmentent, mais relativement plus lentement chez les témoins déjà bourrés de grains que chez les traités, de sorte que la différence entre les divers tubes diminue. Il s'agit donc d'un ralentissement de l'activité des infusoires, c'est-à-dire d'une « narcose » (qui signifie éthymologiquement « engourdissement »).

Ce procédé permet de mesurer, avec une précision satisfaisante, l'activité narcobiotique d'une série de corps.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Rôle des hormones sexuelles sur le développement* in vitro *des canaux de Müller de l'embryon de Poulet femelle différencié*. Note (*) de Mme **Denise Scheib-Pfleger**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'évolution et la différenciation des canaux de Müller de l'embryon de Poulet de sexe génétique ♀ diffèrent suivant qu'il s'agit du conduit droit ou du conduit gauche. Le canal de Müller gauche se développe considérablement et se transforme en oviducte; le canal de Müller droit, par contre, régresse, et il n'en persiste, à l'éclosion, qu'un rudiment cloacal.

Les expériences de castration embryonnaire ([1]), avaient montré qu'en l'absence de gonades (donc de sécrétions hormonales), les canaux de Müller droit et gauche persistaient sur toute leur longueur. Ceci démontrait que l'hormone ♀ n'était pas nécessaire au maintien des canaux de Müller.

Les hormones sexuelles ont-elles toutefois une influence sur la croissance et le développement ultérieur de ces canaux ?

Méthodes. — En employant les techniques de culture d'organes, mises au point par E. Wolff et K. Haffen ([2]) et de microdosages d'azote total ([3]), nous avons constaté que, malgré les conditions offertes par les milieux de culture et favorables à d'autres organes embryonnaires, on n'obtient jamais de croissance des canaux de Müller ♀ gauches de 13 jours (perte d'N total d'environ 15 % après 4 jours) ([4]), mais seulement une bonne survie des canaux de Müller de 9 jours ([5]), ([6]). Les canaux de Müller droits, par contre, continuent à régresser et à se dégrader (perte de N total de l'ordre de 32 % après 4 jours).

Lors de la culture *in vitro*, faite sur des milieux à base de jus d'embryons de sexe indifférencié, donc pratiquement anhormonal, on élimine toute influence de l'organisme, en particulier celle des sécrétions hormonales.

Nous basant sur ces données, nous avons repris la culture de canaux de Müller gauches de 13 jours en ajoutant des hormones sexuelles aux milieux. Nous avons employé l'une ou l'autre des hormones suivantes mises en suspension dans du liquide de Tyrode :

Groupe androgène ♂ : propionate de testostérone 1,5 mg/cm³; *trans*-déhydro-androstérone 1,5 mg/cm³.

Groupe oestrogène ♀ : dipropioniate d'oestradiol 0,5 mg/cm³; acide doisynolique 0,5 mg/cm³ (sel de Na de l'acide *n-bis*-déhydro).

Pour toutes les séries, nous avons prélevé des témoins, avant explantation.

Résultats. — *Les canaux de Müller droits de* 13 *jours* sont incapables de se maintenir sur milieu standard anhormonal, et continuent à régresser *in vitro* en l'absence de toute influence de l'organisme (perte de N total de 30 à 33 %). Les hormones ♂ favorisent la régression et la perte azotée, en déterminant une nécrose générale des tissus (perte azotée de 47 à 50 %); l'hormone ♀, par contre, arrête net cette régression en exerçant une action protectrice sur les tissus, et en favorisant une excellente survie de l'organe, avec croissance (gain de N total de + 7 à + 17 %), et dans certains cas, un début de différenciation de la glande coquillière.

(*) Séance du 30 mars 1953.

([1]) Et. Wolff et Em. Wolff, *J. Exp. Zool.*, 116, 1951, p. 59-98.

([2]) *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

([3]) D. Pfleger, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 425-429.

([4]) D. Scheib-Pfleger, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (séance du 21 février).

([5]) Et. Wolff et Y. Lutz-Ostertag, *C. R. Assoc. Anat.*, 1952, p. 1-15.

([6]) D. Scheib-Pfleger, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (séance du 21 février).

Le facteur déterminant la régression du canal de Müller droit est donc bien une substance hormonale et cette régression n'est pas due à l'absence d'hormones (*cf.* Castration et cultures de canaux de Müller ♀ de 9 jours). Au contraire dans les conditions de l'expérience, une hormone œstrogène a empêché la régression du canal droit.

Les canaux de Müller gauches de 13 *jours*, en l'absence d'hormones, ne survivent pas intégralement sur les milieux de culture (perte azotée d'environ 15 % après 4 jours), malgré un aspect morphologique sain. Les hormones ♂ nécrosent entièrement ces canaux, provoquent la régression de la glande coquillière et activent la perte de leur substance (perte de 38 à 40 % après 4 jours). Les hormones ♀ permettent, outre une meilleure survie, la croissance (gain azoté de 18 à 27 %) et la différenciation (développement de la glande coquillière). Les substances œstrogènes, sécrétées par l'ovaire sont donc bien nécessaires, à partir d'un certain stade, pour provoquer, chez le normal, le développement et la différenciation du canal de Müller gauche en oviducte.

Conclusions. — Les canaux de Müller de Poulet ♀ différencié de 13 jours, explantés *in vitro* sur milieu nutritif anhormonal, ne survivent que partiellement. Par contre, en présence d'hormone ♀, ils se développent et croissent. Si l'hormone ♀ n'est pas nécessaire au maintien des canaux de Müller ♀, elle est par contre indispensable pour stimuler leur croissance. Le canal de Müller droit continue à régresser et à se dégrader *in vitro*, l'adjonction d'hormone ♀ a permis d'arrêter la régression et même de stimuler le développement de ce canal. Les hormones ♂, en provoquant la nécrose et la dégradation des tissus, ont permis de constater que, à ce stade, les canaux de Müller sont encore sensibles à leur influence, comme ils le sont à des stades plus jeunes.

BIOLOGIE. — *Localisation et métabolisme des pigments caroténoïdes chez* Carsinus mænas *Pennant*. Note de M. **Roland Lenel**, présentée par M. Louis Fage.

Étudiant (1) les propriétés et la nature des pigments caroténoïdes du Crabe *Carcinus mænas*, nous avons signalé que certains d'entre eux pouvaient se présenter de façon particulière selon les organes. Ainsi, d'un animal entier on extrait : *a* du β carotène; *b* un pigment jaune rappelant la xanthophylle par beaucoup de points; *c* un pigment à réactions d'astaxanthine, mais à courbe avec maximum unique vers 455 mμ dans l'hexane; *d* un pigment semblable, mais ayant son maximum vers 470 mμ; *e* de l'astacine résultant vraisemblablement de l'oxydation en cours d'extraction des deux pigments précédents. Dans l'hypoderme, nous avons trouvé les mêmes pigments avec les mêmes caractères.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1090.

Dans la carapace, se trouve un pigment montrant un spectre à deux maxima vers 455 mμ et 473 mμ dans l'hexane; il paraît pourtant homogène et il est entièrement hypophasique. Il y a là un fait contradictoire avec les travaux de Fabre et Lederer ([2]) qui signalent un pigment épiphasique dans la carapace de certains Crustacés. Dans l'ovaire on met en évidence : du β carotène; un pigment jaune comme le pigment *b* de l'animal entier, et un pigment hypophasique avec courbe présentant des maxima à 455 et 473 mμ.

L'hépatopancréas renferme du β-carotène en grande quantité et une série de deux pigments au moins, assez singuliers dans leurs propriétés, avec des courbes ayant plusieurs maxima, variables d'ailleurs.

Discussion. — Le pigment jaune *b* se présente le plus souvent comme épiphasique avant la saponification et hypophasique après; il garde pourtant après cette transformation les mêmes propriétés chromatographiques et la même courbe qui est très proche de celle de l'α-carotène. Ces caractères sont ceux de la xanthophylle qui est donc estérifiée dans l'animal entier. Mais il arrive, dans l'ovaire par exemple, que le pigment reste épiphasique après la saponification et que la courbe ait même maxima que le β-carotène. On a donc, à ce moment, même courbe et même caractère épiphasique que le β-carotène, tandis que le chromatogramme est celui de la xanthophylle.

D'autre part, pour l'hépatopancréas, nous trouvons sur la colonne d'alumine outre le β-carotène, une bande orange ne laissant pas toujours trace d'astacine après élution, au contraire de l'astaxanthine qui en forme toujours. Ce pigment ne s'oxyde donc pas spontanément et pourtant la saponification donne tout de même de l'astacine. La courbe spectrométrique présente des maxima nombreux, variables, et mal définis. Dans d'autres cas ce même organe peut donner un pigment qui semble homogène, dont l'oxydation forme un peu d'astacine et ayant une courbe présentant les mêmes maxima que le β-carotène mais à bande plus large. Devant toutes ces variations, nous pouvons entrevoir une série de pigments, quelquefois mélangés, qui, sans être identiques, présentent des caractères voisins et semblent nous acheminer vers des formes à structure de plus en plus complexe. Nous savons aussi que les pigments *c* et *d* précédents ne doivent représenter que des formes très voisines de l'astaxanthine et pourtant le maximum de l'un est décalé de l'autre de 15 à 20 mμ. Nous admettrons avec certains auteurs ([3]) que cet écart ne peut être causé ni par la présence de grande quantité de graisse, ni par celle d'esters différent de l'astaxanthine. Comme eux, nous envisageons plutôt l'existence de formes stéréoisomères. Il est bien connu d'ailleurs, que le simple déplacement d'une liaison double ou l'apparition d'un groupement — CO, par exemple, chez un caroténoïde se traduit par un déplacement du maximum pouvant atteindre 20 mμ. Ces mêmes faits modifient les caractères chromatographiques, c'est ce que l'expérience nous a aussi montré.

([2]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 16, 1934, p. 105.

([3]) R. Grangaud, C. Chechan et Mlle R. Massonet, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1025.

Il existe donc, chez *Carcinus maenas* deux pigments à caractères constants et bien définis : le β-carotène d'une part, qui est apporté par la nourriture, et des esters d'astaxanthine qui sont formés par l'organisme à partir du β-carotène. Il n'est donc pas impossible de déceler des formes intermédiaires entre ces deux extrêmes, et particulièrement dans les organes où le métabolisme est le plus actif : hépatopancréas ou ovaire. On sait que la molécule des caroténoïdes est très sensible aux réactions d'oxydation et il est probable, comme le pensent Heilbron et Cook ([4]), que les époxydes entre autres, jouent un grand rôle dans la biologie de ces substances. En outre, on connaît les dérivés à un ou deux groupements hydroxyles et ceux à un ou deux groupements cétones; sans prétendre avoir là les termes de passage eux-mêmes, ceci montre que des constituants intermédiaires entre β-carotène et astaxanthine (3.3'-dihydroxy-4.4' dicéto-β-carotène) existent bien.

Si nous considérons le cas des animaux ayant subi l'ablation des pédoncules oculaires, nous savons ([5]) que, en général, les Crabes rougissent fortement après l'opération. L'analyse des pigments nous a montré une très forte diminution de la quantité de β-carotène dans l'animal; or, l'ablation des pédoncules oculaires entraîne une augmentation de 60 % de la consommation d'oxygène (Scudamore, 1947). Si nous rapprochons ces deux faits, nous expliquerons la disparition du β-carotène par une oxydation prononcée provoquant le rougissement de l'animal par formation d'astaxanthine ou autres caroténoïdes.

En résumé, nous avons montré la nature des pigments présents dans les organes du Crabe *Carcinus mænas*. Devant la complexité de certains, nous avons pensé à l'existence d'intermédiaires plus ou moins oxydés entre le β-carotène, pigment exogène, et l'astaxanthine, pigment endogène, ou à ses stéréoisomères. D'autre part, le rougissement des animaux opérés des pédoncules oculaires, semble être la manifestation d'une forte augmentation de la consommation d'oxygène, transformant le β-carotène en pigment plus coloré.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de l'acétate de désoxycorticostérone, de la progestérone, du benzoate de dihydrofolliculine ou d'une carence en vitamine C sur la production et l'évolution d'hépatites provoquées par le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Albert Delaunay** et Mlle **Yvonne Bardou**, transmise par M. Gaston Ramon.

Progestérone et benzoate de dihydrofolliculine ont peu d'effet. L'acétate de désoxycorticostérone augmente nettement l'intensité des réactions conjonctives. La carence en vitamine C, au contraire, diminue cette intensité.

([4]) *Endeavour*, 10, 1951, p. 40.
([5]) R. Lenel et A. Veillet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1064.

(*) Séance du 30 mars 1953.

Par un travail publié en 1950 (¹), K. Aterman a montré que la cortisone était capable de diminuer, chez les rats intoxiqués par le tétrachlorure de carbone, les réactions conjonctives du foie. L'année suivante, C. Cavallero, G. Sala, A. Amira et M. Borasi (²) ont pu confirmer l'exactitude de ces données; eux aussi ont remarqué que, si l'hormone ne modifie qu'assez peu la production de la dégénérescence graisseuse, elle atténue nettement l'intensité des phénomènes qui normalement surviennent dans la trame fibrillaire. De ces observations, sans doute, devons-nous rapprocher, encore qu'elles soient beaucoup moins démonstratives, celles qui ont été faites en 1945, par J. Loeper (³).

Au cours de nos recherches touchant l'action des hormones et des carences vitaminiques sur l'évolution des réactions inflammatoires (recherches encore inédites), nous avons eu l'occasion d'étudier histologiquement les altérations hépatiques qui avaient pris place chez des rats et des cobayes intoxiqués par le CCl_4 mais soumis en même temps à des injections d'hormones ou à une carence en vitamine C. Ce sont les résultats fournis par ces études que nous voudrions présenter ici.

Première série d'expériences. — 48 rats mâles, pesant environ 100 g, ont été traités deux fois par semaine par une injection sous-cutanée de CCl_4 (dose de chaque injection : 0,2 cm³). Ces animaux ont reçu en outre, également deux fois par semaine et en injection intrapéritonéale, soit 2,5 mg d'acétate de désoxycorticostérone (12 rats) soit 1 mg de benzoate de dihydrofolliculine (12 rats), soit 1,7 mg de progestérone (12 rats). 12 rats traités seulement par le CCl_4 servaient de témoins. Un mois après le début du traitement, les rats survivants (9 dans le premier lot, 8 dans le second 11 dans le troisième et le quatrième) ont été sacrifiés par asphyxie. A l'autopsie, ont été prélevés et mis dans le fixateur de *Duboscq Brazil* des fragments de foie et de plus, ceci afin de nous permettre d'étendre nos recherches antérieures (⁴), les testicules et divers éléments du tissu lymphoïde (rate, ganglions, thymus). Toutes ces pièces ont été soumises ultérieurement aux techniques histologiques classiques. Colorations des coupes par l'hématéine-éosine et les trichromes Lumière.

Résultats. — 1° *Rats traités par le tétrachlorure de carbone seul (témoins).* *a.* Lésions hépatiques : dégénérescence graisseuse et nécroses cellulaires assez peu marquées. Réactions conjonctives de moyenne intensité; *b.* Testicules et organes lymphoïdes : normaux.

2° *Rats traités par le* CCl_4 *et le benzoate de dihydrofolliculine.* *a.* Lésions hépatiques : comparables à celles des rats témoins. En outre, quelques

(¹) *Lancet*, **2**, 1950, p. 517.
(²) *Lancet*, **1**, 1951, p. 55.
(³) *Revue du Foie*, **4**, 1945, p. 45.
(⁴) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1587.

nappes hémorragiques; *b.* Organes lymphoïdes : normaux; *c.* Testicules : atrophiés. Très nombreuses pycnoses cellulaires mais aucune réaction dans la trame conjonctive.

3° *Rats traités par le* CCl_4 *et la progestérone. a.* Lésions hépatiques : cette fois encore comparables aux précédentes; *b.* Organes lymphoïdes et testicules : normaux.

4° *Rats traités par le* CCl_4 *et l'acétate de désoxycorticostérone. a.* Lésions hépatiques : importante dégénérescence graisseuse avec nécrose cellulaire, pycnose et caryolyse. Surtout, réactions conjonctives extrêmement marquées : couronnes d'éléments mononucléés autour de la plupart des vaisseaux, infiltration de la trame par des lymphocytes, fibres épaissies (toutes ces réactions étant constantes); *b.* Organes lymphoïdes et testicules :normaux.

Ce sont évidemment ces derniers résultats qui apparaissent les plus intéressants, le pouvoir sclérogène de la désoxycorticostérone se trouvant une fois encore démontré. On savait déjà (travaux étrangers et français, confirmés par nous) que cette hormone était en mesure d'intensifier les processus conjonctifs dans les foyers inflammatoires cutanés. Nous pouvons ajouter maintenant qu'elle peut intensifier également ces processus lorsqu'ils sont secondaires à la production de lésions de dégénérescence.

Deuxième série d'expériences. — 60 cobayes mâles ont reçu deux fois par semaine une injection sous-cutanée de tétrachlorure de carbone (0,2 cm^3 par injection) tout en recevant au même moment une alimentation carencée en vitamine C. 19 de ces animaux ont montré au bout de 25 jours les symptômes cliniques caractéristiques du scorbut. Ils ont alors été sacrifiés. Examen histologique du foie : importantes lésions cellulaires de nécrose et de dégénérescence. En revanche, réactions conjonctives, cellulaires (éléments mononucléés) et fibreuses, très peu marquées.

Ces résultats confirment de leur côté ce que l'on connaissait déjà de l'effet anti-inflammatoire d'une carence en acide ascorbique. Nous reviendrons sur ce point plus tard.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AVRIL 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 30 mars 1953, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Jean Leray** pour occuper, dans la Section de Mécanique, la place vacante par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Jean Leray** prend place parmi ses Confrères.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'interprétation de la Mécanique ondulatoire à l'aide d'ondes à région singulière.* Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur précise la forme que doivent avoir les ondes à région singulière envisagées par sa théorie de la double solution. Il montre que l'image ainsi obtenue est la conséquence naturelle des idées qui l'avaient guidé lors de la découverte de la Mécanique ondulatoire.

Nous rappellerons que dans notre théorie de la double solution ([1]), on admet que, quand la Mécanique ondulatoire usuelle décrit un corpuscule dans l'espace à trois dimensions à l'aide d'une onde continue

$$\Psi = a(x, y, z, t)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi(x,y,z,t)},$$

on devrait employer pour décrire vraiment la réalité physique une onde à singularité

$$u = f(x, y, z, t)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi(x,y,z,t)}$$

où f comporte une petite région singulière en général mobile et où φ est la

---

([1]) *Journ. de Phys.*, 6e série, 8, mai 1927, p. 225.

même fonction de phase que dans Ψ. On montre alors que le mouvement de la région singulière est donné par la « formule du guidage »

$$\vec{v} = -\frac{c^2}{\frac{\partial\varphi}{\partial t}} \overrightarrow{\text{grad}}\, \varphi \tag{1}$$

qui, pour les vitesses faibles par rapport à c, se réduit à $\vec{v} = -(1/m)\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\varphi$. De plus, conformément à l'interprétation usuelle, il paraît légitime de considérer la quantité $a^2 = |\Psi|^2$ comme donnant la probabilité de présence de la singularité en chaque point et à chaque instant. Ainsi la réalité physique serait décrite par l'onde u, l'onde Ψ n'étant qu'une onde fictive servant à l'évaluation des probabilités.

Rappelons aussi ([2]) que, alors que Ψ obéit partout à l'équation d'ondes linéaire de la Mécanique ondulatoire, u n'obéit sans doute à cette équation qu'en dehors de sa région singulière et dans cette région où elle prend des valeurs très élevées, elle doit obéir à une équation non-linéaire.

On est alors à se poser la question suivante. Considérons un système quantifié formé d'un seul corpuscule. La Mécanique ondulatoire usuelle le décrit à l'aide d'une fonction Ψ : elle définit les valeurs propres E_n de l'énergie et les fonctions propres correspondantes

$$\Psi_n = a_n(x, y, z)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\chi_n(x,y,z)}\, e^{\frac{2\pi i}{h}E_n t}.$$

La fonction a_n qui est normée à l'unité doit être nulle aux limites du domaine D correspondant au problème envisagé. Si l'on admet que dans un état stationnaire, la réalité physique est décrite par une onde

$$u = f(xyzt)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\chi(xyz)}\, e^{\frac{2\pi i}{h}Et},$$

la question est de savoir pourquoi E est nécessairement égal à l'un des E_n. Pour le comprendre, nous pouvons, comme l'a suggéré M. Vigier, décomposer u en une partie singulière u_0 qui serait très grande dans la région singulière et très petite en dehors, et une partie régulière $v(xyzt)$ qui obéirait partout à l'équation d'ondes linéaire. Si nous admettons que v s'annule aux limites du domaine D, nous pourrons écrire un développement de la forme $v = \sum_n d_n \Psi_n$ avec des coefficients d_n constants.

Nous devons alors écrire

$$u = u_0 + \sum_n d_n \Psi_n. \tag{2}$$

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 265.

Cette relation devant être valable en tout point à tout instant, nous en déduisons

$$(3)\quad d_n = 0 \quad \text{pour} \quad n \neq m, \qquad E = E_0 = E_m, \qquad \chi = \chi_0 = \chi_m, \qquad u = u_0 + d_m \Psi_m.$$

d_m est un coefficient bien déterminé et non soumis à la condition de normalisation $|d_m| = 1$, puisque u est une réalité physique. En dehors de la région singulière, on a sensiblement $u = v = d_m \Psi_m$.

Il ne faut surtout pas confondre la fonction Ψ_m arbitraire normée à l'unité qui est une représentation statistique fictive du $m^{\text{ième}}$ état stationnaire avec la partie régulière $v = d_m \Psi_m$ de l'onde u qui a une valeur physique bien déterminée. La fonction Ψ n'est pas une réalité physique, mais comme v est proportionnelle à $\Psi = \Psi_m$, une confusion peut facilement s'introduire ici. Dans le cas d'un système de corpuscules, au contraire, l'onde Ψ est définie dans l'espace de configuration visiblement fictif alors que les ondes u doivent être définies dans l'espace physique : on ne peut plus méconnaître alors la différence entre l'onde u description réelle des corpuscules et l'onde Ψ normée à caractère statistique et purement fictif.

Passons maintenant au cas plus général d'un corpuscule dans un état non stationnaire. Son onde Ψ sera de la forme

$$\Psi = \sum_n c_n a_n(xyz)\, e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_n(xyzt)}$$

avec la condition de normalisation $\sum_n |c_n|^2 = 1$. Ce qui précède nous conduit à penser que la fonction v doit ici avoir la forme $v = K\Psi$ où K est une constante à signification physique ayant une valeur bien définie. Si nous posons

$$u = f e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi'}, \qquad u_0 = f_0 e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_0}, \qquad \Psi = e\, a^{\frac{2\pi i}{h}\varphi}$$

où les amplitudes et les phases sont fonctions de $xyzt$, nous devrons avoir en tout point à tout instant.

$$(4)\qquad f e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi'} = f_0 e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_0} + K a e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi}$$

et nous sommes conduit à poser $\varphi' = \varphi_0 = \varphi$. En dehors de la région singulière, on aura alors $u = K\Psi = K a e^{(2\pi i/h)\varphi}$; l'onde u y sera un multiple bien défini de la fonction Ψ normée.

L'accord des phases qui est la clef de voûte de la théorie de la double solution doit donc toujours être réalisé pour que la fonction singulière u_0 puisse « engrener » avec la fonction régulière v qui lui sert de base. On peut considérer ce résultat comme le couronnement de l'idée fondamentale qui a été à la base de nos premières recherches sur la Mécanique ondulatoire suivant laquelle *le corpuscule est assimilable à une petite horloge qui se déplace dans une onde de manière à rester constamment en phase avec l'onde.*

Ces idées se transposent dans le cas d'une onde en propagation libre en se souvenant que seuls les trains d'onde limités ont une existence physique. Pour tous les genres de corpuscules, les phénomènes de diffraction et d'interférences trouvent alors leur explication. Par exemple dans le cas des photons, la partie régulière v de l'onde u est une onde lumineuse du type classique à amplitude bien définie. Au sein de cette onde glisse une très petite région singulière dont le mouvement est donné par la formule (1) seule capable d'assurer d'une façon permanente la concordance des phases entre la partie singulière de l'onde u et la partie régulière qui lui sert de support. Ce point de vue semble permettre d'expliquer le succès des prévisions de la théorie classique en les rendant compatibles avec l'existence de corpuscules *localisés*. L'onde Ψ normée qui est fictive n'intervient que pour exprimer les résultats statistiques des interférences et de la diffraction.

Pour l'électron de Dirac, comme la fonction d'onde Ψ a quatre composantes Ψ_k, on aura à considérer des développements de la forme

$$\Psi_k = \sum_n c_n \Psi_{n,k} \qquad (k = 1, 2, 3, 4) \tag{5}$$

$\Psi_{n,k}$ étant la k^e composante de la n^e fonction propre et les c_n ne dépendant pas de l'indice k. Après avoir posé $v_k = K\Psi_k = K a_k e^{(2\pi i/h)\varphi_k}$, on sera conduit à écrire avec des notations évidentes

$$f_k e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi'_k} = f_{0,k} e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_{0,k}} + K a_k e^{\frac{2\pi i}{h}\varphi_k} \tag{6}$$

et à en conclure que $\varphi'_k = \varphi_{0,k} = \varphi_k$ pour chaque valeur de k. En dehors de la région singulière, on aura sensiblement $u_k = K\Psi_k$, K ayant une valeur bien définie. Chaque composante u_k y est donc proportionnelle à la composante k de la fonction d'onde normée Ψ. En comparant avec une Note récente de M. Vigier ([3]), on verra que la singularité suit la ligne de courant de la théorie de Dirac, ce qui semble montrer l'exactitude de la manière dont il a effectué la transposition de la théorie de la double solution au cas de l'électron de Dirac.

Dans la rédaction de cette Note, j'ai beaucoup profité de mes conversations avec M. J. P. Vigier; il m'avait, en effet, signalé que la partie régulière de l'onde u lui paraissait devoir être proportionnelle à l'onde Ψ.

TRIBOÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés triboélectriques du chlorure de polyvinyle*. Note (*) de MM. **Eugène Darmois** et **André Marais**.

Dans diverses publications, il est paru des indications sur les propriétés électriques peu usuelles de certains tissus à base de chlorure de polyvinyle (C. P. V.). Ces affirmations nous ont semblé mériter une vérification.

([3]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1107.

(*) Séance du 8 avril 1953.

Ces tissus peuvent être en C. P. V. pur; on les fabrique, soit avec des fils continus, soit avec des fibres coupées. Le premier cas est celui des échantillons 5124 (satin) et 4452 (toile); le deuxième cas est celui de 1031 (toile) et 1011 (molleton).

On peut aussi mélanger au C. P. V. d'autres textiles naturels ou artificiels :

a. Mélange avec laine : 5328 (jersey), 1018 (toile);

b. Mélange avec coton : 1055 (peluche);

c. Mélange avec nylon (18 % environ) : 1048 (toile), 1049 (toile).

Nous avons également étudié la laine et la soie pures. Nous rendons compte seulement d'un certain nombre de nos expériences. Le C. P. V. pur s'électrise *toujours négativement* par frottement, quelle que soit la nature du frottoir (étoffe, main, métal, ébonite, etc.).

1. *Mesure de la densité superficielle sur un tissu.* — Celui-ci est frotté, soit à la main, soit avec un isolant genre bakélite; un prélèvement est fait sur un plan d'épreuve de 5 cm² environ. La charge est mesurée dans un cylindre de Faraday avec les précautions d'usage. Le tableau I donne, en unités E. S., la densité mesurée et le champ calculé par la formule $E = 2\pi\sigma$.

TABLEAU I.

Échantillon.	Composition.	σ.	$E = 2\pi\sigma$.
5124..........	C. P. V. continu	−10	63
4452..........	« «	− 9,2	58
1031..........	Fibre C. P. V.	−10	63
1011..........	« «	−10,6	66,8
5328..........	50 Laine, 50 C. P. V.	− 6,0	37,8
1018..........	75 Laine, 25 C. P. V.	− ε	–
1055..........	Poil C. P. V. fond coton.	− ε	–
1048..........	82 C. P. V., 18 Nylon.	−10	63
1049..........	82 C. P. V., 18 Nylon.	− 9,9	62,4
Laine.........	Tissu de laine.	+ 6,6	41,6
Soie..........	Tissu de soie.	+11	69,3

On sait que le champ disruptif dans l'air, sous 1 atm, est environ 100 U.E.S. Le champ moyen au voisinage de l'échantillon est donc de l'ordre de grandeur du champ disruptif. La laine et la soie s'électrisent +. Les échantillons renfermant un peu de nylon ressemblent au C. P. V. pur. L'échantillon renfermant du coton ne s'électrise pas.

2. *Mesure de la densité linéaire sur un fil.* — On peut penser qu'il est difficile de frotter sur tous les fils d'un tissu. Nous avons donc tiré un certain nombre de fils des échantillons étudiés, frotté ces fils avec un peigne en bakelite, vérifié qu'on ne dépasse pas une certaine charge maximum sur un fil de longueur l. Cette charge correspond à l'établissement sur le fil d'une densité linéaire λ. Dans la limite des erreurs d'expérience, le champ $2\lambda/r$ (r, rayon du fil) est égal au champ disruptif. En comptant les fils du tissu correspondant à un

carré de 3×3 cm, on peut avoir une idée de la longueur du fil frotté. En admettant que ce fil acquière la charge maximum, on peut calculer σ et de nouveau $E = 2\pi\sigma$.

TABLEAU II.

Échantillon.	l (cm).	Q (U.E.S.).	λ.	r (cm).	E.
5124	27	20	0,74	0,015	140
4452	27	34	1,26	0,025	105
1031	40	38	0,95	0,020	97
1011	35	65	1,85	0,035	140
1018	–	$-\varepsilon$	–	–	–
1055	–	$-\varepsilon$	–	–	–
1048	35	30	0,85	0,016	90
1049	35	27	0,77	0,016	88

La charge semble limitée par la déperdition dans l'air environnant; en supposant que tout le fil puisse être utilement frotté, les champs E seraient de l'ordre du champ disruptif. L'échantillon 1018 appelle quelques remarques; il est très isolant, mais ne s'électrise pas.

Il semble qu'on puisse tirer de ce qui précède les conclusions suivantes :

1° Les fibres en C. P. V. pur s'électrisent négativement et prennent une charge limitée seulement par le potentiel disruptif.

2° Un tissu fait avec ces fibres prend par centimètre carré une charge superficielle moyenne de l'ordre de grandeur d'au moins la moitié de la charge maximum.

3° L'introduction de fibres textiles différentes dans la contexture d'un tissu mixte (C. P. V.-laine. C. P. V.-coton) diminue considérablement la charge superficielle obtenue. Le coton se comporte comme un conducteur. La laine s'électrise en sens inverse du C. P. V.; une certaine proportion de laine peut donc annuler la charge due au C. P. V.

4° La charge toujours négative du C. P. V. doit tenir à la présence du chlore dans la molécule. D'après les idées exprimées déjà par l'un de nous [1], l'affinité électronique du chlore expliquerait la rétention des électrons par le tissu.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude au microscope électronique des poussières de houille renfermées dans les poumons des mineurs au charbon.* Note de MM. **Albert Policard**, **André Collet** et Mme **Lucette Giltaire-Ralyte**.

Étude, au microscope électronique, des dimensions des particules de houille observées dans les poumons de mineurs travaillant exclusivement à l'abattage du charbon. Absence de particules inframicroscopiques, contrairement à ce qui se passe pour les particules de silice. La majorité des poussières est inframicronique (moins de 1 micron).

(1) E. Darmois, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 882; *voir* aussi G. Sutra, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 33 D.

Par étude au microscope électronique, nous avons pu montrer récemment (¹) que dans le poumon des silicotiques étaient accumulées des particules de silice non seulement de l'ordre du micron, mais encore inférieures à cette dimension (particules submicroniques) et mêmes inférieures à la limite de la visibilité au microscope optique, c'est-à-dire à 0,1 μ (particules inframicroscopiques). Plus de la moitié des particules intrapulmonaires sont de cette dernière catégorie.

Il était intéressant de déterminer si un fait du même genre s'observait pour des poussières autres que celles de silice, en particulier pour les poussières de houille.

A des poumons très anthracosiques provenant de trois mineurs ayant travaillé de 20 à 30 ans exclusivement dans le charbon, comme abatteurs, dans trois bassins différents (Lorraine, Loire et Cévennes), nous avons appliqué la même technique que dans le travail précédent : dissociation fine d'un fragment pulmonaire à l'aide de microaiguilles, traitement à la trypsine et examen au microscope électronique à des grossissements de 10 000 à 20 000. Les mesures des particules ont donné les résultats suivants exprimés dans le tableau ci-dessous. A titre de comparaison, on a reproduit les données obtenues précédemment pour des silicotiques. Les particules de plus de 2 μ, très peu nombreuses (moins de 0,5 %), n'ont pas été comptées.

Particules ayant moins de : (μ).	Pourcentage des particules.			
	T... (Cévennes).	Ta... (Loire).	B... (Lorraine).	C... Silicotique (Lorraine).
0,1	0	4,2	0	57,7
0,2	2,2	20,7	36,8	88,7
0,5	43,8	58	89,5	93,1
1	80	82,1	96	97,8
2	100	100	100	100

Il apparaît ainsi qu'en ce qui concerne les poussières de houille, on ne trouve pratiquement pas, dans les poumons des mineurs au charbon, de particules inférieures à 0,1 μ. Pour les mineurs au charbon, la question des particules minérales inframicroscopiques ne se pose donc pas, au contraire des mineurs au rocher.

Ces différences, entre particules de silice et de houille constatées dans les poumons mêmes, sont à rapprocher des résultats récents obtenus dans la Ruhr par W. Walkenhorst (²) sur la taille des particules aériennes prélevées à la sortie même du marteau pneumatique. Leurs tailles varient suivant la nature de la roche. Pour le grès de la Ruhr, 85 à 95 % des particules ont

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 224.
(²) *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Stauben. Methoden und Ergebnisse.* (*Beitr. z. Silikose-Forsch.*, 1952, 18, p. 27.)

moins de 0,5 μ (taille la plus fréquente, 0,037 μ). Pour le charbon, la proportion des particules de moins de 0,5 μ est de 20 % et quelquefois moins. Ces mesures de Walkenhorst pour les poussières aériennes s'accordent avec celles relatées ici pour les poussières intrapulmonaires.

M. le **Président** dépose sur le Bureau de l'Académie les volumes XXIV et XXV, Série I, des *Œuvres d'Euler*, publiées par la Société Helvétique des sciences naturelles.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Albert Demolon** : *Physionomie de la fertilisation en France*, par Henri Richard.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Société chimique de France. *Mémorial*, 1857-1949, *et Annuaire*, 1950.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur un théorème classique d'Hurwitz.* Note (*) de M. **Roger Descombes**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

L'ensemble des valeurs de $c(\xi)=\overline{\lim_{p,q}}[1/|q(q\xi-p)|]$ (ξ irrationnel réel, p et q entiers, $q\neq 0$) a été étudié principalement à l'aide de l'algorithme des fractions continues. En particulier, Hurwitz a déterminé ainsi la borne inférieure de cet ensemble $c=\sqrt{5}$, et Markoff sa plus petite valeur d'accumulation $\gamma=3$ et ses valeurs comprises entre c et γ (dans un mémoire paradoxalement antérieur). Un algorithme analogue, élaboré en commun avec M. G. Poitou, nous a permis d'établir que le théorème d'Hurwitz, qui affirme l'existence pour tout irrationnel ξ d'une infinité de fractions p/q telles que $|q(q\xi-p)|<1/\sqrt{5}$, peut être renforcé en imposant à q par exemple, de n'être pas divisible par un entier donné $s\geq 3$. Par la même méthode, j'ai pu déterminer en outre pour tout $s\geq 2$ l'ensemble des valeurs de $c_s(\xi)=\overline{\lim_{p,q}}[1/|q(q\xi-p)|]$ (p et q entiers, $q\not\equiv 0 \bmod s$) entre sa borne inférieure c_s et sa plus petite valeur d'accumulation γ_s.

Appelons s-fractions les fractions p/q dont le dénominateur n'est pas divi-

---

(*) Séance du 30 mars 1953.

sible par s. Pour l'approximation d'un irrationnel ξ par des s-fractions, on peut définir une suite de meilleure approximation, constituée de s-réduites p_n/q_n ($q_n \not\equiv 0 \bmod s$) rangées dans l'ordre des $|q_n|$ croissants, et définies par la condition qu'il n'existe aucune s-fraction p/q telle que $|q\xi - p| < |q_n\xi - p_n|$ et $|q| < |q_{n+1}|$. On peut évidemment se restreindre aux s-réduites pour le calcul de $c_s(\xi)$. Grâce au fait que parmi l'ensemble des entiers privé des multiples de s, il en existe au moins un distant de moins de 1 d'un irrationnel donné, deux s-réduites consécutives sont adjacentes. La suite des s-réduites peut donc se calculer par une fraction continue comme la suite des réduites ordinaires; mais ici, les quotients incomplets sont soumis à des conditions de congruence modulo s et présentent des variations de signe. D'ailleurs on peut relier ainsi les s-réduites et les réduites ordinaires : si une réduite R_n n'est pas une s-réduite, les réduites voisines R_{n-1} et R_{n+1} sont des s-réduites; les « réduites intermédiaires » entre R_n et R_{n+1} constituent précisément l'ensemble des s-réduites comprises entre R_{n-1} et R_{n+1}. Ces « réduites intermédiaires » peuvent aussi être omises pour le calcul de $c_s(\xi)$.

Valeurs de c_s. $c_2 = \gamma_2 = 2$. On a en particulier $c_2(\xi) = 2$ pour les irrationnels ξ dont le développement en fraction continue ordinaire s'écrit $(0\ 2\ r_1\ 2\ r_2\ 2 \ldots 2\ r_k\ 2 \ldots)$ où l'entier positif r_k tend vers l'infini avec l'indice k.

$c_s = \sqrt{5}$ pour $s \geqq 3$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \sqrt{5}$ sont, comme dans le cas classique, ceux dont le développement en fraction continue ordinaire ne comporte plus que des quotients incomplets égaux à 1 à partir d'un certain rang.

Reprenant les notations d'une Note précédente (1), on montre aisément que pour $s = 2$ et aussi pour $s = 3$, $H(\xi;\ s,\ 0,\ 1) = s/c_s(\xi)$. On retrouve bien $H(2) = 1$ et $H(3) = 3/\sqrt{5}$ comme il avait été annoncé.

Valeurs de γ_s et détermination de l'ensemble des valeurs de $c_s(\xi)$ entre c_s et γ_s ($s \geqq 3$). — Considérons la suite de Fibonacci $\{u_n\}$ définie par $u_0 = 0$, $u_1 = 1$, $u_{n+1} = u_n + u_{n-1}$. Quel que soit l'entier s il existe dans cette suite des multiples de s, qui sont tous des multiples de l'un d'entre eux u_j. j sera appelé l'indice de Fibonacci de s. Pour $s \geqq 3, j \geqq 4$. Désignons encore par A_r (r entier naturel) une séquence de rj entiers dont le premier vaut 2 et les autres 1, et qui sont des quotients incomplets consécutifs dans le développement en fraction continue ordinaire d'un irrationnel ξ.

Pour j pair ($s = 3, 4, 6, 7, 8, \ldots$) $\gamma_s = 1 + 6\sqrt{5}/10$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \gamma_s$ sont ceux dont le développement en fraction continue ordinaire est constitué à partir d'un certain rang par $\ldots\ A_{r_1}\ A_{r_2}\ \ldots\ A_{r_k}\ \ldots$, r_k tendant vers l'infini avec k. L'ensemble des $c_s(\xi)$ ne présente aucune valeur entre c_s et γ_s.

---

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1401.

Pour j impair ≥ 7 $(s = 10, 13, 17, \ldots)$ $\gamma_s = (u_{j+2}\theta + u_{j+3})/(v_{j+1}\theta + v_{j+2}) + \theta$ où $\theta = (1+\sqrt{5})/2$ et $v_n = u_{n+1} + u_{n-1}$. Les irrationnels ξ tels que $c_s(\xi) = \gamma^s$ sont ceux dont le développement en fraction continue est constitué à partir d'un certain rang par $\ldots$ A_1 A_{r_1} A_1 A_{r_2} $\ldots$ A_1 A_{r_k} A_1 $\ldots$ ($r_k \to \infty$ avec k). Entre c_s et γ_s, l'ensemble des $c_s(\xi)$ présente une infinité de valeurs isolées correspondant dans l'ordre croissant aux nombres quadratiques ξ dont le développement est constitué, à partir d'un certain rang par les périodes $[A_1]$, $[A_1\ A_3]$, $\ldots$, $[A_1\ A_{2m+1}]$, $\ldots$.

Dans ce cas, γ_s croît avec j depuis $2{,}34158\ldots$ pour $j = 7$ $(s = 13)$ jusqu'à sa limite pour j infini, qui est précisément $1 + 6\sqrt{5}/10 = 2{,}34164\ldots$. La valeur isolée de $c_s(\xi)$ qui suit immédiatement $\sqrt{5}$ est aussi la plus petite dans le cas $s = 13$ et vaut $2\sqrt{442}/18 = 2{,}3359\ldots$.

Pour $j = 5$ $(s = 5)$, $\gamma_5 = \eta + (55\eta + 34)/(89\eta + 55)$ avec $\eta = (4 + \sqrt{65})/7$. Les irrationnels ξ tels que $c_5(\xi) = \gamma_5$ sont ceux dont le développement est constitué par $\ldots$ A_3 B_{r_1} A_3 B_{r_2} $\ldots$ A_3 B_{r_k} A_3 $\ldots$ ($r_k \to \infty$ avec k), B_r désignant la séquence de quotients incomplets obtenue en répétant r fois A_1 consécutivement. Entre c_5 et γ_5, l'ensemble des $c_5(\xi)$ présente une infinité de valeurs isolées correspondant dans l'ordre croissant aux nombres quadratiques ξ dont la période de développement est $[A_1]$, $[A_3\ B_1]$, $[A_3\ B_3]$, $\ldots$, $[A_3\ B_{2m+1}]$, $\ldots$.

Dans ce cas, $\gamma_5 = 2{,}34121\ldots$ et la seconde valeur isolée de $c_5(\xi)$ est $2\sqrt{65}/7 = 2{,}3035\ldots$.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Résultats sur l'empilement de calottes égales sur une périsphère de* R^n *et correction à un travail antérieur*. Note (*) de M. **Claude Chabauty**, présentée par M. Paul Montel.

On obtient des majorations et minorations nouvelles sur le nombre maximum de calottes égales d'ouverture donnée, qu'on peut empiler sur une périsphère de R^n, et des applications à la disparité des ensembles et aux polyèdres sans diagonale. On signale la non validité d'une démonstration, proposée antérieurement, relative à l'empilement de sphères égales dans R^n.

On désignera par $\varepsilon(n)$ une fonction de n tendant vers zéro avec n^{-1}. Soit Σ_n la périsphère-unité, $|OX| = 1$, de R^n, ω_n sa mesure. Soit $P \in \Sigma_n$, les $X \in \Sigma_n$ tels que $XOP < \theta$ forment une *calotte* de centre P, d'ouverture θ, sa mesure est

$$\sigma(\theta, n) = \omega_{n-1}\int_0^\theta \sin^{n-2} u\, du; \qquad [\sigma(\theta, n)\omega_n^{-1}]^{\frac{1}{n}} = \sin\theta + \varepsilon(n), \qquad \text{si} \quad \theta \leq \frac{\pi}{4}.$$

Soit $2\alpha(h, n)$ le maximum minimorum des angles sous lesquels on voit de O

(*) Séance du 8 avril 1953.

les cordes des ensembles à h éléments contenus dans Σ_n et $\nu(\theta, n)$ le maximum du nombre de calottes d'ouverture θ qu'on peut empiler sur Σ_n, de sorte que

$$\nu(\theta,n) = \operatorname{Max} h \quad (\alpha(h, n) \geqq \theta); \qquad \alpha(h,n) = \max \theta \quad (\nu(\theta, n) \geqq h).$$

On a immédiatement $2\sin^2\alpha(h, n) = h(h-1)^{-1}$ pour $h \leqq n+1$ [*Cf.* ([1])]. Rankin ([2]) a démontré $\alpha(n+2, n) \leqq \pi/4$ d'où l'on tire aisément $\alpha(h, n) = \pi/4$ pour $n+2 \leqq h \leqq 2n$.

Considérons maintenant un empilement de calottes d'ouverture θ; $n+2$ de leurs centres ne peuvent être contenus dans une sphère de rayon inférieur à $\sqrt{2}\sin\theta$ (par le résultat précédent appliqué au centre de la sphère). Donc, les calottes de même centre et d'ouverture θ', avec $\sin\theta' = \sqrt{2}\sin\theta$, n'ont jamais plus de $n+1$ points intérieurs communs, il en résulte

$$(1) \qquad \nu(\theta, n)\sigma(\theta', n) \leqq n+1,$$

$$(1') \qquad (\nu(\theta, n))^{\frac{1}{n}} \leqq (1+\varepsilon(n))(\sqrt{2}\sin\theta)^{-1}, \qquad \text{si} \quad \theta \leqq \frac{\pi}{2}.$$

Supposons l'empilement « non enrichissable », la distance sphérique minima d'un point arbitraire de Σ_n aux centres des calottes est alors toujours inférieur à 2θ. Donc les calottes de même centre et d'ouverture 2θ recouvrent Σ_n, et l'on a

$$(2) \qquad \nu(\theta, n)\sigma(2\theta, n) \geqq \omega_n,$$

$$(2') \qquad (\nu(\theta, n))^{\frac{1}{n}} \geqq (1-\varepsilon(n))(\sin 2\theta)^{-1}, \qquad \text{si} \quad \theta \leqq \frac{\pi}{2}.$$

Les inégalités (1'), (2') pour $\theta = \pi/6$ montrent que le nombre maximum $\tau(n)$ de sphères égales disjointes et tangentes à une sphère donnée de même rayon, satisfait à l'inégalité,

$$(3) \qquad \frac{4}{3} - \varepsilon(n) \leqq (\tau(n))^{\frac{n}{2}} \leqq 2 + \varepsilon(n).$$

Remarquons maintenant que (2) et (2') s'appliquent encore aux empilements assujetis à être symétriques par rapport O. Soit alors F, l'ensemble obtenu en supprimant un point dans chaque paire de points antipodes de l'ensemble E des centres d'un empilement symétrique de calottes d'ouverture θ, la *disparité* de F (rapport de la plus grande corde à la plus petite corde) est inférieure ou égale à $\operatorname{cotg}\theta$. Donc :

Si C *est une constante supérieure à* 1, *il existe sur* Σ_n *un ensemble de disparité* $\leqq$ C, *dont le nombre d'éléments est* $\geqq ((1 + C^2 - \varepsilon(n))\, 2^{-1}\, C^{-1})^n$.

Soit $\delta(n)$, le nombre maximum de sommets d'un *polyèdre convexe sans dia-*

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 529.

([2]) *Ann. Math.*, **48**, 1947, p. 1063-1081.

gonale de R^n. B. de Sz. Nagy ([3]) a montré que $\delta(n) \geqq n + [n/4]$. On voit aisément qu'un polyèdre convexe à sommets sur Σ_n et ayant une diagonale, a une disparité $\geqq \sqrt{2}$ [*Cf.* ([1])]. Il résulte donc de ce qui précède que

$$(4) \qquad \delta(n) \geqq \left(\frac{9}{8} - \varepsilon(n)\right)^{\frac{n}{2}}.$$

Dans ([1]) nous avons commis l'erreur de croire que tous les polyèdres convexes sans diagonale sont des simplexes, ce qui est faux pour $n \geqq 4$, d'après le résultat cité de Nagy. Les résultats de géométrie des nombres annoncés dans ([1]) et ([4]) ne sont donc pas valables.

D'autre part, soit E un ensemble à h éléments de R^n. Sa disparité est $\geqq \mathrm{Min}\left(\sqrt{2}, \left(\sqrt{2}\sin\alpha(h, n)\right)^{-1}\right)$ [*cf.* ([1])], donc :

Dans R^n, *un ensemble de disparité* $\leqq C < \sqrt{2}$ *a au plus* $[C + \varepsilon(n)]^n$ *éléments.*

Si $E \subset \Sigma_n$, l'inégalité est valable même si $C > \sqrt{2}$ et en particulier

$$(5) \qquad \delta(n) \leqq [2 + \varepsilon(n)]^{\frac{n}{2}}.$$

On remarquera que (2′) entraîne quelle que soit la constante $k > 0$,

$$(6) \qquad \alpha(n^k, n) = \frac{\pi}{4} + \varepsilon(n); \qquad \varphi(n^k, n) = 2^{-\frac{1}{2}} + \varepsilon(n),$$

$\varphi(h, n)$ étant le minimum du quotient du diamètre par la plus petite corde pour les ensembles à h éléments de R^n.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les propriétés arithmétiques des exposants d'une série de Dirichlet.* Note M. **Szolem Mandelbrojt**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Supposons que la série $\Sigma a_n e^{-\lambda_n s}$ $(0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \ldots, \lambda_n \to \infty)$, avec l'abscisse de convergence $\sigma_c = 0$, représente une fonction uniforme $f(s)$. Soit $a < 0$; désignons par R_a le plus grand domaine faisant partie du domaine d'existence de f contenu dans le demi-plan $\sigma > a$ et contenant le demi-plan $\sigma > 0$, et par S_a le complément de R_a par rapport à $\sigma > a$. Désignons, pour $\varepsilon > 0$, par $S_{a,\varepsilon}$ la réunion des disques $|s - z| \leqq \varepsilon$, où z parcourt S_a, et par $R_{a,\varepsilon}$ le complémentaire de $S_{a,\varepsilon}$ par rapport à $\sigma > a$. Soit, enfin, $\gamma(t)$ $(t > 0)$ une fonction positive non décroissante. Si, pour tout $\varepsilon > 0$, on a dans $R_{a,\varepsilon}$ uniformément :

$$f(s) = O(\gamma(|t|)) \qquad (|t| = \infty)$$

on dira que f est de croissance $\gamma(t)$ dans $\sigma > a$, aux singularités près.

([3]) *Bull. Soc. Math. Fr.*, **69**, 1941, p. 3-4 des *C. R. des communications.*

([4]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 567.

Si cette condition est satisfaite avec $\gamma(t)\equiv 1$, on dira que f est bornée dans $\sigma > a$, aux singularités près. L'ensemble de tous les points α du rectangle $a \leqq \sigma \leqq 0$, $|t| \leqq \pi$ tels qu'il existe un entier $k(k=k(\alpha))$ avec la propriété que $\alpha + 2k\pi i \in S_a$ sera désigné par Σ_a, et la fermeture $\overline{\Sigma}_a$ de Σ_a sera appelée l'ensemble singulier de f relatif au demi-plan $\sigma > a$, réduit modulo $2\pi i$. Si $\overline{\Sigma}_a$ contient le segment $\sigma = 0$, $|t| \leqq \pi$ on dira que la série admet l'axe de convergence comme coupure modulo $2\pi i$.

Désignons par (λ_n) la partie fractionnaire de λ_n, c'est-à-dire $(\lambda_n) = \lambda_n - [\lambda_n]$ où $[x]$ est le plus grand entier non inférieur à x, et soit E l'ensemble des valeurs prises par la suite $\{(\lambda_n)\}$. Soit $\alpha \in E$; désignons par $\nu(\alpha)$ le nombre de fois que la valeur α est prise par la suite $\{(\lambda_n)\}$, par $\lambda(\alpha)$, le plus petit λ_n tel que $(\lambda_n) = \alpha$; et, si α est un point isolé de E, désignons par $l(\alpha)$ le plus grand nombre q tel que dans l'intervalle $(\alpha - 2q, \alpha + 2q)$ il n'y ait pas d'autres éléments de E. Nous supposerons dans tout ce qui suit que

$$\underline{\lim}(\lambda_{n+1} - \lambda_n) > 0.$$

Avec nos conventions et notations, on peut énoncer les théorèmes suivants :

THÉORÈME I. — *Si le prolongement analytique de $\Sigma a_n e^{-\lambda_n s}$ est borné dans un demi-plan $\sigma > a(a < 0)$, aux singularités près, si*

$$(1) \qquad \lim \frac{\log|a_n|}{\lambda_n} = 0,$$

et s'il existe une suite infinie $\{\alpha_p\}$ de points isolés de E tels que

$$(2) \qquad \lim_{p=\infty} \frac{\nu(\alpha_p)}{\lambda(\alpha_p)} = 0,$$

l'axe de convergence est une coupure modulo $2\pi i$ pour la série.

THÉORÈME II. — *Si la condition (1) est satisfaite, si le prolongement analytique de $\Sigma a_n e^{-\lambda_n s}$ est de croissance $\gamma(t)$ dans le demi-plan $\sigma > a(a < 0)$, aux singularités près, et s'il existe une suite $\{\alpha_p\}$ de points isolés de l'ensemble E satisfaisant à la condition (2) et tels qu'en posant pour $y > 0$.*

$$\int_y^\infty \frac{\log \gamma(t)}{t^2}\, dt = \Lambda(y)$$

on ait

$$(3) \qquad \Lambda\left(\frac{\lambda(\alpha_p)}{l(\alpha_p)}\right) = o(l(\alpha_p))\,(p=\infty),$$

l'axe de convergence est une coupure modulo $2\pi i$ pour la série.

THÉORÈME III. — *Si dans l'énoncé du théorème II on remplace la condition (2) par la condition que pour une infinité de valeurs de p, $\nu(\alpha_p)$ est fini, l'ensemble $\overline{\Sigma}_a$ a la structure suivante : quel que soit l'ensemble fini de courbes de Jordan fermées, simples, disjointes, situées dans la demi-bande $\sigma > 0$, $|t| < \pi$, et telles que chaque*

point de $\overline{\Sigma}_a$ placé sur $\sigma = 0$, $|t| < \pi$ soit à l'intérieur de l'une de ces courbes, il existe au moins un point de $\overline{\Sigma}_a$ qui est situé sur une de ces courbes. En particulier, il est impossible que les points de $\overline{\Sigma_a}$ situés sur $\sigma = 0$ soient tous isolés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème abstrait de Cauchy.* Note (*) de M. **Einar Hille**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Récemment [1] l'auteur a énoncé un problème abstrait de Cauchy (noté PAC) pour une classe d'équations fonctionnelles et a donné des conditions sous lesquelles le problème admet une solution unique du type normal. La présente Note contient quelques réflexions sur le cas où la solution n'est pas unique.

1. Soit X un espace (B) complexe et désignons par D[V] le domaine d'un opérateur linéaire V, et par R[V] son image dans X. Pour un opérateur linéaire donné, U, le PAC d'ordre n, $n \geq 1$, sera l'étude du système

$$U^n[y(t)] = y^{(n)}(t) \qquad (t > 0), \tag{1}$$

$$\lim_{t \to 0} \| y^{(k)}(t) - y_k \| = 0 \qquad (k = 0, 1, \ldots, n-1), \tag{2}$$

où les y_k sont des éléments donnés de X. On cherche une solution $y(t)$ dans $D[U^n]$ et n fois dérivable au sens fort par rapport à t. $y(t)$ sera appelée solution nulle si tous les $y_k = 0$ sans que $y(t) \equiv 0$. Une solution sera dite du type normal si

$$\limsup_{t \to \infty} t^{-1} \log \| y^{(n-1)}(t) \| = \omega < \infty. \tag{3}$$

Si $\sigma > 0$, notons $D_{n,\sigma}$ le domaine $|\lambda| [\cos(1/n \arg \lambda)]^n > \sigma$ dans le plan complexe de λ.

Dans les travaux cités nous avons démontré que le PAC d'ordre n aura au plus une solution du type normal si U^n est clos et si ses valeurs propres ne sont denses dans aucun domaine $D_{n,\sigma}$.

2. Maintenant nous remarquons que U^n étant clos, une condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'une solution nulle de type normal ω de (1) est que les valeurs propres de U^n soient denses dans le domaine $D_{n,\omega}$ et que l'équation

$$U^n[x(\lambda)] = \lambda^n x(\lambda) \tag{4}$$

ait une solution qui soit bornée et holomorphe dans chaque demi plan $\mathcal{R}(\lambda) \geq \omega + \varepsilon$.

La condition est nécessaire parce que, $y(t)$ étant une solution nulle de (1)

(*) Séance du 30 mars 1953.

(1) A paraître prochainement aux *Annales de la Société polonaise de Mathématique* et aux *Annales de l'Institut Fourier*.

de type ω,

(5) $$x(\lambda)=\int_0^{\infty} e^{-\lambda t} y(t)\, dt$$

donne la solution désirée de (4). Elle est suffisante : sans restreindre la généralité on peut supposer que $\lambda^{n+2}x(\lambda)$ soit bornée, ce qui entraîne la représentation (5) où $y(t)$ sera une solution nulle de (1) dont le type est au plus ω.

3. Supposons maintenant l'espace X muni d'une structure d'ordre avec $\|x_1+x_2\|=\|x_1\|+\|x_2\|$ pour les éléments positifs, notés X_+ et soient X_r les éléments de la forme x_1-x_2, où $x_1, x_2 \in X_+$. On suppose de plus que l'extension du théorème de Bernstein-Hausdorff-Widder sur les fonctions complètement monotones, due à S. Bochner, soit valable sur X_r (il suffit que X_r soit un groupe ordonné filtrant). Si l'équation

(6) $$U[x(\lambda)]=\lambda x(\lambda)$$

est satisfaite pour une fonction entière de λ d'ordre α, $0 \leq \alpha \leq 1$, et du type minimal si $\alpha=1$, telle que $x(\lambda)\in X_+$, $\lambda>0$, et $\|x(\lambda)\|\notin L(0, \infty)$ alors la formule

(7) $$E_k(t, t_0)=\int_0^{\infty} e^{\lambda(t-t_0)}x(\lambda)\lambda^k\, d\lambda \qquad (k=0, 1, 2, \ldots)$$

définit une solution de (1) pour $n=1$ et $t<t_0$ telle que $E_k(t, t_0)\in X_+$ soit complètement monotone. De plus $(t_0-t)^{k+1}E_k(t, t_0)$ est une fonction entière de $(t_0-t)^{-1}$ et $\|E_k(t, t_0)\|\uparrow\infty$ si $t\uparrow t_0$. Elle satisfait à (1) avec $n=1$ pour chaque $t\neq t_0$, réel ou complexe. Si $\alpha<1$, la fonction $\exp(-\lambda^\beta)x(\lambda)$, $\alpha<\beta<1$, est la transformée de Laplace d'une solution nulle de (1), $n=1$, de type zéro.

Réciproquement, l'existence d'une telle solution $E_k(t, t_0)$ de (1) entraîne l'existence d'une solution $x(\lambda)$ de (6) avec les propriétés énoncées. L'auteur a observé, il y a quelques années [2], l'existence de telles solutions explosives à éclatement retardé dans le cas de l'équation de Fokker-Planck dans $L(-\infty,\infty)$ au cas de non-unicité du PAC.

CALCUL SYMBOLIQUE. — *Quelques résultats relatifs à la fonction de Mittag-Leffler.* Note de M. **Pierre Humbert**, présentée par M. Henri Villat.

La fonction de Mittag-Leffler, définie par la série

$$E_\alpha(t)=\sum_0^{\infty}\frac{t^m}{\Gamma(m\alpha+1)},$$

(2) *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, 1, 1950, p. 435.

où α est quelconque, jouit de propriétés intéressantes au point de vue analytique [1], et se rencontre dans divers problèmes de mathématiques appliquées. Il m'a semblé qu'en étudiant cette fonction par le Calcul symbolique, on obtenait des propriétés peut-être nouvelles, ou au moins très aisément démontrées

Il est connu en effet (et la vérification est immédiate) que l'on a

$$E_\alpha(t^\alpha) \supset \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1}.$$

L'application des règles ordinaires du Calcul symbolique, et en particulier du théorème du produit, nous permet d'écrire ce qui suit

1° De l'égalité

$$\frac{1}{p}\frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1}\frac{1}{p^{\alpha-1}} = \frac{1}{p^\alpha - 1} = \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1} - 1,$$

on tire

$$E_\alpha(t^\alpha) - 1 = \int_0^t E_\alpha(x^\alpha)\frac{(t-x)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}\,dx;$$

2° De

$$\frac{1}{p}\frac{p^\alpha - 1}{p^\alpha}\frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1} = \frac{1}{p};$$

on tire

$$t = \int_0^t E_\alpha(x^\alpha)\left[1 - \frac{(t-x)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}\right]dx;$$

3° De

$$\frac{1}{p}\frac{p^{2\alpha}}{p^{2\alpha} - 1}\frac{p^\alpha + 1}{p^\alpha} = \frac{1}{p}\frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1},$$

on tire

$$\int_0^t E_\alpha(x^\alpha)\,d\alpha = \int_0^t E_{2\alpha}(x^{2\alpha})\left[1 + \frac{(t-x)^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)}\right]dx$$

ou, en dérivant,

$$E_\alpha(t^\alpha) = E_{2\alpha}(t^{2\alpha}) + \int_0^t E_{2\alpha}(x^{2\alpha})\frac{(t-x)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}\,dx;$$

4° Enfin, en appliquant la règle qui donne l'original de $\varphi(\sqrt{p})$, on obtient

$$E_{\frac{\alpha}{2}}\left(t^{\frac{\alpha}{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi t}}\int_0^\infty E_\alpha(x^\alpha)\,e^{-\frac{x^2}{4t}}\,dx.$$

Plusieurs relations analogues pourraient être écrites de la même manière.

---

(1) On pourra consulter sur ce point A. Buhl, *Séries analytiques. Sommabilité*, Fasc. 7 du *Mém. Sc. Math.*, 1925.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Généralisation de la théorie probabiliste des systèmes téléphoniques sans dispositif d'attente.* Note de M. **Félix Pollaczek**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les problèmes relatifs à un groupe de s lignes où sont refusés les appels qui ne peuvent pas être servis sans délai, sont habituellement traités dans l'hypothèse d'une répartition poissonnienne des appels (1). En utilisant les notations d'une Note précédente (2), nous indiquons ci-dessous les modifications apportées à cette théorie, lorsque les intervalles de temps entre deux appels consécutifs sont par hypothèse des v. a. i. de f. r. largement *arbitraires* $f_2(t)$ [pour être bref, nous admettons qu'il existe $\delta > 0$ tel que $\varepsilon_2(z) = O(|z|^{-\delta})$ pour $R(z) \leqq \delta$], les durées de communication étant, elles aussi, des v. a. i. de f. r. *arbitraires* $f_1(t)$.

Dans ces hypothèses, les problèmes étudiés usuellement mènent à un système de s équations intégrales simultanées de la forme

$$(1a)\quad u_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda) + \frac{z}{2\pi i}\int_{-i\infty}^{i\infty} u_{\lambda+1}(z_1, \ldots, z_\lambda, \zeta)\,\varepsilon_2(z_1 + \ldots + z_\lambda + \zeta)$$
$$\times (1 - z\varepsilon_2(z_1 + \ldots + z_\lambda + \zeta))^{-1}(\varepsilon_1(-\zeta) - 1)\frac{d\zeta}{\zeta} = c_\lambda \qquad (\lambda = 0, \ldots, s-1),$$

$$(1b)\qquad \sum_{\lambda=0}^{s}\ \sum_{1', \ldots, \lambda'=1}^{s} u_\lambda(z_{1'}, \ldots, z_{\lambda'}) = 0,$$

où nous avons désigné par $c_\lambda(z_1, \ldots, z_\lambda)$ des fonctions *données* symétriques des z_ν, qui sont holomorphes et bornées dans le domaine $R(z_1) \leqq 0, \ldots, R(z_{s-1}) \leqq 0$.

Soient en particulier $G_\lambda^a(z_1, \ldots, z_\lambda; z)$, $G_\lambda^{a,b}(z_1, \ldots, z_\lambda; z, z')$, ... les solutions de $(1a, b)$ pour les c_λ suivants :

$$(-1)^{\lambda-a}C_\lambda^a,\quad \omega_\lambda^a\left[\left(1 - z'\varepsilon_2\left(\sum_{\nu=1}^{\tau} z_{\nu'}\right)\right)^{-1} G_\tau^b(z_{1'}, \ldots, z_{\tau'}; z')\right],\quad \ldots \quad (0 \leqq a, b, \ldots \leqq s-1),$$

où nous avons utilisé la notation

$$\omega_\lambda^a f_\tau(z_{1'}, \ldots, z_{\tau'}) = (-1)^{\lambda-a}\sum_{\tau=a}^{\lambda} C_{\lambda-\tau}^{a-\tau} \sum_{1', \ldots, \tau'=1}^{\lambda} f_\tau(z_{1'}, \ldots z_{\tau'}).$$

Il vient alors $(|z|, |z'|, \ldots < 1;\ 0 \leqq a, b, \ldots \leqq s-1)$:

$$(2)\qquad \sum_{n=0}^{\infty} p_n^a z^n = \frac{1}{1-z} G_0^a(z), \qquad \sum_{n,j=0}^{\infty} p_{n,j}^{a,b} z^n z'^j = \frac{1}{1-z} G_0^{a,b}(z, z'), \ldots.$$

(1) *Voir* par exemple *Ann. Inst. H. Poincaré*, 12, 1951, p. 57-96.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 578.

où p_n^a, $p_{n,j}^{a,b}$, ... désignent les probabilités, définies convenablement, que le $n^{\text{ième}}$ appel trouve a lignes occupées, que les appels $n^{\text{ième}}$ et $(n+j)^{\text{ième}}$ trouvent respectivement a et b lignes occupées, etc.; ces formules sont valables dans l'hypothèse [sous-entendue aussi dans ([2])] qu'à l'instant de lancement de l'appel "o", toutes les s lignes sont libres. Pour $\varepsilon_1(z)$ rationnel, $G_0^a(z)$, $G_0^{a,b}(z, z')$, ... sont des fonctions rationnelles de leurs arguments qui peuvent être construites de la façon expliquée *loc. cit.* ([1]), chap. 4.

Pour $f_1(t) = 1 - e^{-t}$, donc $\varepsilon_1(z) = (1-z)^{-1}$, nous obtenons

$$(3)\quad G_0^a(z) = \left(\sum_{\nu=0}^{s} C_s^\nu \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - z\varepsilon_2(-k)}{z\varepsilon_2(-k)}\right)^{-1} \times \sum_{\mu=a}^{s-1} (-1)^{\mu-a} C_\mu^a \sum_{\nu=\mu+1}^{s} C_s^\nu \prod_{k=\mu+1}^{\nu} \frac{1 - z\varepsilon_2(-k)}{z\varepsilon_2(-k)} \qquad (a = 0, \ldots, s-1)$$

et grâce à l'équation $p_n^s = 1 - \sum_{a=0}^{s-1} p_n^a$, on tire de (2) et (3) la relation

$$(4)\quad \sum_{n=0}^{\infty} p_n^s z^n = \frac{1}{1-z}\left(1 - \sum_{a=0}^{s-1} G_0^a(z)\right) = \frac{1}{1-z}\left(\sum_{\nu=0}^{s} C_s^\nu \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - z\varepsilon_1(-k)}{z\varepsilon_2(-k)}\right)^{-1}.$$

Les probabilités en état stationnaire, $p_\infty^a = \lim_{n\to\infty} p_n^a$, sont les résidus des fonctions (2) et (4) en $z = 1$, donc

$$(5)\quad p_\infty^a = G_0^a(1) \quad (a = 0, \ldots, s-1); \qquad p_\infty^s = 1 - \sum_{0}^{s-1} G_0^a(1) = \left(\sum_{\nu=0}^{s} C_s^\nu \prod_{k=1}^{\nu} \frac{1 - \varepsilon_2(-k)}{\varepsilon_2(-k)}\right)^{-1};$$

pour la répartition poissonnienne $[f_2(t) = 1 - e^{-ct}$, $\varepsilon_2(z) = c(c-z)^{-1}]$, ces formules se confondent avec des formules bien connues dues à A. K. Erlang. Dans l'hypothèse d'une répartition bernoullienne (n appels indépendants, lancés au hasard pendant un intervalle de longueur $\mathfrak{T}$), les probabilités pour qu'un appel (ou quelconque, ou lancé à l'instant $0 \leqq t' \leqq \mathfrak{T}$) trouve $0 \leqq a \leqq s-1$ lignes occupées, sont respectivement égales à

$$\frac{(n-1)!}{\mathfrak{T}^n} \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{-i\infty+\delta}^{i\infty+\delta} \oint_{|z|<\delta} e^{p\mathfrak{T}} G_0^a\left(\frac{z}{p}\right) \frac{dp\, dz}{z^n (p-z)^2}$$

et

$$\frac{(n-1)!}{\mathfrak{T}^{n-1}} \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{-i\infty+\delta}^{i\infty+\delta} \oint_{|z|<\delta} e^{z\mathfrak{T}+(p-z)t'} G_0^a\left(\frac{z}{p}\right) \frac{dp\, dz}{z^n (p-z)},$$

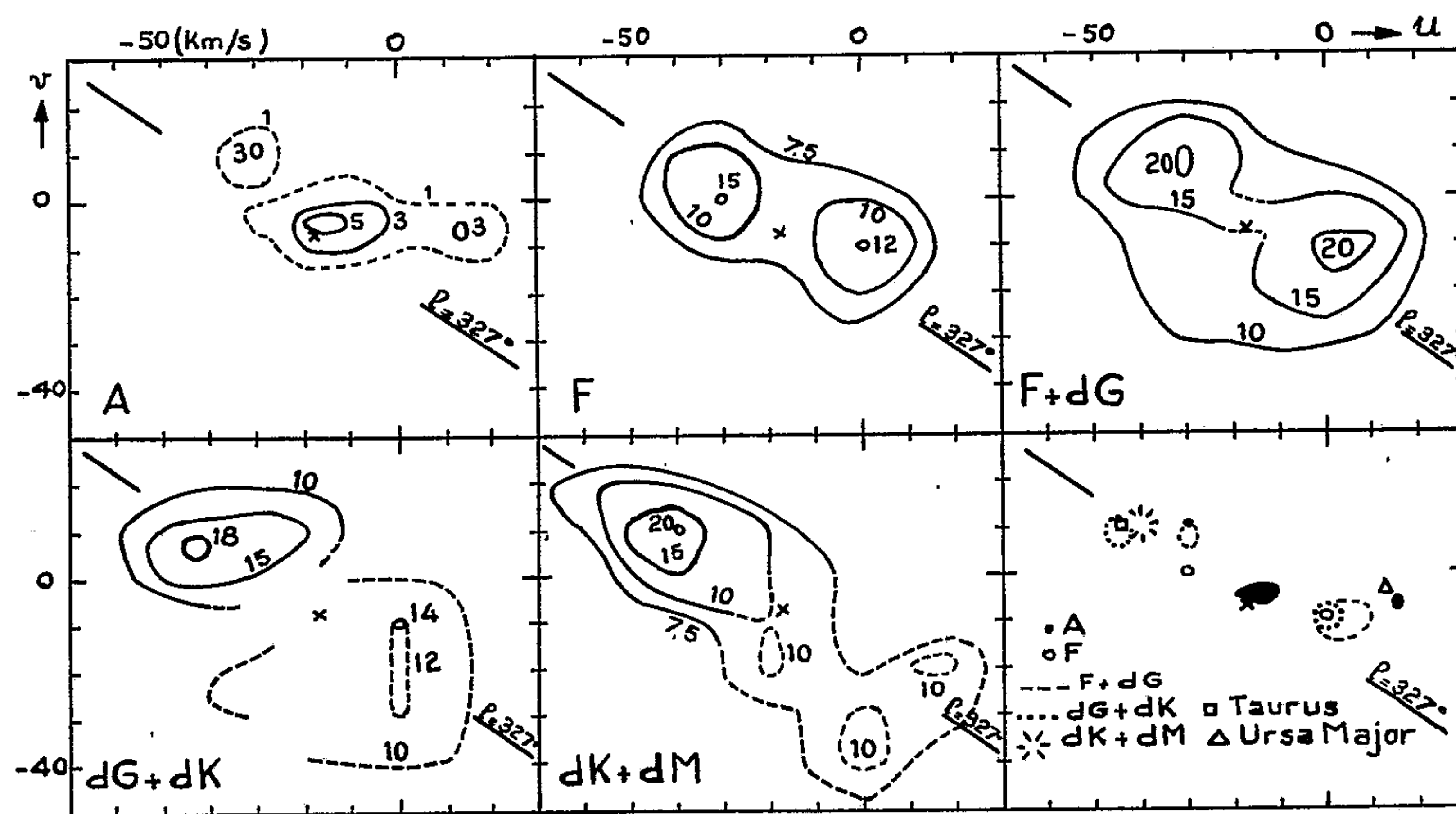
$G_0^a(z/p)$ étant construite au moyen de la f. r. $f_2(t) = 1 - e^{-pt}$ ($R(p) > 0$).

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur les points de fréquence maximum dans la distribution des vitesses particulières des étoiles plus proches que 20 parsecs.* Note de M. **Jean Delhaye**, présentée par M. André Danjon.

Strömberg [1] a déterminé le mouvement du Soleil et les éléments de l'ellipsoïde des vitesses particulières à partir des vitesses spatiales des étoiles plus proches que 20 parsecs. A défaut de la liste complète de ces vitesses, il donne dans une figure (*fig.* 3, p. 18) le nuage des extrémités des vecteurs-vitesses projetés sur le plan galactique; il est donc possible d'extraire de cette figure les nuages correspondant aux différents types spectraux et d'en étudier la *structure interne*, étude qui n'a pas été faite par Strömberg.

Ces étoiles sont peu nombreuses et l'on peut s'attendre à des effets de sélection. Il semble cependant que ces difficultés n'ont pas de répercussion sur les résultats présentés dans cette Note, du moins sur leur signification qualitative.

On peut obtenir une image de la structure des nuages en traçant des *courbes d'égale densité*. Des dénombrements ont été effectués dans des carrés de côtés parallèles aux axes $u(l=0°)$ et $v(l=90°)$ et de 10 km/s de longueur. Pour



lisser les nombres ainsi obtenus, on a affecté à chaque sommet du réseau ainsi tracé un nombre égal à la somme des résultats fournis par les dénombrements pour les quatre carrés ayant un sommet commun en ce point. Ce sont

(1) *Astrophys. J.*, **104**, 1946, p. 12.

ces nombres lissés qui ont été portés sur les figures : une étoile y est donc représentée par quatre unités. Pour les étoiles dG, dK et dM, les densités sont faibles en raison de la plus grande extension du nuage ; ces types ont donc été réunis deux à deux ; le type F a été considéré isolément et il a été aussi combiné au type G. Ce sont ces courbes d'égale densité qui sont données dans la figure ci-dessus.

Pour les étoiles A, les extrémités des vecteurs-vitesses sont situées dans une portion plus restreinte du plan (u, v) : les carrés de 10 km/s de côté ont été remplacés par des carrés de 5 km/s. Les courbes correspondantes sont aussi données dans la figure.

Les courbes de faible densité sont évidemment très incertaines : elles ont été tracées pour indiquer les dimensions globales du nuage.

On a porté sur les différentes parties de la figure le centre théorique du nuage tel qu'il est défini par le mouvement *classique* du Soleil : ce point est représenté par le signe $\times$.

On voit que ce point ne correspond jamais pour ces étoiles à un point de fréquence maximum. Les points de fréquence maximum en sont au contraire éloignés et situés dans des régions assez bien définies du plan (u, v). C'est ce que montre la dernière partie de la figure, sur laquelle on a porté ces points pour les différents types spectraux. On y a aussi porté les points de vitesse des courants bien connus de la Grande Ourse et du Taureau. La considération de ces points de fréquence maximum met en évidence deux *régions de perturbation* assez éloignées du centre théorique, l'une voisine du courant de la Grande Ourse, l'autre de celui du Taureau.

Pour les étoiles A on trouve en outre un point de fréquence maximum voisin du centre théorique. Le petit nombre des étoiles A plus proches que 20 parsecs ne permet pas une détermination précise de la position de ce point, mais un ensemble plus important de vitesses d'étoiles de type A a été étudié dans un travail antérieur ([2]).

La distribution des vitesses des naines proches est donc très différente de celle des étoiles précédemment étudiées ([2]) (géantes plus éloignées : en gros, d'une centaine de parsecs). Des perturbations de vitesse relativement grande, du type des courants *élargis* de la Grande Ourse et du Taureau, semblent jouer un rôle prépondérant dans le cas des naines, tandis que la région des petites vitesses apparaît anormalement pauvre.

([2]) J. Delhaye, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 58 ; *Bull. Astron.*, 16, 1952, p. 221.

ÉLECTRICITÉ. — *Alternateur à très faible vitesse destiné à l'étude du travail musculaire humain.* Note de MM. **André Guilbert** et **Maurice Cara**, présentée par M. Georges Darrieus.

Les recherches entreprises sur la physiologie du travail, principalement en vue de l'expertise des incapacités fonctionnelles (1), nous ont amenés à considérer des épreuves d'effort parfaitement étalonné (2), principalement pour la puissance instantanée. L'enregistrement de la puissance instantanée est alors une nécessité si l'on ne veut pas s'exposer à de graves mécomptes.

Comme aucun des appareils utilisés pour la mesure du travail musculaire ne peut mesurer cette puissance (3), nous avons été conduits à créer et à mettre au point un dispositif ergographique nouveau, à inertie pratiquement nulle. Ce dispositif est composé d'un alternateur triphasé à très faible vitesse entraîné directement par une manivelle, ou un pédalier, par conséquent sans aucun intermédiaire ni démultiplication. Le rotor inducteur est à 12 pôles ce qui donne six périodes par révolution, soit en pratique une fréquence de 4 à 8 Hz ; ce rotor a été allégé au maximum pour réduire son inertie. Le couplage en étoile des enroulements du stator, le raccourcissement du pas, l'inclinaison des encoches, les faibles fuites et la faible réaction d'induit, la forme spéciale des pièces polaires ont permis d'éliminer toute trace d'harmoniques (4). Le couple résistant est, par suite, rigoureusement indépendant de la position du rotor, fait parfaitement confirmé à l'expérience. Le stator débite sur trois résistances équilibrées constantes et le réglage du couple résistant se fait exclusivement par la variation de l'excitation du rotor. Ainsi, les pertes de l'alternateur, qui se réduisent pratiquement à l'effet joule en raison de la faible vitesse et de la très basse fréquence, sont-elles une fraction constante de la puissance totale. Le rendement de l'alternateur est alors le même à toutes les charges.

---

(1) M. Cara, *Arch. Malad. Prof.*, 11, n° 6, 1950, p. 613-624.

(2) M. Cara, *C. R. Soc. Biol.*, 146, n° 5, 1952, p. 362-365.

(3) Les appareils inscripteurs utilisés par les physiologistes pour étudier le moteur musculaire sont en général constitués par une dynamo à courant continu, entraînée par des engrenages à l'aide d'une manivelle ou d'un pédalier. La dynamo débite sur une résistance réglable. Les inerties dues aux grandes vitesses de rotation, les chutes de tension aux balais et les irrégularités des engrenages font que la puissance mesurée au wattmètre est une puissance moyenne, que le rendement de la dynamo est variable avec la charge et que sa valeur est incertaine par suite de l'inconstance des frottements.

(4) A. Guilbert, *Théorie, Fonctionnement et Calcul des machines électriques* (Dunod), Tome II (en préparation); chap. I et II.

L'inscription de la puissance instantanée est faite par un wattmètre enregistreur spécial à deux équipages connectés suivant le montage classique donnant, à tout instant, la somme des puissances sur les trois phases. Cette puissance étant constante si rien ne varie, le wattmètre donne une indication parfaitement stable, absolument insensible à la fréquence, même aux plus basses vitesses. Grâce à cela l'étalonnage du wattmètre a pu être contrôlé par la chute d'un poids à très faible vitesse, l'arbre du rotor servant de treuil.

Cet appareillage est utilisé par les Houillères du Bassin de Lorraine, à Merlebach. Il est extrêmement robuste; sa partie mécanique ne comporte ni transmission, ni chaîne, ni engrenage et sa partie électrique aucun contact mobile dans le circuit de mesure.

Des mesures de la puissance musculaire avec contrôle de la consommation d'oxygène au spirographe ont été entreprises sur des sujets normaux et sur des sujets pathologiques, à la manivelle et au pédalier comparativement. Nous avons ainsi mesuré, chez des mineurs et chez des expérimentateurs entraînés, des efforts de près de 1 kW pendant quelques dizaines de secondes. Ces résultats seront publiés ultérieurement dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie.*

MAGNÉTISME. — *Effet paramagnétique par diffusion, à haute température, d'ions soufre dans le bromure d'argent.* Note (*) de M. **Nicolas Perakis**, transmise par M. Gaston Dupouy.

1. Du bromure d'argent contenant des traces de sulfure d'argent a été obtenu à haute température par Stasiw et Teltow [1]. Pour former ce cristal mixte, deux ions Br^- doivent être éliminés pour chaque ion S^{--} incorporé dans AgBr, de sorte que dans le cristal il doit y avoir au moins autant de vacances Br^- qu'il y a d'ions S^{--}. Mitchell [2] admet que la vacance Br^- supplémentaire est occupée par un électron. Cela revient à substituer à l'ion divalent S^{--} un ion monovalent S^- et un centre F, indépendants l'un de l'autre dans le réseau, selon Mitchell. Cette substitution, élément fondamental de la théorie de la formation de l'image latente photographique de Mitchell, comporte un effet paramagnétique, l'ion S^- centre F, qui remplace l'ion S^{--} diamagnétique, étant théoriquement paramagnétique.

Considérant l'ion monovalent S^- comme transitoire, il est possible de substituer au paramagnétisme supposé de cet ion le paramagnétisme expérimentalement établi de l'ion divalent Ag^{++}, sans rompre l'équilibre électrique

(*) Séance du 30 mars 1953.

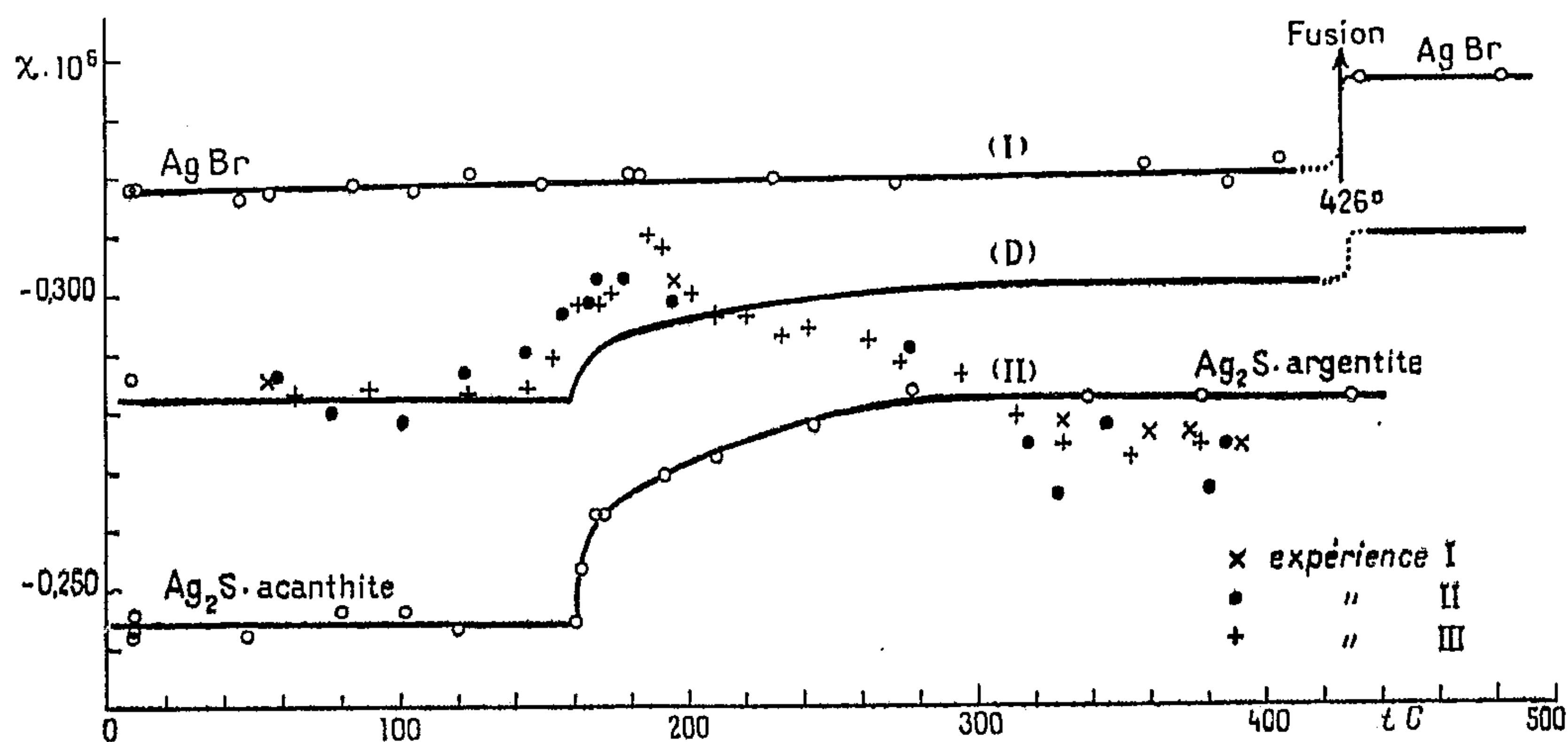
(1) *Ann. Physik*, 40, 1941, p. 181 et 1, 1947, p. 261.

(2) *Phil. Mag.*, 40, 1949, p. 249.

du cristal muni de centres F, simplement en rétablissant l'ion soufre dans sa valence normale : $Ag^{+}[S^{-}$ centre $F]_{para} \rightarrow S^{--}[Ag^{++}$ centre $F]_{para}$.

L'ion Ag^{++} a un paramagnétisme de Weiss (³) : $0,390 = \chi_A(T+27)$. Son moment, 1,77, et celui 1,73 ($^2S_{1/2}$) du centre F donneraient pour la phase paramagnétique équivalente « Ag^{++} centre F » un moment de $2 \times 1,73\ \mu_B$ environ. L'effet magnétique résultant de l'hypothèse de Mitchell serait donc considérable; il était intéressant d'essayer de le mettre en évidence.

2. Les microcristaux de bromure et de sulfure d'argent utilisés étaient purs Les susceptibilités étaient mesurées au moyen du pendule de translation, qui manque plutôt de sensibilité pour de telles recherches. Les substances étaient scellées dans des ampoules de quartz, dans le vide à l'abri de la lumière.



a. Bromure d'argent, cristaux cubiques du type NaCl. — Son diamagnétisme est pratiquement constant, $\chi = 0,319.10^{-6}$, de la température ordinaire jusqu'au voisinage du point de fusion (426°C), où il augmente de 5 % environ (courbe I).

b. Sulfure d'argent. — Son diamagnétisme, d'abord constant,

$$\chi = -0,244.10^{-6},$$

augmente brusquement vers 160°C et continue à croître jusqu'aux environs de 280°C, après quoi il redevient constant $\chi = -0,282.10^{-6}$ (courbe II). Ce changement brusque de susceptibilité correspond à un changement du réseau de Ag_2S, qui de rhombique (acanthite) devient cubique (argentite), du type Cu_2O.

c. Bromure et sulfure d'argent en contact. — Trois ampoules ont été étudiées, correspondant aux expériences I, II et III du graphique. Dans l'une des

(³) N. PERAKIS et L. CAPATOS, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 391.

ampoules (expérience II) les substances étaient mélangées, dans les deux autres simplement superposées. La courbe (D) a été obtenue additivement à partir des courbes (I) et (II), la moyenne des masses AgBr et Ag_2S mises en expérience étant respectivement 0,5960 et 0,5796 g. Ainsi qu'on peut le voir sur le graphique, une phase paramagnétique apparaît vers 220° C dont le maximum de densité se situe autour de 360°.

La différence maximum entre les susceptibilités mesurée et calculée, est $\Delta\chi = (-0,271 + 0,301).10^{-6} = +0,030.10^{-6}$ pour $T \simeq 630°K$. La moitié seulement de cette différence étant due à l'ion Ag^{++}, on calculera la masse m d'argent divalent par gramme de « mélange » ($AgBr + Ag_2S$) au moyen de la relation $1/2\ \Delta\chi = 1/2\ (\chi_{para} - \chi_{Ag_2S})m$, où $\chi_{para} \simeq 2\chi_{Ag^{++}} = 2.5,738.10^{-6}$ et $\chi_{Ag_2S} = -0,282.10^{-6}$ sont respectivement les coefficients d'aimantation de la phase paramagnétique « Ag^{++} centres F » et de Ag_2S, à 630° K. On trouve $m = 0,0026$ g. Comme dans 1 g de « mélange », il y a 0,7204 g de Ag^{+}, la proportion d'argent divalent induit est 0,36 %.

3. Les résultats de ces mesures paraissent confirmer les idées de Mitchell sur la formation de l'image latente, bien que la phase paramagnétique induite à haute température disparaisse quand le système est ramené à la température ambiante, mais pas immédiatement, semble-t-il. C'est précisément à la suite d'indices répétés d'un magnétisme résiduel de quelque durée que j'ai dû éliminer tous les résultats obtenus à basse température avec du matériel primitivement porté à haute température, où du soufre avait diffusé. Aussi seule l'expérience III est-elle complète, réalisée pratiquement par températures croissantes. Il n'en demeure pas moins que la phase paramagnétique « S^{-} centres F », se détruit rapidement une fois le système ramené à la température ambiante, ce qui pourrait s'expliquer par la formation de Ag_2S, dont le diamagnétisme moléculaire à basse température se confond avec celui de AgBr (-60.10^{-6}).

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *De l'influence des chocs magnétiques sur l'énergie cinétique de l'électron.* Note (*) de M. L. **Kołodziejczyk**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le but de notre étude est de chercher l'influence des chocs magnétiques sur l'énergie cinétique des électrons.

Les équations du mouvement de l'électron sous l'influence du choc magnétique sont les suivantes :

$$(1) \qquad \Delta(m\dot{r}) = \frac{e}{c} \lim_{\tau=0} \int_{t_0 - \frac{\tau}{2}}^{t_0 + \frac{\tau}{2}} \left[\dot{r} \times \vec{H}\right] dt.$$

(*) Séance du 23 mars 1953.

Pour simplifier nos expressions, nous supposons que le vecteur $\overrightarrow{H}$ ait des composantes $H_x = H_y = 0$; $H_z = H$.

L'équation (1) peut s'écrire en notation scalaire :

$$(2)\quad \begin{cases} m(\dot{x}^+ - \dot{x}^-) = \dfrac{e}{c}\lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0-\frac{\tau}{2}}^{t_0+\frac{\tau}{2}} \dot{y}\, H\, dt, \\ m(\dot{y}^+ - \dot{y}^-) = -\dfrac{e}{c}\lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0-\frac{\tau}{2}}^{t_0+\frac{\tau}{2}} \dot{x}\, H\, dt, \\ m(\dot{z}^+ - \dot{z}^-) = 0. \end{cases}$$

Supposons que dans l'entourage de $t = t_0$ les composantes de la vitesse $\dot{x}$ et $\dot{y}$ soient des fonctions suivantes du temps :

$$(3)\quad \begin{cases} \dot{x} = \dot{x}^- C_1(t) + \dot{x}^+ C_2(t), \\ \dot{y} = \dot{y}^- C_1(t) + \dot{y}^+ C_2(t). \end{cases}$$

Les fonctions C_1 et C_2 sont définies de la manière que voici

pour $t < t_0$:

$$C_1(t) = 1, \qquad C_2(t) = 0;$$

pour $t > t_0$:

$$C_1(t) = 0, \qquad C_2(t) = 1.$$

En portant les expressions (3) dans les deux premières équations du système (2) et en tenant compte des propriétés des fonctions $C_1(t)$ et $C_2(t)$, nous obtenons

$$(4)\quad \begin{cases} m(\dot{x}^+ - \dot{x}^-) = \dfrac{e}{c}\dot{y}^- \lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0-\frac{\tau}{2}}^{t_0} H\, dt + \dfrac{e}{c}\dot{y}^+ \lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0}^{t_0+\frac{\tau}{2}} H\, dt, \\ m(\dot{y}^+ - \dot{y}^-) = -\dfrac{e}{c}\dot{x}^- \lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0-\frac{\tau}{2}}^{t_0} H\, dt - \dfrac{e}{c}\dot{x}^+ \lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0}^{t_0+\frac{\tau}{2}} H\, dt. \end{cases}$$

Je nomme $\lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t_0-\frac{\tau}{2}}^{t_0} H\, dt$ l'impulsion gauche et je la désigne par $\dot{H}^-$.

D'une manière analogue j'appelle $\lim\limits_{\tau=0}\displaystyle\int_{t=0}^{t_0+\frac{\tau}{2}} H\, dt$ l'impulsion droite et je la désigne par $\dot{H}^+$.

En introduisant les notations $(e/mc)\dot{H}^- = h^-$ et $(e/mc)\dot{H}^+ = h^+$ dans (4), ces équations s'écrivent

$$\dot{x}^+ - \dot{x}^- = \dot{y}^- h^- + \dot{y}^- h^+,$$
$$\dot{y}^+ - \dot{y}^- = -\dot{x}^- h^- - \dot{x}^+ h^+.$$

En résolvant ces équations par rapport aux inconnues $\dot{x}^+$ et $\dot{y}^+$, on obtient

$$\dot{x}^+ = \frac{\dot{x}^-[1 - h^- h^+] + \dot{y}^-[h^- + h^+]}{1 + (h^+)^2},$$

$$\dot{y}^+ = \frac{-\dot{x}^-[h^- + h^+] + \dot{y}^-[1 - h^- h^+]}{1 + (h^+)^2}.$$

Par élévation des deux côtés au carré et addition membre à membre, on reçoit

$$[(\dot{x}^+)^2 + (\dot{y}^+)^2] = [(\dot{x}^-)^2 + (\dot{y}^-)^2] \frac{1 + (h^-)^2}{1 + (h^+)^2}.$$

Ce qui s'écrit aussi

$$(v_{xy}^+)^2 = (v_{xy}^-)^2 \frac{1 + (h^-)^2}{1 + (h^+)^2}.$$

La différence de l'énergie cinétique avant et après le choc est égale à

$$\Delta\mathcal{T} = \frac{1}{2} m[(\dot{x}^+)^2 + (\dot{y}^+)^2 + (\dot{z}^+)^2] - \frac{1}{2} m[(\dot{x}^-)^2 + (\dot{y}^-)^2 + (\dot{z}^-)^2]$$

$$= \frac{1}{2} m[(v_{xy}^+)^2 - (v_{xy}^-)^2] = \frac{1}{2} m (v_{xy}^-)^2 \frac{(h^-)^2 - (h^+)^2}{1 + (h^+)^2}.$$

Posons

$$\frac{1}{2} m (v_{xy}^-)^2 = \mathcal{T}_{xy}^-,$$

alors

$$\Delta\mathcal{T} = \mathcal{T}_{xy}^- \frac{(h^-)^2 - (h^+)^2}{1 + (h^+)^2},$$

$$\Delta\mathcal{T} \neq 0 \quad \text{si} \quad |h^-| \neq |h^+|.$$

On voit sur cette expression que le choc magnétique peut causer un changement de l'énergie cinétique. Le choc peut être causé par exemple par une onde électromagnétique solitaire, qui consiste dans des sauts de la composante magnétique. Un train de pareilles ondes pourra contribuer à la destruction des édifices atomiques.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Expression générale du tenseur de conductivité et du tenseur diélectrique dans un milieu ionisé. Applications diverses : effet Hall et généralisation de la formule de mobilité de Langevin.* Note (*) de

MM. **Théo Kahan** et **Raymond Jancel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule l'approximation d'ordre 1 de la fonction de répartition des électrons dans un gaz ionisé soumis à l'action d'un champ magnétique et électrique croisés; on en déduit la vitesse de diffusion des électrons d'où l'expression du tenseur de conductivité et du tenseur diélectrique. Ces résultats permettent de calculer le coefficient de Hall et d'obtenir une forme généralisée de la formule de Langevin.

(*) Séance du 8 avril 1953.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons calculé l'approximation d'ordre zéro, $f_2^{(0)}$, de la fonction de répartition des électrons libres dans un gaz ionisé soumis à l'action d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant. Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$, qui déterminent l'approximation d'ordre 1, s'expriment en fonction de $f_2^{(0)}$ sous la forme suivante (avec des notations identiques) :

$$\alpha_2^{(1)} = 6 m_2 v_2 f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6k\mathrm{TA} + \Gamma_2^2 m_1 l}\right], \tag{1}$$

$$\beta_2^{(1)} = 6 m_2 \omega l \frac{1-z}{1+z} f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6k\mathrm{TA} + \Gamma_2^2 m_1 l}\right], \tag{2}$$

$$\xi_2^{(1)} = 6 e_2 l f_2^{(0)} \left[\frac{1}{6k\mathrm{TA} + \Gamma_2^2 m_1 l}\right] \left[\frac{l^2\omega^2}{l^2\omega^2 + v_2^2} \, \frac{1-z}{1+z} - \frac{v_2^2}{l^2\omega^2 + v_2^2}\right], \tag{3}$$

$$\eta_2^{(1)} = -6 e_2 \omega \frac{l^2}{l^2\omega^2 + v_2^2} \, \frac{2 v_2}{1+z} f_2^{0} \left[\frac{1}{6k\mathrm{TA} + \Gamma_2^2 m_1 l}\right]. \tag{4}$$

Ces fonctions permettent de calculer la vitesse de diffusion des électrons libres; soit $\vec{w}_2$ cette vitesse : la densité de courant correspondante est $\vec{\mathrm{I}} = n_2 e_2 \vec{w}_2$, où n_2 est le nombre d'électrons libres par unité de volume. Il vient, d'après la définition de $\vec{w}_2$:

$$\vec{\mathrm{I}} = n_2 e_2 \vec{w}_2 = \frac{4\pi n_2 e_2}{3} \left\{ \left[\int_0^\infty (\alpha_2^{(1)} \cos\omega t + \beta_2^{(1)} \sin\omega t)\, v_2^4 \, dv_2\right] \vec{\Gamma}_2 + \left[\int_0^\infty (\xi_2^{(1)} \cos\omega t + \eta_2^{(1)} \sin\omega t)\, v_2^4 \, dv_2\right] (\vec{\mathrm{H}} \wedge \vec{\Gamma}_2) \right\}, \tag{5}$$

d'où, en désignant par J et J′ (au facteur $6m_2$ et $6m_2e_2$ près) les intégrales de (5), on a

$$\vec{\mathrm{I}} = 8\pi n_2 e_2 m_2 \left[\mathrm{J}\vec{\Gamma}_2 + \frac{e_2}{m_2}\mathrm{J}'(\vec{\mathrm{H}} \wedge \vec{\Gamma}_2)\right]. \tag{6}$$

On peut d'ailleurs écrire avec des notations évidentes :

$$\mathrm{J} = \mathrm{K}_1 \cos\omega t + \omega \mathrm{K}_2 \sin\omega t, \tag{7}$$

$$\mathrm{J}' = \mathrm{K}'_1 \cos\omega t - 2\omega \mathrm{K}'_2 \sin\omega t. \tag{8}$$

La connaissance de $f_2^{(0)}$ et des intégrales K_1, K_2, K'_1, K'_2 détermine les propriétés électriques du milieu ionisé.

1° *Tenseur de conductivité.* — Soient (0, 0, H) les composantes de $\vec{\mathrm{H}}$ et (E_x, E_y, E_z) celles du champ électrique $\vec{\mathrm{E}}$. On a, en posant $\mu = 8\pi n_2 e_2^2$;

$$\mathrm{I}_x = \mu \mathrm{J} \mathrm{E}_x - \mu \mathrm{J}' \frac{e_2 \mathrm{H}}{m_2} \mathrm{E}_y, \qquad \mathrm{I}_y = \mu \mathrm{J}' \frac{e_2 \mathrm{H}}{m_2} \mathrm{E}_x + \mu \mathrm{J} \mathrm{E}_y, \qquad \mathrm{I}_z = \mu \mathrm{J} \mathrm{E}_z;$$

([1]) R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 788.

d'où pour le tenseur de conductivité :

(9) $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}=\mu J, \qquad \sigma_{xy}=-\sigma_{yx}=-\mu J'\frac{e_2 H}{m_2}, \qquad \sigma_{xz}=\sigma_{zx}=\sigma_{yz}=\sigma_{zy}=0.$

2° *Tenseur diélectrique.* — En posant $\vec{D}=\vec{E}+4\pi\vec{I}$ et en définissant le tenseur diélectrique par la relation $D_\mu=\sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu}E_\nu$, on a immédiatement d'après (9)

(10) $$\left\{\begin{array}{l}\varepsilon_{xx}=\varepsilon_{yy}=\varepsilon_{zz}=1+4\pi\mu J, \qquad \varepsilon_{xy}=-\varepsilon_{yx}=-4\pi\mu J'\frac{e_2 H}{m_2},\\ \varepsilon_{xz}=\varepsilon_{zx}=\varepsilon_{yz}=\varepsilon_{zy}=0.\end{array}\right.$$

3° *Coefficient de Hall.* — Pour l'obtenir prenons un champ électrique statique ($\omega=0$) et supposons que $E_z=0$. On a dans ce cas $I_z=0$ et $J=K_1$, $J'=K'_1$. Faisons tourner les axes de sorte que $I_y=0$; E_y et E_x sont alors liés par la relation

$$E_y=-\frac{J'}{J}\frac{e_2 H}{m_2}E_x=-\frac{K'_1}{K_1}\frac{e_2 H}{m_2}E_x.$$

D'où

$$I_x=I=\frac{\mu E_x}{K_1}\left[K_1^2+K_1'^2\frac{e_2^2H^2}{m_2^2}\right].$$

Le coefficient de Hall est alors donné par

(11) $$R=\frac{E_y}{I}=-\frac{K'_1}{\mu}\frac{e_2 H}{m_2}\left[\frac{1}{K_1^2+K_1'^2\frac{e_2^2H^2}{m_2^2}}\right].$$

Posons $\bar{v}_2/l=\nu$ (nombre de chocs par unité de temps) et $s=e_2H/m_2$ (gyrofréquence) : si $f_2^{(0)}$ est maxwellien et si $\nu/s\gg 1$ on peut montrer que l'expression (11) tend vers la formule connue :

$$R=\frac{3\pi}{8}H\frac{1}{n_2e_2}$$

4° *Déviation d'un faisceau d'électrons et formule de Langevin.* — Choisissons un système d'axes tel que Ox soit parallèle à $\vec{E}$, Oy à $(\vec{H}\wedge\vec{E})$, Oz complétant le trièdre (ce qui ne diminue pas la généralité). Les vecteurs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ ont alors respectivement pour composantes $(E, 0, 0)$ et $(H_x, 0, H_z)$; d'où pour le courant :

(12) $$I_x=\mu JE, \qquad I_y=\mu J'\frac{e_2H_z}{m_2}E, \qquad I_z=0$$

et la déviation du faisceau d'électrons est donnée par

(13) $$D=\frac{I_y}{I_x}=\frac{e_2H_z}{m_2}\frac{J'}{J}.$$

Les formules (12) constituent une généralisation de la formule de mobilité des ions de Langevin, pour le cas où l'on a un champ magnétique superposé à un champ électrique oscillant d'intensité et de fréquence quelconques. Si H est nul et si E et ω sont petits, on peut retrouver à partir de (12) la formule de Langevin. La discussion de ces formules ainsi que la comparaison avec celles établies d'une autre façon par L. G. H. Huxley ([2]) font l'objet d'une étude en cours.

SPECTROSCOPIE. — *Perturbation de la bande infrarouge fondamentale de l'acide chlorhydrique par l'azote et l'argon comprimés jusqu'à* 1000 *atm*. Note (*) de MM. **Roger Coulon**, **Boris Oksengorn**, **Stéphane Robin** et **Boris Vodar**, présentée par M. Eugène Darmois.

La structure de rotation se conserve à plus haute pression avec l'argon. Avec l'azote, il apparaît un maximum d'absorption vers le centre de la bande, qui pourrait être une branche Q induite par la pression.

La position et la forme de la bande de vibration-rotation infrarouge de ClH en solution dépend considérablement de la nature des solvants ([1]), ([2]). Comme les interprétations formulées jusqu'ici ne semblent pas reposer sur des bases très solides, nous avons voulu étudier la perturbation progressive apportée par des milieux en densité variable. L'appareillage a été déjà décrit ([3]); le spectromètre Perkin-Elmer est muni d'un prisme de LiF; ClH a été purifié par distillation, et N_2 et A sont du type commercial le plus pur ([3]). La figure 1 représente les variations du coefficient d'extinction ε (défini par $\varepsilon = l/l \log_{10}(I_0/I)$, avec $l = 2$ cm dans notre cas) en fonction du nombre d'onde ν pour diverses densités d'azote et d'argon évaluées en amagats (la pression partielle de ClH étant ramenée à 1 atm).

L'influence de N_2 est nettement différente de celle de A pour des densités comparables. La structure de rotation encore visible pour la branche P à 350 Amagats avec A est déjà disparue à 170 Amagats avec N_2. D'autre part, avec A, la bande présente encore, aux plus hautes densités atteintes, les deux maxima caractérisant les branches P et R. Avec N_2, au contraire, il apparaît vers 130 Amagats un maximum M dont la fréquence reste assez voisine (à 10 cm^{-1} près) de la branche Q interdite de ClH non perturbé. L'intensité

([2]) L. G. H. Huxley, *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 442 et *Proc. of Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 844.

(*) Séance du 8 avril 1953.

([1]) W. West et R. T. Edwards, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 14.

([2]) W. Gordy et P. C. Martin, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 99.

([3]) Mme J. Granier-Mayence, S. Robin et B. Vodar, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1357.

de M croît rapidement avec la pression et aux plus hautes densités, la bande ne présente plus qu'un seul maximum, comme pour ClH gazeux comprimé, liquide ([4]) ou en solution dans certains solvants ([1]). L'intensité totale, $I = \int \varepsilon(\nu)\, d\nu\, \mathrm{cm}^{-2}\, \mathrm{atm}^{-1}$, représentée par la figure 2 croît linéairement avec la densité de A ou N_2, mais plus vite avec N_2 (aux basses pressions on trouve une croissance plus rapide, mais cela n'est dû qu'à une résolution insuffisante) [*cf.* ([5])]. Cette variation linéaire est caractéristique d'une absorption induite

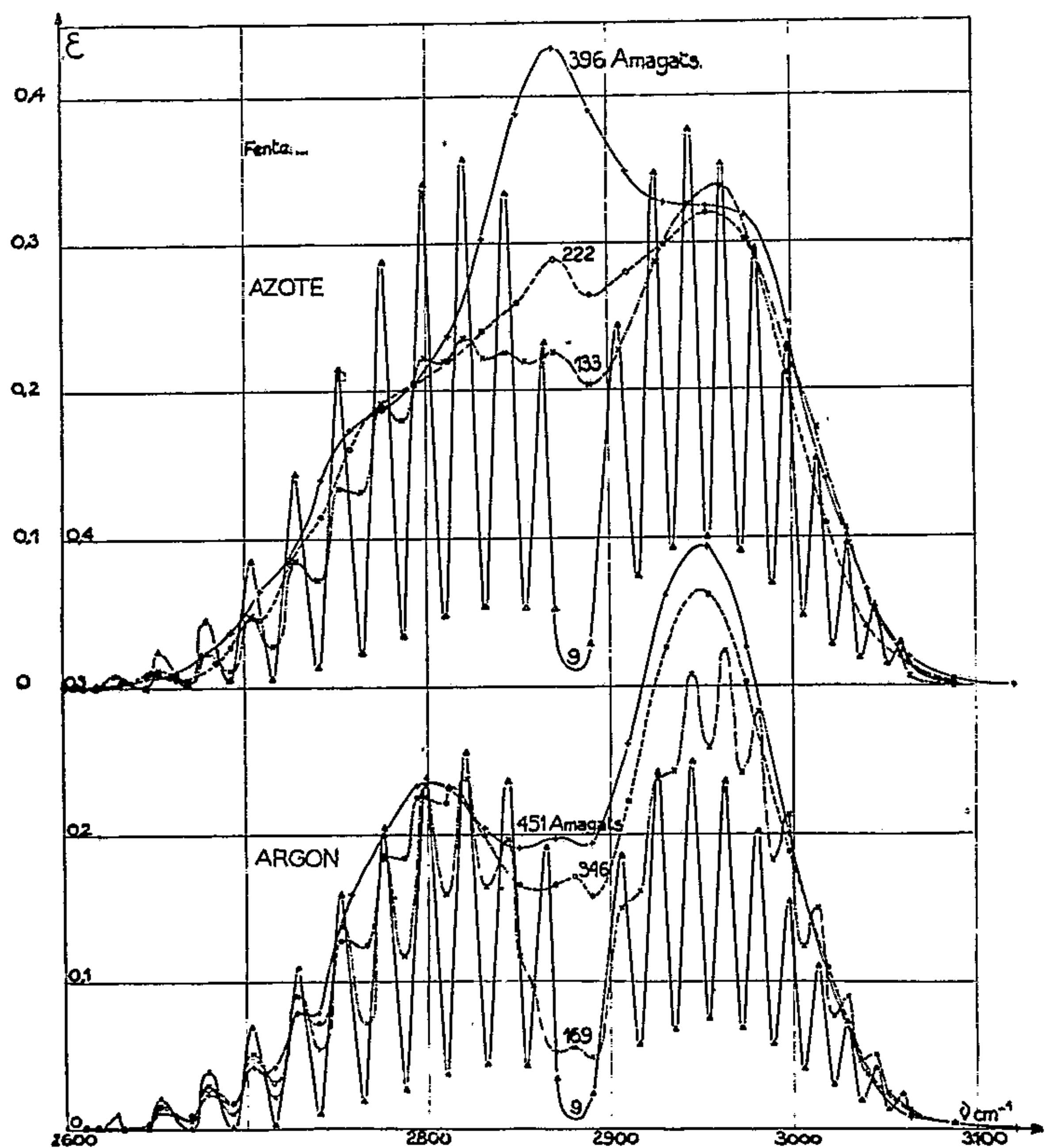


Fig. 1.

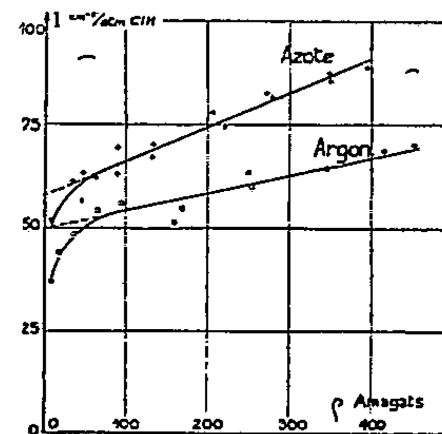


Fig. 2.

par chocs moléculaires. Toutefois ici, comme dans le cas des bandes ν_3 et ν_4 de CH_4 ([5]), il s'agit de fréquences de vibration actives dans l'infrarouge, et non de bandes entièrement interdites comme celles de H_2, N_2 et O_2 ([6]). Aussi pour avoir l'absorption induite faut-il soustraire l'intensité de la bande non perturbée I_0, qu'on obtient par extrapolation des droites de la figure 2 jusqu'à

([4]) W. West, *J. Chem. Phys.*. 7, 1939, p. 795.

([5]) H. L. Welsh et coll., *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 340; 20, 1952, p. 1646,

([6]) H. L. Welsh, M. F. Crawford, J. F. Mac Donald et coll. *Phys. Rev.*, 83, 1951, p. 1264; 80, 1950, p. 469.

une densité nulle [7]. Toutefois la pente de ces droites donne directement l'absorption induite par molécule perturbatrice.

Contrairement au cas des bandes ν_3 et ν_4 de CH_4, dans ClH la branche Q est interdite et il semble bien que la bande M soit une branche Q apparaissant sous l'effet de la pression; d'ailleurs la variation de l'intensité intégrée des branches P et R est faible (*fig.* 1) et la figure 2 donnerait donc approximativement la variation de l'intensité de la branche Q. Il est probable que chaque fois qu'on observe une bande unique pour ClH [1], [4], il s'agit d'une branche Q plus ou moins déplacée. Une interprétation quantitative ne peut être basée que sur des calculs détaillés des perturbations des transitions intéressées. Cependant, qualitativement, l'apparition d'une branche Q est en accord avec la prédominance des règles de sélection Raman dans le cas des absorptions induites qui sont dues au champ électrique des perturbateurs. Mais il faut remarquer que la structure de rotation reste, jusqu'à sa disparition complète, celle des branches P et R, et ne semble pas tendre vers celle des branches S et O de l'effet Raman (sauf peut-être par la faible intensité des raies de rotation voisines du centre). D'autre part, le rôle perturbateur de A et N_2 sur le profil de la bande de vibration de H_2 est à peu près identique [8]; dans le cas de ClH, on voit au contraire que N_2 diatomique gène davantage la rotation que l'atome sphérique d'argon.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur les niveaux énergétiques des noyaux.* Note de M. **Félix Joachim Wiśniewski**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note antérieure [1], on a montré que les niveaux énergétiques des noyaux de Li_7, Be_8, O_{11}, B_{11}, C_{12} et C_{13} sont représentés par la formule :

$$E_n = K\,n\,(n+1) \tag{A}$$

et, par suite, peuvent être interprétés comme des niveaux de rotation.

A présent on montrera que la même formule (A) représente les niveaux énergétiques de Ne_{20}, Ne_{21}, Mg_{24}, Mg_{25}, Mg_{26}, Al_{28}, et S_{34} qui, par cela même, peuvent être aussi interprétés comme des niveaux de rotation. On peut donc traiter les noyaux comme des corps solides à l'exemple des cristaux.

---

(7) Nos mesures, qui n'ont pas eu pour but la détermination de I_0, en donnent néanmoins un ordre de grandeur en accord avec des mesures antérieures : par exemple 65 $cm^{-2}atm^{-1}$ [8], et l'on peut en déduire une valeur raisonnable de $d\mu/dr$ pour $r = r_0$ du moment polaire avec la distance internucléaire.

(8) S. S. Penner et D. Weber, *Anal. Chem.*, **23**, 1951, p. 1048.

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 364.

Dans le tableau I, sont réunis les niveaux calculés d'après (A) et les nombres déterminés expérimentalement qui leur correspondent ([2]).

TABLEAU I.

(A) $E(n)=Kn(n+1)$ MeV.

Élément.		Ne_{22}.	Ne_{21}.	Mg_{24}.	Mg_{25}.	Mg_{26}.	Al_{28}.	S_{34}.
K		0,750	0,145	0,690	0,112	0,137	0,400	0,212
$n=1$	A	1,50	0,29	1,38	0,224	0,274	0,80	0,424
	Exp.	1,50	0,31	1,38	–	0,27	0,80	–
$n=2$	A	4,50	0,87	4,14	0,672	0,822	2,40	1,27
	Exp.	4,20	–	4,14	0,70	–	2,3	1,2
$n=3$	A	9,00	1,74	8,28	1,34	1,64	4,8	2,54
	Exp.	9,00	1,75	8,10	1,35	1,74	4,7	2,6
$n=4$	A	15,0	2,83	13,8	2,24	2,74	8,00	4,24
	Exp.	–	2,83	–	2,25	2,74	–	4,20
$n=5$	A	22,5	4,35	20,7	3,36	4,11	12,0	6,36
	Exp.	–	–	–	3,41	4,0	–	6,37
$n=6$	A	31,5	6,09	23,98	4,70	5,75	16,8	8,9
	Exp.	–	–	–	4,71	–	–	–

Dans le tableau II sont réunies les valeurs numériques des moments d'inertie, ainsi que les rayons de giration correspondants.

TABLEAU II.

(B) $I=34.10^{-50}/K$.

Élément.	$I.10^{48}$.	$K^2.10^{26}$.	Élément.	$I.10^{48}$.	$K^2.10^{26}$.
Li_7	1,416	12,1	C''_{13}	1,53	11,7
Be_8	1,387	10,4	Ne_{20}	0,453	1,36
B'_{10}	2,84	17,0	Ne_{21}	2,34	6,7
B''_{10}	1,988	11,9	Mg_{24}	0,492	1,12
B_{11}	3,15	17,1	Mg_{25}	3,035	6,43
C_{11}	3,58	19,4	Mg_{26}	2,49	5,74
C_{12}	3,4	17,0	Al_{28}	0,805	1,7
C'_{13}	1,257	96,1	S_{34}	1,6	2,8

Les moments d'inertie sont calculés d'après la formule

$$I=\frac{34.10^{-50}}{K}. \qquad (B)$$

Il est à remarquer que les rayons de giration — k — ne sont pas des fonctions croissantes du nombre des nucléons qui forment les noyaux. Il suit de ce fait, que les dimensions des noyaux n'augmentent pas nécessairement avec le nombre des nucléons.

([2]) Les données numériques sont citées d'après l'article de Kondratief dans les *Uspiechi Phisitscheskich nauk*, 38, 1949.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action d'un champ électrique sur l'étalement de certains liquides sur un plan.* Note de MM. **André Brin** et **Pierre Cotton**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les gouttes des liquides étudiés sont posées sur des porte-objets de microscope, nettoyés à l'acide sulfurique bouillant et aluminés à leurs deux extrémités. La distance entre les électrodes ainsi constituées est de 0,65 cm (*fig.* 1); elles sont reliées à une source de tension continue, stabilisée, permettant d'atteindre 2000 V. Un dispositif de réglage permet de rendre horizontale la surface du verre.

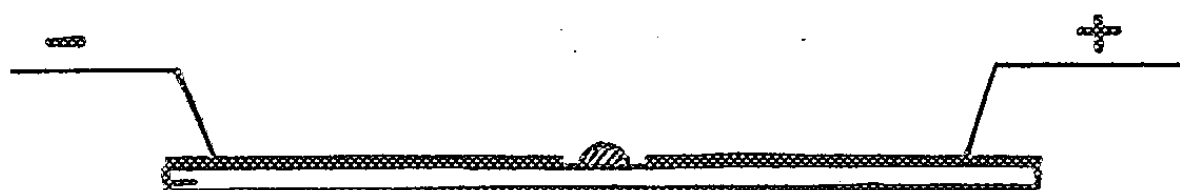


Fig. 1.

1. *Acide oléique.* — Les gouttes sont posées directement sur le verre dans une atmosphère sèche. Lorsque la tension est appliquée, on constate que les gouttes d'acide oléique se déforment et s'étalent en direction de l'électrode chargée *négativement* (*fig.* 2). Il y a exception pour les gouttes très proches d'une électrode qui sont presque immédiatement attirées par elle quelle que soit sa polarité. Il suffit d'une tension supérieure à 1200 V environ pour observer ce phénomène. L'étalement est d'autant plus rapide que la goutte est plus grosse. Une imperfection dans le nettoyage de la lame ralentit le phénomène.

2. *Huile de paraffine.* — L'étalement des gouttes d'huile de paraffine n'est pas modifié par l'action du champ électrique, même pour des tensions appliquées de 2 000 V (*fig.* 2).

3. *Solutions d'acide oléique dans une huile de paraffine.* — Les solutions de concentrations supérieures à 8 % réagissent comme l'acide oléique, celles de concentrations inférieures à 4 % comme l'huile de paraffine. La rapidité de l'étalement sous l'action du champ varie avec la concentration et passe par un maximum pour les solutions à 20 et à 40 %, qui réagissent au champ dès que la tension atteint 1 000 V.

4. *Cas de l'eau.* — Une couche mince de paraffine est coulée sur le verre à la surface du porte-objet et les gouttes d'eau bidistillée sont déposées sur la paraffine dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau. Dans ces conditions, en l'absence du champ, les gouttes ne s'étalent pas. Lorsqu'on applique, entre les électrodes, une tension croissante à partir de 200 V, les gouttes sont déformées et s'étalent vers l'électrode *positive*. Dès qu'une goutte arrive au contact de cette électrode une succession de phénomènes rapides se produit : la goutte envoie un prolongement vers l'électrode négative ; le contact est établi

entre les électrodes ; la plus grosse partie de l'eau s'étale sur l'électrode positive, une partie très faible sur l'électrode négative, le reste est vaporisé ; en même temps se produisent les phénomènes d'électrolyse aboutissant à la destruction d'une partie des électrodes en aluminium.

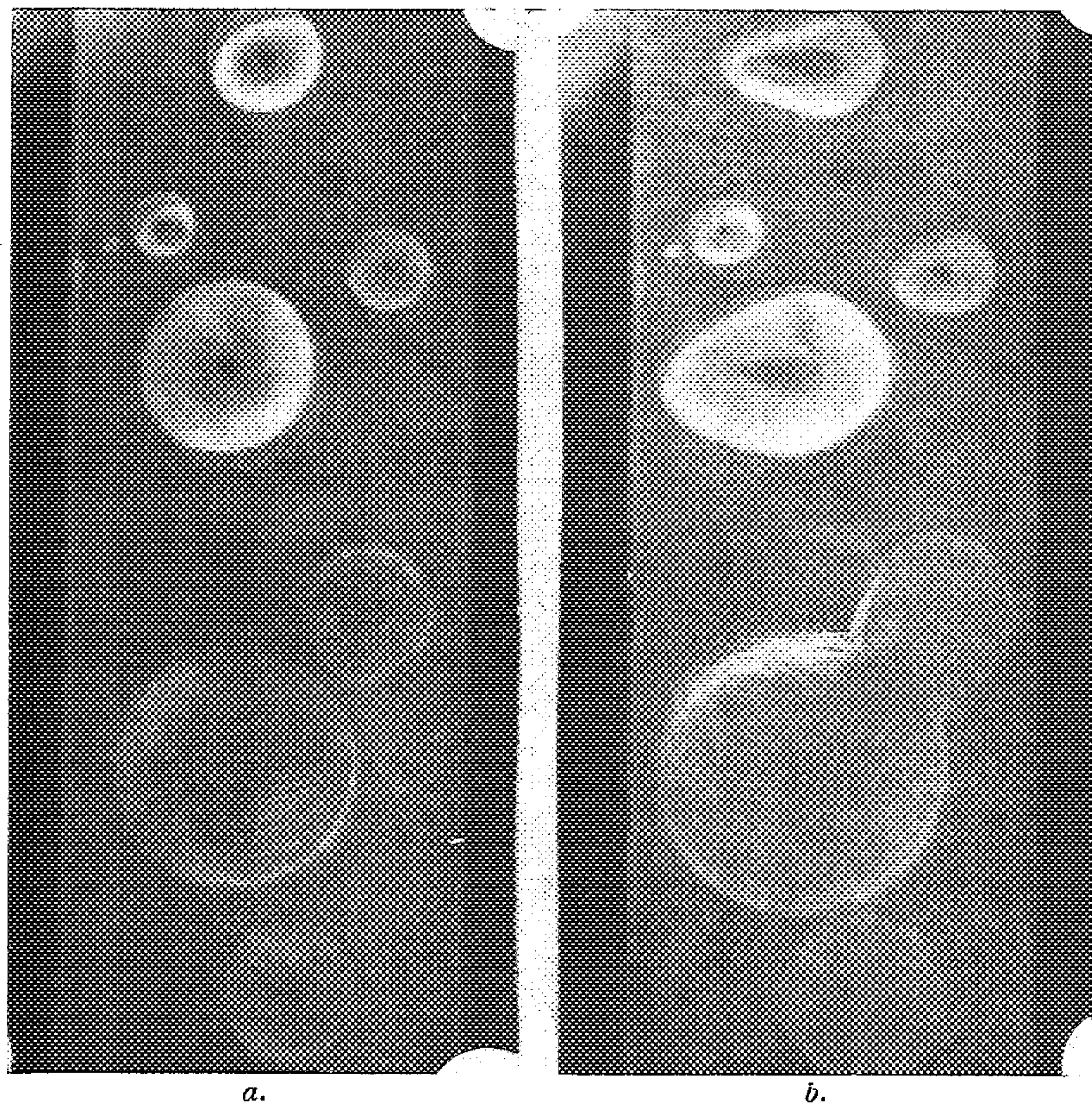


Fig. 2.

En haut : gouttes d'acide oléique. — *En bas* : gouttes d'huile de paraffine.
La photo (*a*) a été prise quelques instants avant l'établissement du champ; la photo (*b*) 20 mn après.

Les autres gouttes, à leur tour, donnent des phénomènes identiques.

La tension pour laquelle se produisent ces phénomènes est d'autant plus faible que la goutte est plus grosse; il suffit parfois de 200 V. Pour une tension donnée, la rapidité d'exécution de ces mouvements croît avec la grosseur de la goutte; elle est fortement diminuée lorsque la goutte est souillée par de l'acide oléique.

Pour les petites gouttes, après l'étalement des gouttes plus grosses, on a constaté une migration vers l'électrode positive suivie d'un retour en arrière vers l'électrode négative.

5. *Cas du mercure.* — Les gouttes de mercure posées sur le verre ne sont pas influencées, même par une tension de 2000 V appliquée entre les électrodes.

Influence d'un champ électrique perpendiculaire. — Le champ électrique est créé entre un porte-objet métallisé et une pointe métallique.

Les expériences effectuées avec une tension de 2000 V n'ont permis de mettre en évidence aucun phénomène d'étalement pour l'acide oléique déposé en gouttes sur la lame.

Le mécanisme de ces phénomènes sera étudié dans un prochain mémoire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nitruration du fer au voisinage du point de Curie ferromagnétique.* Note de MM. **Georges Nury** et **Hubert Forestier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La vitesse de nitruration du fer subit deux discontinuités très marquées à 740 et 760°, se traduisant par deux maxima aigus, dus, semble-t-il, le premier au phénomène de transformation magnétique d'une solution solide fer-azote, le second au point de Curie du fer.

Dans une étude précédente (1), nous avions remarqué que la vitesse de cémentation du fer présentait un maximum aigu et de forte amplitude au point de Curie; nous avons voulu, dans le présent travail, mettre en évidence l'influence de la transformation magnétique sur un autre type de réaction présentant une certaine analogie avec la cémentation : la nitruration du fer.

Cette nitruration était effectuée, pendant 8 h, par le gaz ammoniac pur et sec, dans un four à température constante; les échantillons étaient des fils de fer électrolytique de 25/100 de millimètre de diamètre, ou des cubes de fer A.R.M.C.O. de 15 mm de côté, polis spéculairement sur une face et recuits sous argon, à haute température; les expériences ont été faites entre 500 et 900° C.

Les variations de vitesse de réaction ont été suivies, sur le fil par la variation de la résistance électrique avant et après nitruration; sur les cubes, par la variation de microdureté superficielle, au moyen d'un microduromètre Reichert, à pénétrateur de diamant; un examen micrographique des échantillons est venu confirmer ces deux méthodes.

Les résultats obtenus sont résumés sur les figures 1 et 2.

La figure 1 représente la courbe de variation du rapport R'/R des résistances électriques des fils après et avant nitruration, en fonction de la température de recuit dans NH_3.

La figure 2 exprime la variation de la microdureté des cubes de fer A.R.M.C.O. en fonction de la température.

L'allure générale de ces deux courbes est semblable et présente trois discontinuités nettes se traduisant par des maxima aigus à 740, 760 et 810°.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 280.

La discontinuité observée à 810° paraît bien résulter de la transformation A_3 du fer; en effet, par l'apport d'azote, ce point de transformation allotropique est abaissé aux environs de cette température, comme l'indique le diagramme fer-azote établi par MM. Portevin et Séférian (²).

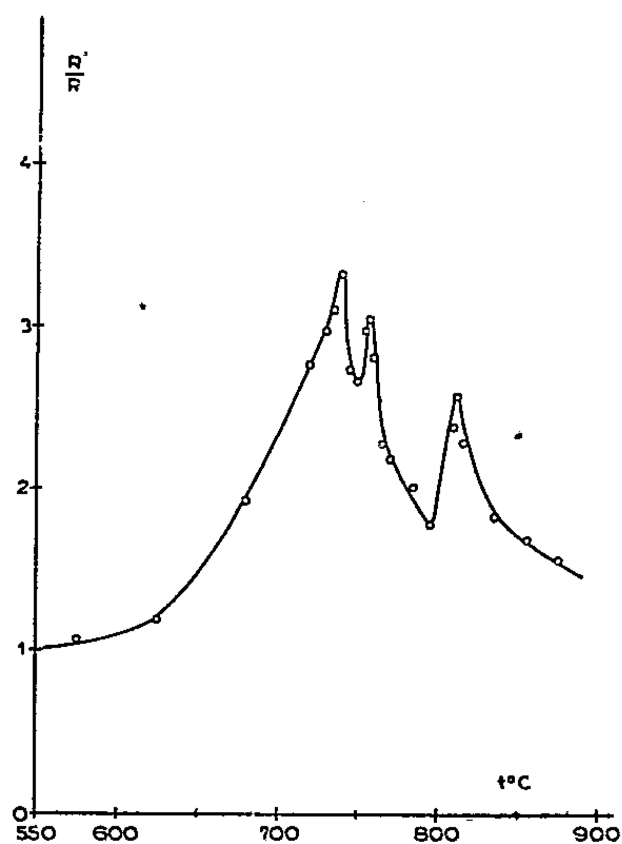


Fig. 1.

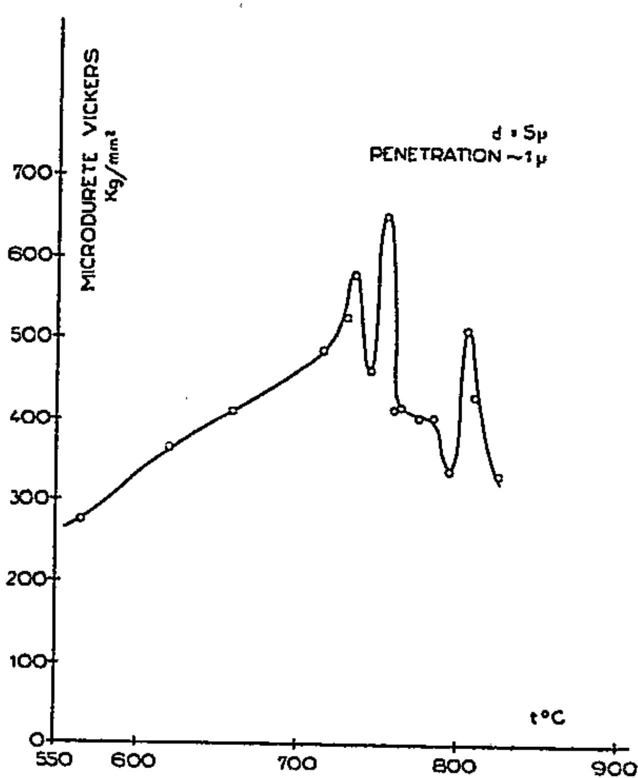


Fig. 2.

L'analyse thermomagnétique *sous vide*, que nous avons effectuée sur nos échantillons, nous a montré que *les deux discontinuités observées à 740 et 760° étaient en relation avec des phénomènes de transformations magnétiques ;* en effet, de ces deux températures, la première, 740°, correspond au point de Curie des échantillons nitrurés à une température égale ou inférieure à 740°; la seconde, point de Curie du fer, correspond au point de Curie des échantillons nitrurés au-dessus de 740°.

Toutes les courbes thermomagnétiques obtenues présentaient, en outre, deux anomalies irréversibles à 300 et 625°, correspondant à des décompositions, ce qui conduit à penser que nos échantillons sont recouverts par deux couches de nitrures de compositions différentes; par contre, la couche sous-jacente aux nitrures varie suivant que les échantillons sont nitrurés au-dessous et au-dessus de 740° : dans le premier cas ($T < 740°$), elle serait formée d'une solution solide ferromagnétique fer-azote (³); la transformation magnétique de cette solution solide à 740°, augmentant la vitesse de nitruration, semble bien être la cause de la discontinuité

(²) *Revue de Métallurgie*, 33, 1936, p. 705; 34, 1937, p. 223; D. Séférian, *Thèse*, Édition de l'Institut de soudure autogène, Paris, 1935.

(³) Fry, *Kruppsche Monatshefte*, 4, 1923, p. 138; *Stahl Eisen*, 43, 1923, p. 1271.

observée sur les figures 1 et 2; dans le second cas (T > 740°), la couche sous-jacente (point de Curie : 760°) semble être du fer pur et le maximum observé à 760° sur les figures 1 et 2 peut être relié à la transformation magnétique du fer.

Nous voyons, d'après les résultats obtenus dans cette étude, l'influence prépondérante des phénomènes de transformations magnétiques sur l'activité chimique du fer en présence d'azote : non seulement le point de Curie du fer augmente considérablement la réactivité, mais le point de Curie de la solution solide qui se forme exerce une influence analogue. Nous avons, par ailleurs, retrouvé les mêmes phénomènes lors d'une étude sur la nitruration de certains aciers spéciaux, étude qui fera l'objet d'une prochaine publication.

En résumé, le présent travail confirme, de façon certaine, les résultats précédemment obtenus dans l'étude de l'influence des transformations du second ordre sur l'activité chimique de l'état solide [1], [4].

PHOTOCHIMIE. — *Étude cinétique et mécanisme de la photo-oxydation de l'acétaldéhyde liquide.* Note [*] de MM. **Pierre Fillet**, **Michel Niclause** et **Maurice Letort**, présentée par M. Paul Pascal.

1. Bowen et Tietz [1] ont examiné sommairement l'oxydation photochimique, par l'oxygène dissous de CH_3CHO en solution dans l'hexane ou l'acide acétique, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique de O_2.

Nous avons étudié à nouveau cette photo-oxydation [2], mais à *beaucoup plus basse température* (— 90 à — 40°C) afin de ne pas être gêné dans la dissolution de O_2 par la forte tension de vapeur que manifeste CH_3CHO à la température ambiante et afin d'éliminer l'oxydation thermique dont la vitesse à ces températures devient négligeable devant celle de la réaction photo-

---

[4] H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 265; **204**, 1937, p. 1254; **205**, 1937, p. 847; R. Lille, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1891; *Thèse*, Strasbourg, 1943; *Colloque international sur l'état solide*, Paris, octobre 1948; G. Nury et H. Forestier, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 123; G. Nury, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1167; **234**, 1952, p. 946; G. Nury, *Symposium international sur l'état solide*, Göteborg, juin 1952; J. A. Hedwall et V. Rosen, *Z. Anorg. chem.*, **229**, 1936, S. 413.

La mise en évidence de ces singularités par la méthode du gradient thermique, est, par ailleurs, en cours d'expérimentation par MM. A. Portevin et G. Delbart (*Metal Progress*, août 1951, p. 63).

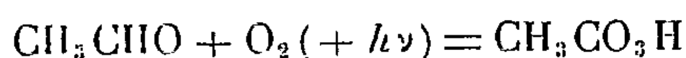
[*] Séance du 30 mars 1953.

[1] *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 234.

[2] Essentiellement sous l'action des raies 2967, 3023 et 3130 Å de Hg.

chimique. L'acétaldéhyde étant alors très peu soluble dans les solvants classiques, toutes nos expériences ont été effectuées sur le corps pur. La pression d'oxygène était comprise entre 1/5 et 1 atm.

Le produit moléculaire primaire de la réaction est l'*acide peracétique* [3] :



$$CH_3CHO + O_2 (+ h\nu) = CH_3CO_3H$$

Afin d'élucider le mécanisme de cette réaction, nous en avons fait une étude *cinétique* par mesure des volumes d'oxygène absorbé à pression constante; l'agitation du liquide était suffisamment vive pour que la vitesse de dissolution de O_2 soit réglée par l'acte chimique et *non par un phénomène de diffusion*.

a. Le rendement quantique de la réaction est élevé (de l'ordre de grandeur de 1000).

b. Sa vitesse v est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse absorbée I_a, comme dans les expériences de Bowen et Tietz [1].

c. Lorsqu'on augmente la pression d'oxygène p_{O_2} au-dessus du liquide depuis la plus basse pression employée (1/5 atm), v croît tout d'abord, pour atteindre une valeur limite v_∞ au-delà d'une pression dont la valeur augmente avec la température mais reste, dans nos expériences, inférieure à 0,5 atm.

d. L'énergie d'activation déterminée à partir de v_∞ est de 3,5 kcal environ.

Par suite de la très faible solubilité, à basse température, de CH_3CHO dans les solvants classiques, il ne nous a pas été possible de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à CH_3CHO. Mais Bowen et Tietz [1] ont montré qu'à la température ambiante et pour $p_{O_2} = 1$ atm, la vitesse de photo-oxydation en solution est sensiblement proportionnelle à la concentration de CH_3CHO dissous.

L'ensemble de ces résultats est compatible avec la relation empirique :

$$v = Fk I_a^{\frac{1}{2}} (CH_3CHO), \qquad (I)$$

où F est une fonction croissante de p_{O_2} qui tend vers 1 et où k varie avec la température comme $e^{-\frac{3500}{RT}}$.

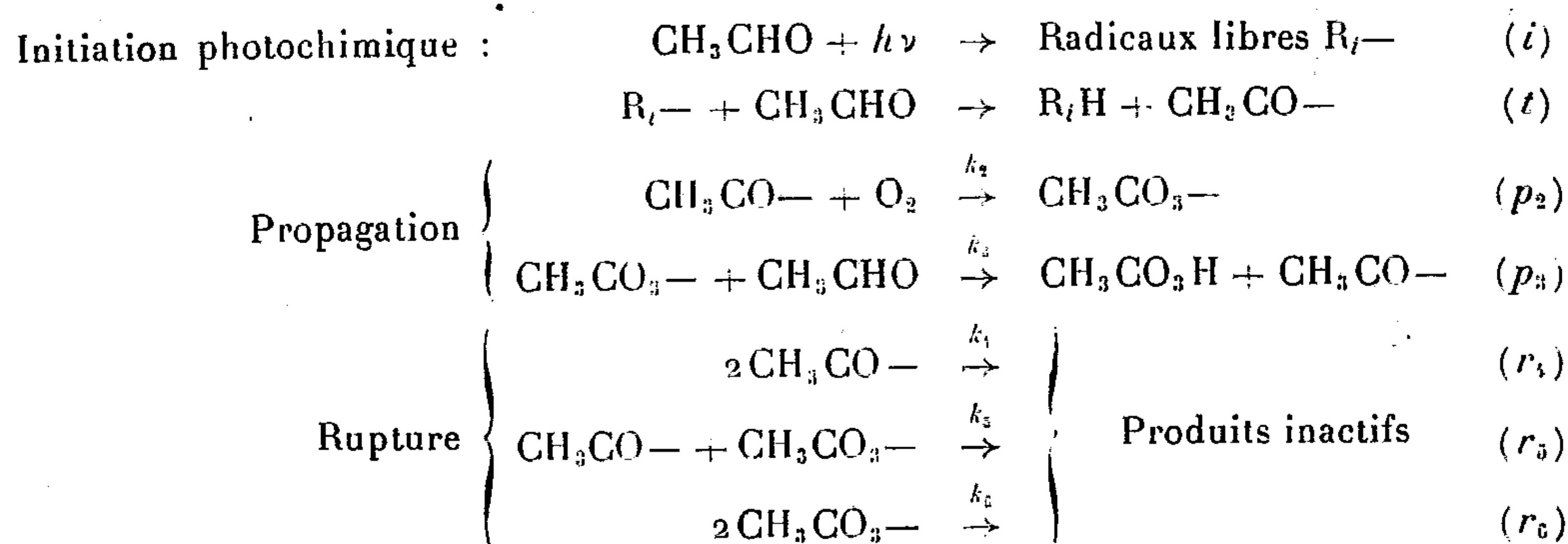
2. Ces résultats peuvent s'interpréter par le *mécanisme en chaînes* suivant, qui est du même type que ceux que Bolland et al. [4] ont proposés pour l'oxy-

---

[3] Mais en accord avec d'autres travaux (M. J. Kagan et G. D. Lubarsky, *J. Phys. Chem.*, 39, 1935, p. 837; C. E. H. Bawn et J. B. Williamson, *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 721) il semble que le peracide formé réagisse partiellement avec l'acétaldéhyde pour fournir un peroxyde d'addition.

[4] *Cf.* J. L. Bolland, *Quart. Rev.*, 3, 1949, p. 1.

dation d'hydrocarbures éthyléniques en solution :



La vitesse de réaction, calculée à partir de ce schéma, s'écrit

$$\text{(II)} \qquad v = \left[\frac{k_6^{\frac{1}{2}}}{(k_4\beta^2 + k_5\beta + k_6)^{\frac{1}{2}}} \right] \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} I_a^{\frac{1}{2}}(CH_3CHO),$$

avec

$$\text{(III)} \qquad \beta = \frac{k_3(CH_3CHO)}{k_2(O_2)}.$$

La relation théorique (II) est analogue à la relation empirique (I); en effet lorsque p_{O_2} [et par suite la concentration (O_2) de l'oxygène dissous] atteint des valeurs suffisamment fortes, β devient petit devant 1 ([5]) et v tend vers la valeur limite

$$v_\infty = \frac{k_3}{k_6^{\frac{1}{2}}} I_a^{\frac{1}{2}}(CH_3CHO).$$

A des pressions notables de O_2, le processus de rupture déterminant serait donc r_6 et l'énergie d'activation mesurée (3,5 kcal) représenterait la différence $E_3 - (1/2)E_6$.

Le même schéma a déjà permis d'interpréter la photo-oxydation, vers 25°C de CH_3CHO *gazeux*, à des concentrations relatives de O_2 assez importantes ([6]).

La formation d'acide peracétique, par photo-oxydation de CH_3CHO relèverait donc du même mécanisme que la réaction ait lieu en phase gazeuse ou en phase liquide; sauf à de très faibles rapports de concentrations $(O_2)/(CH_3CHO)$, le processus de rupture prépondérant consisterait en la destruction mutuelle de deux radicaux peracétiques (processus r_6).

([5]) Le rapport k_3/k_2 des constantes de vitesse des processus de types p_3 et p_2 est lui-même généralement très petit devant 1 ([4]).

([6]) G. von Elbe et B. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 976.

D'autre part, un mécanisme analogue vient d'être proposé pour rendre compte de la photo-oxydation du décanal *n* en phase liquide et vers 5° C ([7]). Ce mécanisme semble donc présenter une certaine généralité.

ANALYSE SPECTROGRAPHIQUE. — *Sur une méthode d'analyse spectrographique applicable aux tissus et aux produits biologiques.* Note de M. **Georges A. Monnot**, présentée par M. Albert Policard.

L'étalonnage externe par les raies d'une contre-électrode est utilisé pour le dosage spectral de la silice et de la glucine dans les produits biologiques.

Dès 1932, Policard et Morel ([1]) en utilisant une technique voisine de celle de Wa. et We. Gerlach ([2]) ont pu, par histospectrographie, localiser la silice sur des coupes minces de tissus par étincelle de haute fréquence, sans pouvoir toutefois faire de dosages.

C. E. Harvey ([3]) utilise le brûlage total des cendres de tissu dans un arc continu : cette méthode a été appliquée par N. W. Addink ([4]) pour le dosage du zinc dans les tumeurs; cet auteur retrouve d'ailleurs les fortes teneurs en zinc des tumeurs malignes, signalées par P. Cristol ([5]), qui les a dosé par voie humide. La méthode d'Harvey nécessite la réduction des tissus en cendres, et ne présente que peu d'avantages, excepté la rapidité, en regard de l'analyse microchimique.

Nous avons pensé élargir le champ d'application de la méthode de l'étalonnage externe, due à H. Triche ([6]) en l'adaptant aux produits biologiques. Le principe est le suivant : les raies d'analyse de l'élément à doser sont comparées, non à une référence interne, ou à celle du fond continu spectral souvent fluctuant, mais aux raies de la contre-électrode en cuivre ou aluminium, exempte de traces de l'élément dosé.

Dans les tissus, nous dosons la silice totale, entre 10 et 1000 par gramme de la façon suivante. Les tissus, par exemple un nodule silicotique, sont pesés et introduits dans un cratère de graphite (Carbone-Lorraine 208), purifié par flambage au rouge blanc dans un arc (de 300 V, 8 A). On utilisera par exemple une prise d'essai de 30 à 70 mg de foie de Rat renfermant de 1 à 10 de silice. Pour l'urine, la silice et la glucine seront dosées

---

(7) H. R. Cooper et H. W. Melville, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1984.

(1) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 491.
(2) *Chemische Emissions-spektralanalyse*, II Teil, Leipzig, 1933, p. 11.
(3) *Public. Applied Research Labor.*, Glendale, 1947.
(4) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **70**, 1951, p. 168.
(5) *Chimie Biol. et Médicale*, Masson, 1942, 52.
(6) *Bull. Soc. Chim. France*, **6**, 1934, p. 495.

(à partir de 0,01 mg/l) en imprégnant 1,5 cm² de papier filtre sans cendres, avec 0,04 cm³ de l'urine analysée. Le papier est ensuite séché et placé dans un cratère à l'aide de pinces en nickel, pour éviter les souillures. La contre-électrode en cuivre est nettoyée à l'acide nitrique dilué entre chaque opération ([7]).

Par suite de la faible capillarité du graphite, il est possible de retrouver du béryllium qui s'est déplacé à 30 mm du cratère, par exemple, à travers la baguette. Pour remédier à ce grave inconvénient, il est indispensable de n'utiliser que de courts tronçons de 15 mm de long, qui seront purifiés auparavant à 300 V-8 A et rejetés après l'analyse.

L'introduction de liquides permet l'étalonnage par solutions titrées de 10 à 1000 γSiO_2 (sous forme de silicate) par centimètre cube et de 0,025 à 25 γBeO (sulfate) par centimètre cube.

L'excitation est fournie par un courant de haute fréquence de 4,5 Å, donné par la Multisource ARL; l'enregistrement des spectres sur film 5357 Kodak est fait pendant 30 s, et, au dépouillement, on mesure par photométrie les raies suivantes : Si_I, 2516; Cu_I, 2492,1; Si_I, 2881,6; Cu_I, 2882,9; Be_I, 2348,6; Cu_{II}, 2357. (La raie Be 2348 est plus sensible que le doublet 3130,4-3131,1.)

Le calibrage de l'émulsion à 2 500 et 2 900 Å, se fait par la méthode de Churchill modifiée, à l'aide d'un arc au fer partiellement filtré. Les intensités relatives du silicium et du cuivre, dans un cas, du béryllium et du cuivre dans l'autre, sont proportionnelles aux teneurs en silice et glucine dans les liquides ou tissus mis en œuvre.

Le papier filtre a été employé par A. Berton ([8]), comme filtre et support de poussières solides, mais n'a pas permis à cet auteur le dosage de la silice et des silicates.

La limite inférieure des teneurs dosables est due à la sensibilité plus ou moins grande de l'élément excité. Nous rappelons, par exemple, que D. Bertrand ([9]) a dosé les alcalins dans le sang, en particulier le Rubidium, avec des écarts types de 7 % pour des teneurs de 1 à 5 mg au litre, par minéralisation à partir de 10 cm³ de sang; la minéralisation apporte déjà une concentration puisque l'on utilise 10 cm³ de prise d'essai au lieu de 0,04 cm³ dans notre cas.

Nous avons trouvé une sensibilité de 0,001 γBeO et 0,3 γSiO_2 par prise d'échantillon, soit sur 40 mg en moyenne; l'écart-type est de 10 à 15 %, selon que l'on travaille sur des solutions ou sur des tissus. L'avantage de

---

([7]) La description détaillée du dosage de la silice est en cours de publication dans *Spectrochimica Acta*.

([8]) *Bull. Offic. Soc. Méd. et Hyg. Travail*, 1952, p. 493.

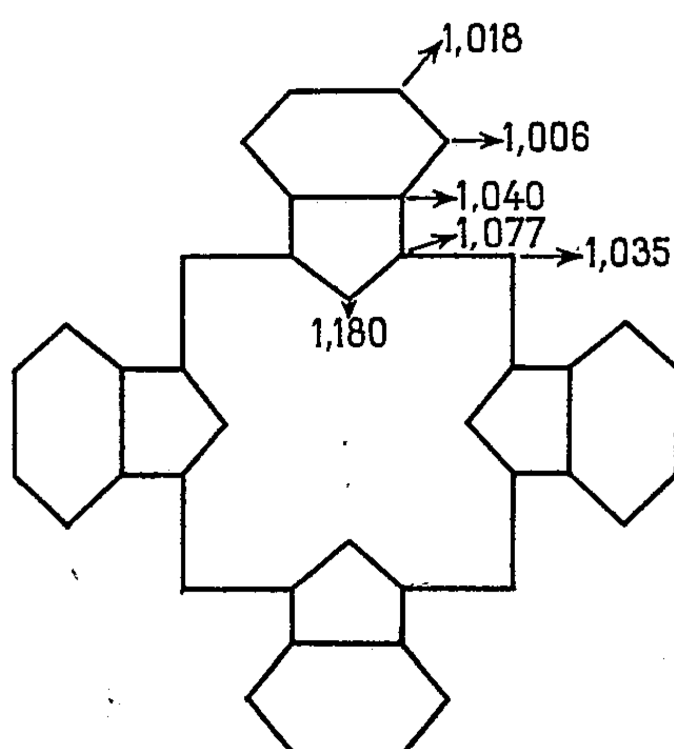
([9]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1815 et **232**, 1951, p. 131.

cette méthode spectrale réside surtout dans sa simplicité et dans les faibles prises d'essais, sans que l'incinération ou des manipulations chimiques risquent de polluer l'échantillon.

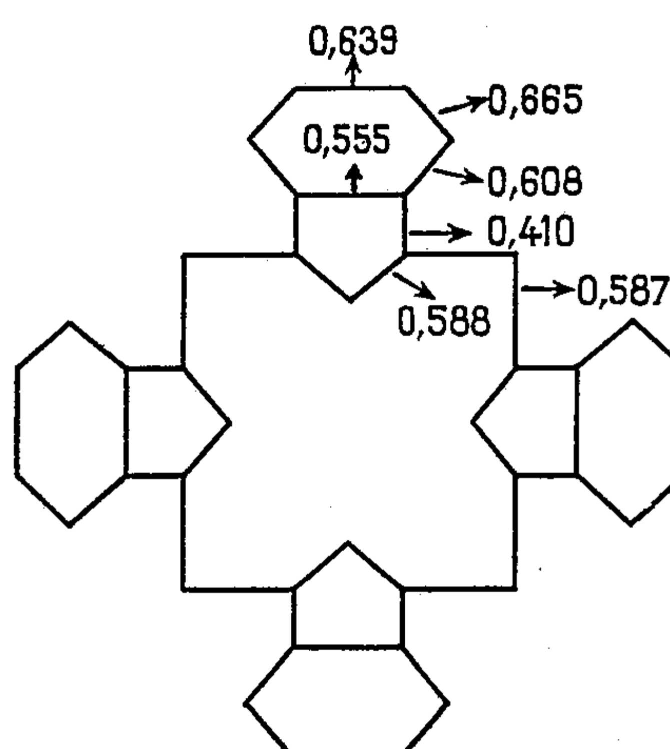
En effet, l'introduction d'un élément de référence interne, tel que l'ont pratiqué R. G. Smith et ses collaborateurs ([10]) pour doser le béryllium, nécessite une minéralisation et peut cependant comporter une erreur possible de 10 %. La précipitation en milieu ammoniacal de la glucine est empêchée dans certaines urines par formation de complexes et ne possède pas non plus la généralité de la présente méthode.

CHIMIE THÉORIQUE. — *La structure des phtalocyanines dans l'approximation de la conjugaison homocyclique.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman** et M. **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les figures et le tableau contenus dans cette Note présentent les principaux résultats de l'étude de la phtalocyanine par la méthode L. C. A. O. dans



Distribution des charges électriques dans la phtalocyanine homocyclique.



Indices des liaisons dans la phtalocyanine homocyclique.

l'approximation de la conjugaison homocyclique ([1]) (en l'absence d'un atome métallique central). Dans cette approximation, la phtalocyanine constitue

---

([10]) *Analytical Chemistry*, 24, 1952, p. 405.

(*) Séance du 30 mars 1953.

([1]) Pour des précisions sur la méthode et la signification des grandeurs évaluées *voir* B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

un homologue benzénique direct de la porphyrine ([2]). La molécule dispose de 42 électrons π occupant, dans l'état fondamental, les 21 plus basses orbitales moléculaires. Dans ce même état 19 orbitales restent libres. Le passage de la porphyrine à la phtalocyanine s'accompagne d'une diminution de l'énergie de la transition $N \rightarrow V_1$ (de 0,391 à 0,274 γ), ce qui devrait se traduire par un déplacement bathochrome de la bande d'absorption la plus avancée dans le visible. D'autre part, la distribution des charges mobiles n'est pas homogène : les concentrations sont partout supérieures à l'unité et la plus grande accumulation d'électrons π a lieu sur des atomes qui, dans les composés réels, ont une électronégativité supérieure à celle du carbone. L'anisotropie diamagnétique que l'on peut déduire de ce modèle approché de la phtalocyanine est en accord très satisfaisant avec la valeur expérimentale ([3]).

Énergies des orbitales moléculaires dans la phtalocyanine homocyclique.

(A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}, E_{1g}, désignent les représentations irréductibles du groupe D_{4h} auxquelles appartiennent les différentes valeurs de l'énergie).

Orbitales occupées $m = \frac{E - E^0}{\gamma}$.		*Orbitales libres* $m = \frac{E - E^0}{\gamma}$.	
A_{2u}	0,0000	E_{1g}	−0,5052 / −0,5052
A_{1u}	0,2747	B_{1u}	−0,8921
E_{1g}	0,5426 / 0,5426	B_{2u}	−1,1640
B_{2u}	0,6169	E_{1g}	−1,2281 / −1,2281
A_{2u}	0,7082	A_{2u}	−1,2525
E_{1g}	0,7202 / 0,7202	A_{1u}	−1,9150
B_{1u}	0,7358	E_{1g}	−2,0537 / −2,0537
A_{1u}	0,9192	B_{1u}	−2,5173
E_{1g}	0,9926 / 0,9926	B_{2u}	−2,9421
B_{2u}	1,1145	E_{1g}	−3,8796 / −3,8796
B_{1u}	1,1906	A_{1u}	−4,8569
E_{1g}	1,2091 / 1,2091	A_{2u}	−4,8710
A_{2u}	1,2133	E_{1g}	−5,3918 / −5,3918
B_{2u}	1,4694	B_{1u}	−5,5386
E_{1g}	1,5200 / 1,5200		
A_{2u}	1,5565		

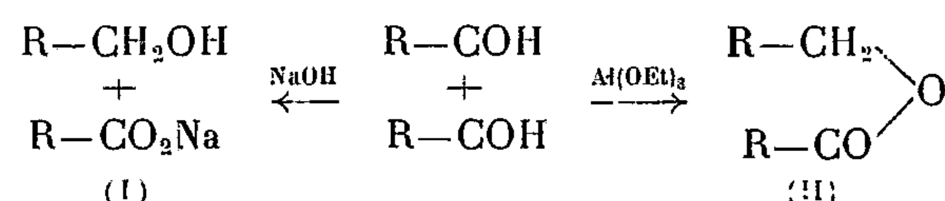
([2]) H. C. LONGUET-HIGGINS, C. W. RECTOR et J. R. PLATT, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1174.

([3]) G. BERTHIER, M. MAYOT, Mme A. PULLMAN et B. PULLMAN, *J. Phys. Rad.*, **13**, 1952, p. 15.

Notre calcul présente l'intérêt de pouvoir servir de point de départ pour une étude de la structure des phtalocyanines réelles par un procédé de perturbations. Les résultats d'une telle étude seront présentés ultérieurement. Leur utilité est particulièrement grande à cause d'études récentes des porphyrines et des phtalocyanines par la méthode de l'électron libre ([4]) et du développement des tentatives en vue de définir la relation existant entre cette méthode et la méthode des orbitales moléculaires ([5]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interprétation du mécanisme des réactions de Cannizzaro et de Claisen-Tischtschenko.* Note de MM. **Georges Darzens** et **Maxence Meyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les deux réactions en cause sont essentiellement des réactions d'oxydo-réduction qui permettent de transposer deux molécules d'un aldéhyde soit en un mélange d'un alcool et d'un acide I par l'action d'une base forte soit en un ester II par celle d'un alcoolate métallique :



Entrevue en 1832 par Wölher et Liebig, la réaction de Cannizzaro publiée en 1853 ([1]) est relative aux aldéhydes aromatiques et aux aldéhydes aliphatiques ne contenant pas d'hydrogène en α. Elle se réalise facilement avec des rendements de l'ordre de 90 % à des températures peu élevées en solution aqueuse ou alcoolique, de préférence dans l'alcool méthylique ou dans l'alcool benzylique (Palfray et Sabetay). Les aldéhydes de formule RR'—CH—CHO, susceptibles de présenter la condensation aldolique, ne peuvent être dismutés que lorsqu'ils sont de poids moléculaire élevé comme l'a montré Hansdicker.

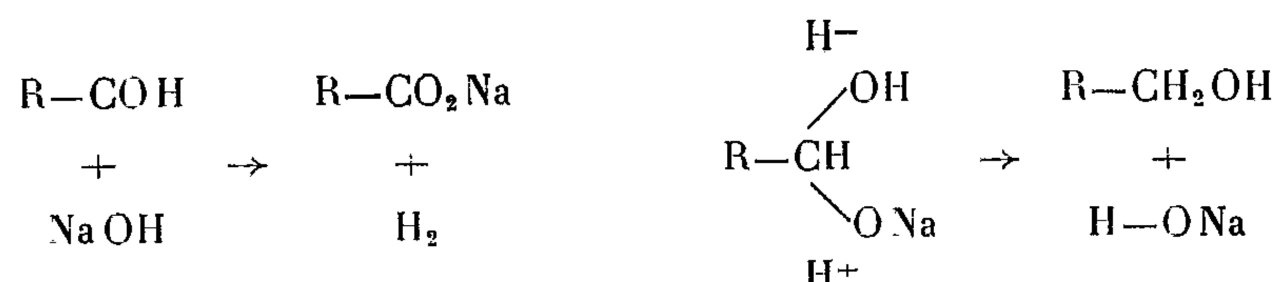
MM. Delépine et Horeau ont montré que la réaction de Cannizzaro est catalysée par le Nickel Raney. On peut alors la réaliser à la température

([4]) H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 1198; *Chimia*, **4**, 1950, p. 203, *Z. Elektrochemie*, **53**, 1949, p. 165; W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1949, p. 1218; T. Nakajima et H. Kon, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 750.

([5]) Voir par exemple, N. S. Bayliss, *Quater. Rev.*, **6**, 1952, p. 319; H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1646, J. R. Platt, *Radiation Biology*, **3**, Hendricks, Mac Graw-Hill, New-York, 1951.

([1]) Wöhler et Liebig, *Ann.*, **3**, 1832, p. 254; Cannizzaro, *ibid.*, **88**, 1853, p. 129; H. Hauermann, *Helvetica*, **34**, 1951, p. 1211; M. Delépine et A. Horeau, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 1605; *Bull. Soc. Chim.*, **4**, 1937, p. 1524; **5**, 1938, p. 339; Laehmann, *J. Am. Soc.*, **45**, 1923, p. 2356; Kharasch, *J. Am. Soc.*, **57**, 1933, p. 1510; Bomhoeffer et Fredenhagen, *Naturwissensch.*, **25**, 1938, p. 439; *Z. phys. Chem.*, **181**, 1938, p. 379.

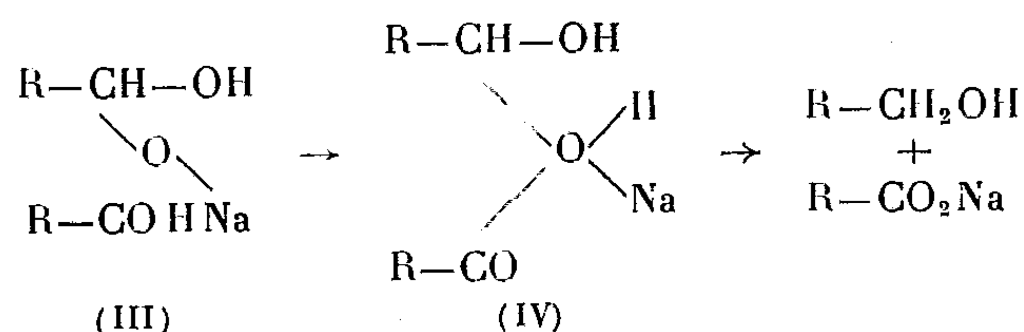
ordinaire avec les aldéhydes les plus diverses et même les aldols comme le glucose qui est transformé en sorbite et acide gluconique. Kharasch a montré que les peroxydes la catalysaient également. Malgré de nombreux travaux, le mécanisme de la réaction de Cannizzaro est resté obscur. Delépine et Horeau admettent que l'aldéhyde réagit d'abord avec la base pour donner le sel de l'acide avec dégagement d'hydrogène. Ce dernier se dissocie au contact du Nickel pour donner $H^- + H^+$ qui réagit ensuite sur une autre molécule d'aldéhyde combinée à la base :



Laehmann suppose qu'il se fait d'abord du benzoate de benzyle qu'il a pu caractériser en opérant à basse température avec le benzaldéhyde. Cet ester serait ensuite saponifié.

Enfin Bomhœfer et Fredenhagen, en réalisant la réaction dans l'eau lourde, ont montré que le deutérium ne se trouvait pas dans les produits de la réaction.

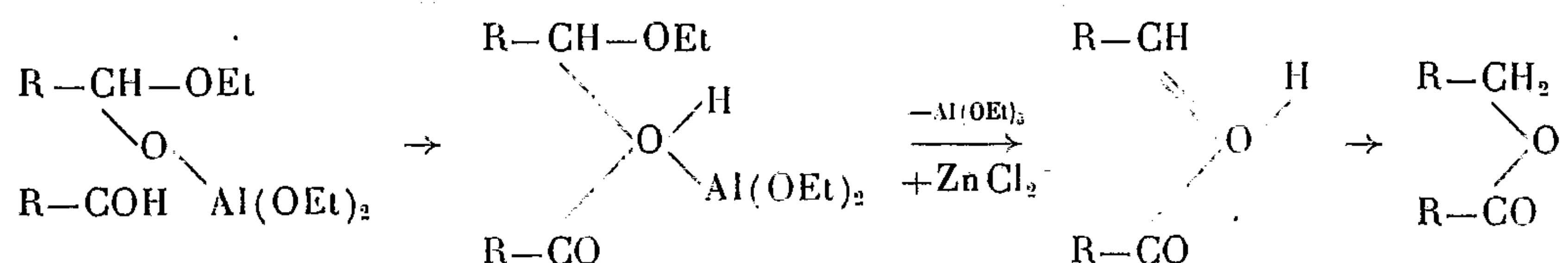
De l'ensemble de ces publications, ont doit admettre que la réaction de Cannizzaro consiste en un transfert intramoléculaire d'un ion H entre les deux aldéhydes sans que l'hydrogène de la base intervienne. Cette constatation nous a amené à donner du mécanisme de la réaction de Cannizzaro l'interprétation suivante : la base se combine d'abord à de l'aldéhyde pour donner le dérivé III. Une deuxième molécule d'aldéhyde s'additionne ensuite sur ce composé pour donner l'oxonium IV par migration de son atome d'hydrogène; enfin cet oxonium instable se décompose



en donnant naissance à l'alcool et au sel de l'acide avec une nouvelle migration de H sur le carbone de la première molécule d'aldéhyde. On conçoit que le nickel favorise cette instabilité en mobilisant l'hydrogène; il en est de même des peroxydes qui s'additionnent au groupe CO. La réaction de Claisen-Tischtschenko ([2]) a un caractère beaucoup plus général que la précédente.

([2]) CLAISEN, *Ber.*, **20**, 1887, p. 646; TISHTSCHENKO, *J. Russ. Phys. Chem.*, **38**, 1906, p. 355 et 482; *Chem. Centr.*, **77**, 1909, p. 1309 et 1552.

Claisen l'avait réalisée le premier avec le benzaldéhyde et l'éthylate de sodium; Tischtschenko en 1906 l'a généralisée en préconisant les alcoolates d'aluminium. Ce sont les isopropylates et butylates qui sont les plus actifs et la réaction est induite par des chlorures métalliques; $ZnCl_2$ est le plus actif; le mécanisme de la réaction, entièrement semblable à celle de Cannizzaro est représenté par le schéma suivant :



le rôle de $ZnCl_2$ serait de donner une combinaison complexe avec l'alcoolate d'aluminium qui favorise son élimination dans la deuxième phase.

Conclusion. — Les mécanismes des deux réactions en cause sont interprétés par la formation intermédiaire de dérivés d'oxonium instables et la migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène dans ces derniers. Cette interprétation vient confirmer le rôle important des dérivés d'oxonium dans les réactions de transpositions qui caractérisent les corps organiques renfermant de l'oxygène, rôle que nous avons mis en évidence dans de précédentes Notes ([3]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'union labile de l'oxygène au carbone. Cas des dérivés méso α-pyridylés de l'anthracène.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Yves Lepage**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Préparation du méso diα-pyridylanthracène, du méso α-pyridyl phényl anthracène et du mésodiα-pyridyldiméthoxy-1.4 anthracène. Étude de l'union labile de l'oxygène au carbone sur les photooxydes obtenus.

On sait, d'après les études faites jusqu'à ce jour, que la présence de restes aromatiques en méso de l'anthracène est indispensable pour obtenir la restitution de l'oxygène à l'état libre des photooxydes, phénomène connu sous le nom de l'union labile de l'oxygène au carbone. L'un de nous a montré ([1]) que la propriété existait, en particulier, lorsque les substituants en méso étaient des hétérocycles doués de caractère aromatique, tel que le thiofène. Nous avons voulu examiner le cas où d'autres

([3]) G. Darzens et M. Meyer, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1234; **232**, 1951, p. 1487; **233**, 1951, p. 1457; **231**, 1950, p. 623; **230**, 1950, p. 1286.

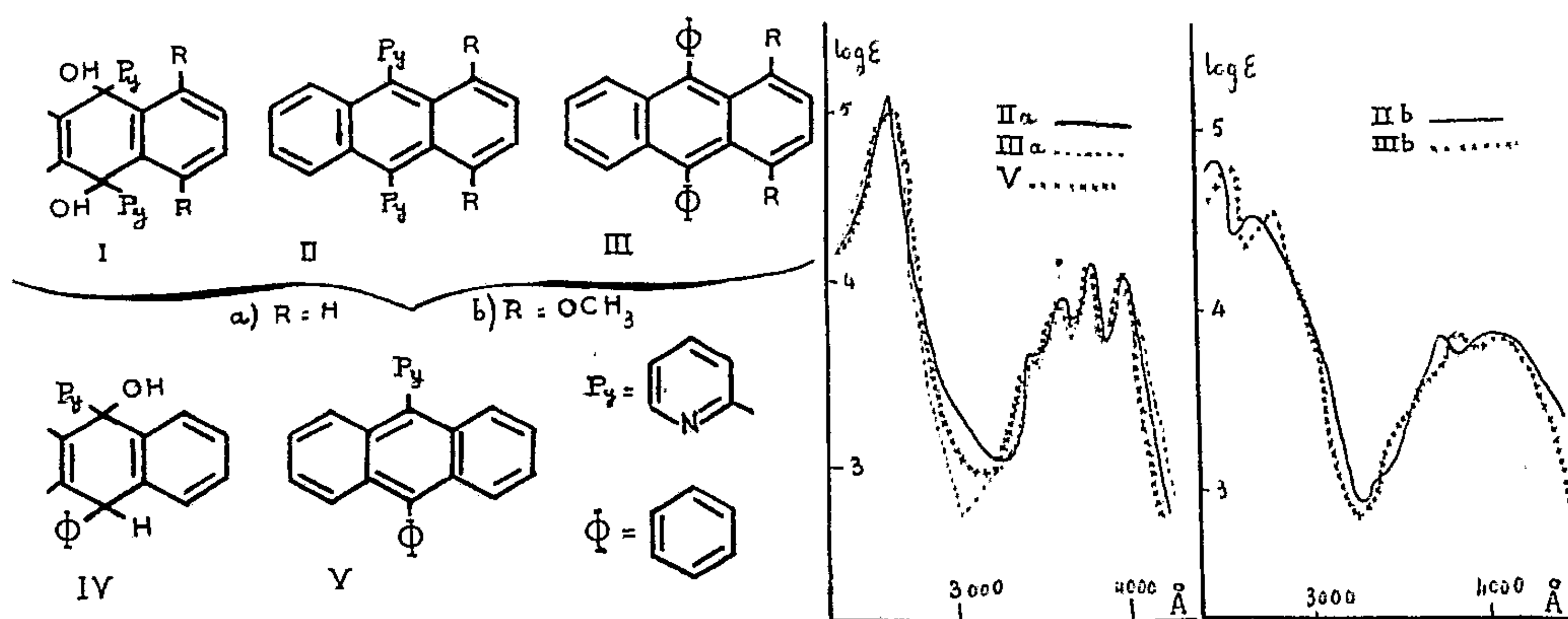
(*) Séance du 30 mars 1953.

([1]) A. Étienne, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 38; *Bull. Soc. Chim.*, (5), **14**, 1947, p. 634.

hétérocycles aromatiques étaient fixés en méso, en l'espèce la pyridine. Les dérivés pyridylés de l'anthracène étaient susceptibles, en outre, d'être solubles dans l'eau, ce qui rendait possibles des études dans ce solvant.

Ces α-pyridylanthracènes ont été préparés à partir de l'α-pyridyllithium devenu récemment accessible par échange de l'α-bromopyridine avec le butyllithium à — 50° [2]. Avec l'anthraquinone, ce pyridyllithium se condense, à — 50°, dans l'éther, pour donner le diquinol, I*a*, lequel par réduction (IK acétique) fournit le di α-pyridyl-9.10 anthracène, II*a*. Ce corps, quoique soluble dans les solutions aqueuses à pH $\leq$ 3, ne se photooxyde pas, à la lumière solaire, dans ces solutions acides au bout d'un temps de 15 jours. Par contre, en solution au 1/1000 dans le sulfure de carbone, il se transforme, au bout d'une heure, en un photooxyde, lequel, par thermolyse à 170°, fournit 47% de son contenu d'oxygène en restituant partiellement le produit initial.

Pensant obtenir un rendement en oxygène plus élevé, dans le cas d'un anthracène possédant à la fois un α-pyridyle et un phényle en méso, nous avons étudié les propriétés photochimiques du méso α-pyridylphénylanthracène, V. Celui-ci s'obtient facilement par déshydratation (ClH acétique) du méso α-pyridyl phényldihydroanthranol, IV, préparé par action, à — 50°, de l'α-pyridyllithium sur la phényl-9 anthrone-10 dans l'éther. Insoluble dans les acides dilués, il n'a pu qu'être photooxydé dans le sulfure de carbone et il donne un photooxyde, qui se décompose à 160° pour libérer 84 % d'oxygène, quantité encore inférieure à celle qui est fournie par la pyrolyse du photo-oxyde du mésodiphénylanthracène (> 95 % à 170°). Ces faits sembleraient donc indiquer que la pyridine est moins aromatique que le benzène.



Un cas particulièrement intéressant est celui du diα-pyridyl-9.10

(2) J. P. Wibaut, A. P. de Jonge, H. van der Voort et Ph. H. L. Otto, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 1054.

diméthoxy-1.4 anthracène, II*b*, corps obtenu par réduction (IK acétique) du diquinol, I*b*, préparé par action de l'α-pyridyllithium, à —50° sur la diméthoxy-1.4 anthraquinone-9.10, dans l'éther et le toluène. Ce produit, quoique soluble dans les solutions aqueuses à pH $\leq$ 5,9, ne se transforme pas au bout d'une semaine d'irradiation dans un tel milieu. Par contre, en solution dans l'éther, il se photooxyde rapidement pour donner un photooxyde qui a la propriété de libérer 95 % de son oxygène, lentement à froid et rapidement à 80°. Il se comporte ainsi en tous points comme son analogue diphénylé, III*b* (3).

Ainsi, on constate que la photooxydation dans l'eau acidulée des dérivés méso α-dipyridylés, solubles, ne se fait pas ou, tout au moins, qu'elle est trop lente pour pouvoir être pratiquement utilisée. Les photooxydes de ces dérivés, qui ont été préparés dans les solvants habituels, sont solubles dans l'eau acide, ce qui rend possibles des études sur leur décomposition dans ce solvant. De plus, ils présentent la propriété de l'union labile de l'oxygène au carbone avec toutefois une netteté moins grande que les dérivés mésodiphénylés, sauf s'il y a deux méthoxyles en 1.4.

Enfin, les spectres ultraviolets de ces mésopyridylanthracènes ont été déterminés. On remarque une similitude complète des spectres de ces corps avec ceux des mésodiphénylanthracènes correspondants, ce qui indique une non participation des substituants en 9.10 à la mésomérie de l'anthracène. Seuls les méthoxyles en 1.4 apportent, comme on pouvait s'y attendre, une perturbation sur l'allure des deux systèmes de bandes de l'anthracène, avec effet bathochrome en particulier.

Di α-pyridyl-9.10 *dihydroxy*-9.10 *dihydro*-9.10 *anthracène*, I*a* ($C_{24}H_{18}O_2N_2$), F_{inst} 341°.

Di α-pyridyl-9.10 *anthracène*, II*a*, ($C_{24}H_{16}N_2$), carrés jaune vert (benzène), F_{inst} 293°, soluble dans l'eau à pH $\leq$ 3. Dichlorhydrate, F_{inst} vers 276° (dec.). Dipicrate, F_{inst} 253° (dec.). Monoiodométhylate, F_{inst} vers 322° (dec.). Photooxyde, ($C_{24}H_{16}O_2N_2$), F_{inst} vers 220° (dec.), soluble dans l'eau à pH $\leq$ 3.

α-Pyridyl-9 *phényl*-10 *hydroxy*-9 *dihydro*-9.10 *anthracène*, IV, ($C_{25}H_{19}ON$), prismes incolores (acétone), F_{inst} 246°.

α-Pyridyl-9 *phényl*-10 *anthracène*, V, ($C_{25}H_{17}N$), très peu coloré, dimorphe, F_{inst} 231° et F 237°, insoluble dans l'eau acidulée. Chlorhydrate, F_{inst} 225° (dec.). Picrate, F_{inst} 223°, Iodométhylate, jaune pâle (alcool), F_{inst} 342°. Photooxyde, F_{inst} vers 210° (dec.) ($C_{25}H_{17}O_2N$), insoluble dans l'eau acidulée.

Di α-pyridyl-9.10 *dihydroxy*-9.10 *diméthoxy*-1.4 *dihydro*-9.10 *anthracène*, I*b*, ($C_{26}H_{22}O_4N_2$), prismes (chloroforme), F_{inst} 330°.

Di α-pyridyl-9.10 *diméthoxy*-1.4 *anthracène*, ($C_{26}H_{20}O_2N_2$), II*b*, hexagones jaune-vert (acétone), F_{inst} 214°, soluble dans l'eau à pH $\leq$ 5,9. Dichlorhydrate, F_{inst} 214° (dec.). Dipicrate, F_{inst} 236° (dec.). Di-iodométhylate, F_{inst} 336° (dec.). Photooxyde, ($C_{26}H_{20}O_4N_2$), F_{inst} vers 140° (dec.) soluble dans l'eau à pH $\leq$ 4,3.

---

(3) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1822; **209**, 1939, p. 516; **212**, 1941, p. 270; *Bull. Soc. Chim.*, [5], 9, 1942, p. 171.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les principes de détermination directe des paramètres d'organisation cristalline.* Note de M. **Jacques Mering** et Mme **Jacqueline Longuet-Escard**, transmise par M. Charles Mauguin.

La présente Note est consacrée à l'exposé des principes de la méthode que nous utilisons actuellement dans l'étude, par la diffraction des rayons X, de la croissance cristalline de l'hydroxyde de nickel. Il est préférable de donner ces principes sous leur forme la plus générale.

Problème de l'organisation cristalline. — Dans l'analyse cristalline classique, le problème consiste à déterminer la structure du motif; ce motif est supposé se répéter indéfiniment dans le réseau triplement périodique du cristal parfait. Cependant, on peut se trouver en présence de cas où la structure du motif est connue, alors que la triple périodicité indéfinie du réseau ne peut plus être affirmée. Le problème est alors de déterminer, aussi complètement que possible, l'ensemble des translations qui répètent le même motif dans l'espace: nous l'appellerons problème de l'organisation.

Principe de la méthode. — Soit $\vec{s}$ le vecteur de diffusion défini par $\vec{s}=(1/\lambda)(\vec{u}-\vec{u}_0)$, où $\vec{u}_0$ et $\vec{u}$ sont les vecteurs unités dans les directions d'incidence et de diffusion. La portion cohérente I de l'intensité diffusée, exprimée en unités électroniques, est donnée par

$$\text{(1)}\qquad I=\left|F(\vec{s})\right|^2\sum_m\sum_{m'}e^{2\pi i\vec{s}(\vec{R}_m-\vec{R}_{m'})},$$

où $\vec{R}_m$ et $\vec{R}_{m'}$ sont les vecteurs de position du $m^{\text{ième}}$ et $m'^{\text{ième}}$ motif par rapport à l'origine choisie. $F(\vec{s})$, qui est une fonction continue, est le facteur de structure du motif.

Soit N le nombre de motifs contenus dans le cristal : la fonction

$$G(\vec{s})=\frac{I}{N\left|F(\vec{s})\right|^2}$$

est la fonction d'interférence dépendant de l'organisation du cristal. $G(\vec{s})$ est donné par l'expérience, chaque fois que I est mesuré dans tout l'espace de $\vec{s}$ (espace réciproque). Posons $\vec{R}_m-\vec{R}_{m'}=\vec{\rho}$, et soit $d\tau$ l'élément de volume de l'espace réciproque. La fonction

$$\text{(2)}\qquad g(\vec{\rho})=\int_\infty G(\vec{s})e^{-2\pi i\vec{s}\cdot\vec{\rho}}\,d\tau$$

peut donc également être considérée comme une donnée de l'expérience. Sa signification est précise : soit dv le volume élémentaire placé à l'extrémité du vecteur distance $\vec{\rho}$, issu de l'origine d'un motif quelconque : $g(\vec{\rho})\,dv$ est alors le nombre relatif moyen de motifs dont l'origine se trouve à l'intérieur du volume dv. On reconnaît dans $g(\vec{\rho})$ la fonction de répartition donnée par Zernicke et Prins (1) pour les liquides et les gaz monoatomiques; la seule différence est que les variables $\vec{\rho}$ et $\vec{s}$ sont vectorielles dans le cas des cristaux.

Deux cas peuvent se présenter pour la fonction $G(\vec{s})$:

a. $G(\vec{s})$ converge vers une valeur constante : la fonction $g(\vec{\rho})$ est alors continue;

b. $G(\vec{s})$ ne converge pas : la fonction $g(\vec{\rho})$ dégénère en un ensemble de fonctions δ de contenus variables, placées aux nœuds de plusieurs réseaux interpénétrés. La multiplicité des réseaux indique une organisation présentant des défauts définis. Le contenu d'une fonction δ, placée au sommet d'un vecteur $\vec{\rho}$, mesure le nombre relatif des distances vectorielles *discrètes* $\vec{\rho}$. La forme la plus simple de ce cas est celle où la fonction $G(\vec{s})$ se traduit par la répétition indéfinie d'un maximum diffus aux nœuds du réseau réciproque (2); le cristal est alors parfait, mais de dimensions limitées. Les fonctions δ constituant $g(\vec{\rho})$ forment un réseau unique. Leurs contenus décroissants permettent de déterminer les dimensions du cristal. Dans tous les cas, $g(0)$ est une fonction δ de contenu égal à l'unité : cela définit la condition de normalisation de $G(\vec{s})$, condition rendue utile par le fait que N est généralement inconnu.

Ensembles ordonnés et désordonnés. — L'intensité mesurée est la somme des intensités diffusées par un grand nombre d'éléments cristallins (éléments de mosaïque), non interférants entre eux. Si tous sont identiques, le système est ordonné (à l'échelle de l'élément). S'ils présentent des fluctuations, le système comporte un désordre, et la fonction $g(\vec{\rho})$ prend une signification statistique.

Ces considérations sont en fait peu originales : il s'agit d'une utilisation des principes généraux de la méthode interférentielle, principes qui sont à la base d'applications intéressantes à des problèmes particuliers (3), (4), (5). Nous

(1) *Z. Physik.*, 41, 1927, p. 184.

(2) Une telle périodicité n'est possible que si l'on néglige l'agitation thermique. L'opération consiste, après avoir constaté la périodicité de $G(\vec{s})$ dans la région centrale du réseau réciproque, à l'étendre jusqu'à l'infini.

(3) A. R. Stokes et A. J. C. Wilson, *Proc. Camb. Phyl. Soc.*, 38, 1942, p. 313.

(4) W. H. Zachariassen, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 715.

(5) B. E. Warren et B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 595.

pensons toutefois que, sous la forme exposée ici, ils présentent l'avantage de permettre de déduire d'une expérience unique, les éléments essentiels d'une cristallisation; on peut en particulier interpréter les effets *simultanés* de la finesse des cristallites, et de leurs défauts de périodicité.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quatrième contribution à la cytologie du genre* Cerastium. Note de M. **Roland Söllner**, présentée par M. Raoul Combes.

Des polyploïdes artificiels à $n = 36$ ont été obtenus par la colchicine, à partir de deux souches de *Cerastium arvense* L. à $n = 18$. La morphologie et la cytologie de ces plantes sont comparées avec celles des *C. arvense* naturels à $n = 36$. Le croisement de plantes à $n = 18$ avec des plantes à $n = 36$ permet d'obtenir, dans les deux sens, un certain nombre de capsules et de graines.

Dans nos études précédentes (Söllner, 1950, 1952), nous avons mis en évidence deux races chromosomiques différentes chez *Cerastium arvense* L. l'une à $n = 18$, l'autre à $n = 36$. Il nous a paru intéressant de chercher une réponse aux deux questions suivantes :

1. Les *C. arvense* à $n = 36$ sont-ils des auto ou des allopolyploïdes?

2. Un croisement est-il possible entre les races à 18 et à 36 chromosomes. Du moment qu'il existe des *C.* à $n = 27$ (*C. Tenoreanum* Ser. par exemple) une telle hypothèse n'est pas exclue *a priori*.

Trois plantes polyploïdes dont une mixoploïde ont été obtenues par la colchicine, en juin 1950, à partir de deux souches à $n = 18$ à savoir : Col du Jorat 1286 et Col de la Gemmi 1287. Il s'agit des n^os : Col de la Gemmi 1288; Col du Jorat 503; Col du Jorat 741. Les résultats de cette expérience sont consignés ci-après.

Les anomalies méiotiques ne sont pas très profondes. Elles sont provoquées sans doute par la présence d'un certain nombre de multivalents, mais l'observation de ceux-ci à la diacinèse est rendue difficile par la petite taille des chromosomes. Nous n'avons jamais vu de tétrades très anormales et il y a presque toujours à ce stade quatre noyaux d'apparence égale sans micronuclei. Les graines formées après pollinisation libre comprennent un pourcentage assez élevé de graines avortées très petites. Les autres sont généralement plus grandes que celles des témoins. La fertilité est abaissée, sauf celle du n° 741 (mixoploïde).

On voit que la production d'autopolyploïdes à $n = 36$ à partir de deux souches différentes de *Cerastium arvense* à $n = 18$ est possible et même assez facile. Les plantes obtenues sont viables, ne présentent pas d'anomalies très profondes de la méiose, sont capables de produire des fruits normaux et un certain nombre de graines.

Nº de la plante.	N.	Anomalie de la méiose.	Aspect de la plante.	Indice de fertilité F (*).	Diamètre moyen du pollen (**).	Aspect et taille des graines (**).
1286 (témoin)....	18	–	Fleurs médiocres	33	33 μ	Uniformes Grand axe : 1,0 mm
1288 (colchicine).	36	Métaphases I à chromosomes non dans un plan. « Lagging ». Petits groupes de chromosomes perdus dans le cytoplasme au stade des diades ou des tétrades	Fleurs un peu plus grandes	19	43 μ. Pollen de toutes les tailles. Nombreux grains avortés plus petits	Très inégales. Les plus grandes : 1,5 mm
1287 (témoin)....	18	–	Fleurs médiocres	22	33 μ	Uniformes : 1 à 1,2 mm
503 (colchicine).	36	« Lagging » à l'anaphase I. Quelques chromosomes perdus dans le cytoplasme au stade des diades ou des tétrades	Fleurs très grandes	15	43 μ Très peu de mauvais grains	Inégales : 1,0 à 1,4 mm
741 (colchicine).	18 et 36	Quelques quadrivalents à la métaphase I. Chromosomes en dehors de la plaque aux métaphases I et II. « Lagging »	Fleurs grandes (moins grandes que celles du 503)	24	33 μ et 43 μ (courbe bimodale)	Inégales. Les plus grandes : 1,5 mm

(*) Nombre moyen de graines par capsule, calculé sur 20 capsules.

(**) Chiffres approximatifs (l'étude biométrique n'étant pas achevée).

Les *Cerastium arvense* naturels à $n = 36$ par contre ont en général une méiose normale, et des grains de pollen plus petits. (La taille la plus fréquente dans la plupart des souches est comprise entre 36 et 40 μ.) Quant à la fertilité, elle varie selon les souches. Certaines d'entre elles sont même beaucoup moins fertiles que les polyploïdes artificiels (par exemple Côte de Rosières : $F = 6$. Danemark, Sörensen II/17 : $F = 10$). Les différences entre polyploïdes naturels et artificiels à $n = 36$, sont substantielles, mais on peut se demander, si, avec le temps, elles ne sont pas susceptibles de s'atténuer par un réajustement du polyploïde artificiel plus récent, ainsi que l'a montré F. von Wettstein (1940) pour certaines Mousses.

L'origine des *Cerastium arvense* à $n = 36$ par autopolyploïdie ne nous paraît donc pas exclue.

En mai 1952, nous avons procédé à des expériences de croisement entre des souches à $n = 18$ et à $n = 36$, avec les résultats suivants :

Parent femelle.	Parent mâle.	Nombre de fleurs fécondées.	Nombre de capsules obtenues.	Graines.
C. arvense ssp. *strictum* 84 ter. $n = 18$	*C. arvense* ssp. *commune* Soliat $n = 36$	11	9	Irrégulières; les grandes sont plus grandes que celles du parent femelle
C. arvense ssp. *commune* Soliat $n = 36$	*C. arvense* ssp. *strictum* 84 ter $n = 18$	12	11	Plus petites que celles du parent femelle
C. laricifolium Vill. Plan de Canjuers $n = 18$	*C. arvense* ssp. *commune* Soliat $n = 36$	11	9	Inégales. Les plus grandes subégales à celles du parent femelle
C. arvense ssp. *commune* Côte de Rosières $n = 36$	*C. arvense* ssp. *strictum* 84 ter $n = 18$	10	9 (dont 4 anormalement courtes)	Deux graines d'apparence normale seulement (*)

(*) Le parent femelle est lui-même très peu fertile.

On ne peut tirer de conclusions avant de savoir si les graines obtenues sont viables et quel est le nombre chromosomique et l'aspect des plantes de la F_1.

Enfin, nous avons déterminé pour la première fois les nombres chromosomiques suivants : *C. Beeringianum* : $2n = 72$; *C. Boissieri* : $n = 36$; *C. decalvans* : $n = 36$; *C. Edmondstonii* : $2n =$ environ 108; *C. pentandrum* : $2n = 36$; *C. ramosissimum* : $2n = 36$; *C. subspicatum* : $2n = 36$; *C. subtriflorum* : $2n = 36$; *C. Tenoreanum* : $2n = 54$.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Nouveaux aspects d'une exploration des réflexes tendineux chez l'Homme.* Note de M. **Jacques Paillard**, présentée par M. André Mayer.

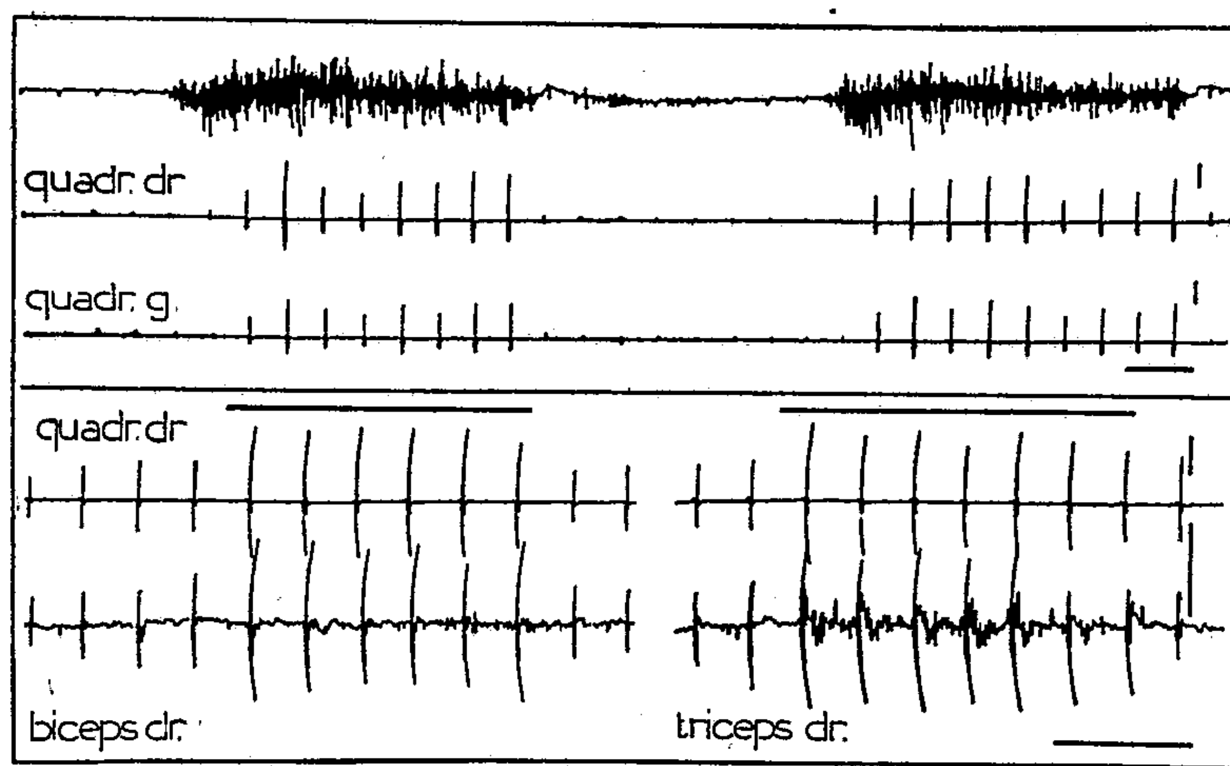
Les fluctuations incessantes de l'excitabilité des centres nerveux, qui accompagnent l'activité vigile normale de l'organisme, limitent généralement la portée des méthodes quantitatives d'investigation de la réactivité réflexe chez l'Homme. L'utilisation de stimulations constantes régulièrement répétées permet d'apprécier, dans une certaine mesure, les variations du niveau d'excitabilité centrale. Elle ne fournit cependant qu'une information trop fragmentaire lorsqu'elle reste limitée aux basses cadences généralement adoptées (2 à 10 par minute suivant les auteurs).

Nous rapportons ici quelques observations obtenues à partir d'une technique originale se distinguant des procédés classiques par deux caractères :

1° l'utilisation de cadences de distribution des chocs nettement plus rapides (1 à 5 par seconde), dont nous avons pu justifier la possibilité d'emploi;

2° la sollicitation simultanée de deux réponses réflexes (bi-rotulien, bi-achilléen, combinaisons diverses avec des réflexes tendineux évoqués à partir des membres supérieurs), permettant une comparaison dont nous allons montrer l'intérêt.

Techniques. — Un dispositif spécial de percussion mécanique permet la distribution automatique des chocs ([1]) et leur synchronisation avec le balayage d'un oscillographe cathodique. Un système de contention assure la fixité des membres intéressés. Les réponses musculaires sont recueillies électromyographiquement au moyen d'électrodes de surface.



En haut : réponses électromyographiques des quadriceps droit et gauche, pour des percussions juxta-liminaires, effets parallèles de facilitation lors de deux fermetures du poing droit (électromyogramme supérieur). — *En bas :* deux exemples des effets d'une fermeture du poing gauche (trait supérieur) sur les réponses du quadriceps droit avec facilitations parallèles du biceps droit (à gauche) et du triceps droit (à droite). Temps en seconde; amplitude 200 μV.

Résultats. — Parmi les fluctuations spontanées des réponses bilatérales observables chez le sujet détendu et au repos, celles qui se présentent asymétriquement sont brèves, rarement importantes et d'un déterminisme difficile à préciser. Par contre, les fluctuations parallèles de l'amplitude des réponses atteignent des valeurs importantes (jusqu'à cinq fois l'amplitude initiale) et se présentent avec une symétrie frappante (voir *fig.*). Elles nous paraissent garantir l'origine centrale commune de ces effets.

Nous nous sommes spécialement attaché à l'identification des conditions expérimentales qui favorisent ce parallélisme. Toute une série d'influences

---

([1]) P. Nogues et J. Paillard, *C. R. Soc. Biol.*, **147**, 1953 (sous presse).

facilitantes, déjà mentionnées dans les publications, s'expriment suivant cette modalité de répercussion : ce sont les efforts musculaires, les mouvements respiratoires, les efforts intellectuels, les perturbations émotionnelles et divers autres facteurs psychophysiologiques. L'effet de facilitation s'installe progressivement, grossièrement proportionnel à l'intensité du facteur de variation (objectivement appréciable dans le cas de la manœuvre de Jendrassik); il reste involontaire et souvent incontrôlable par le sujet; mais la caractéristique essentielle commune à toutes ces manifestations paraît être leur *généralisation* à toute la musculature, avec cofacilitation des antagonistes et *parallélisme d'évolution* aux divers points interrogés (jumeaux, quadriceps, biceps et triceps brachial).

Nous avons noté également le contraste qui apparaît entre les manifestations de facilitation et celles d'inhibition : effets généraux, involontaires, de la facilitation, se traduisant par l'exaltation concomitante de tous les réflexes et caractère local, orienté et contrôlé par le sujet, des influences inhibitrices dont la généralisation reste liée aux efforts de relaxation plus complète du sujet.

Discussion. — En ce qui concerne les phénomènes de généralisation, la découverte chez l'animal, à la suite de travaux récents ([2]), de structures sous-corticales responsables d'effets généraux sur toute la motricité, susceptibles de freiner ou d'augmenter le tonus global de l'animal et de mobiliser tout le système moteur, impose le rapprochement avec les manifestations que nous venons de décrire et semble ouvrir de nouvelles perspectives pour la Neurophysiologie humaine.

En ce qui concerne les fluctuations d'amplitude, un nouveau problème se trouve posé : la réaction musculaire obtenue en réponse à une stimulation mécanique du tendon, dans la mesure où l'on peut assimiler les supports nerveux de cette réponse à un arc réflexe simple, peut dépendre, dans ses fluctuations d'amplitude, d'au moins deux facteurs de variabilité : le premier, classiquement invoqué, tient à la variation des influences inhibitrices ou facilitatrices d'origines diverses qui s'exercent au niveau du motoneurone; le second, porte sur les modifications de la volée afférente attribuables aux fluctuations propres de la sensibilité des récepteurs périphériques de tension. Cette seconde vue apparaît justifiée par certains travaux récents ([3]) qui nous révèlent la dépendance, chez l'animal, de cette sensibilité du fuseau neuromusculaire vis-à-vis d'un système d'innervation particulier dont il semble légitime de supposer l'existence également chez l'Homme.

([2]) H. W. MAGOUN, *Physiol. Rev.*, 30, 1950, p. 459-474.
([3]) C. C. HUNT, *J. Physiol.*, 117, 1952, p. 359-379.

Nous reviendrons, dans une prochaine Note, sur la part respective éventuelle de ces deux catégories d'influences dans les phénomènes que nous avons décrits.

PHYSIOLOGIE DES INSECTES. — *Théorie du cône cristallin dans la vision en mosaïque chez l'Insecte.* Note (*) de M. **Maurice Goulliart**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Ayant déterminé chez quelques insectes, les éléments fondamentaux de la lentille cornéulienne, rayons de courbure et indice de réfraction, nous avons constaté que le foyer cornéulien semble tomber trop loin, vers le premier tiers du rhabdome. Une partie antérieure rhabdomienne non fonctionnelle n'étant pas concevable, il s'avère indéniable que le cône cristallin joue un rôle optique qui doit être important. Or, le cône instrument d'optique n'est pas connu, ni étudié en physique, de sorte qu'il reste énigmatique pour le physicien, comme pour le zoologiste.

L'étude optique d'un cône, nous amène aux conclusions que ce dernier est utilisé par l'Insecte *sous forme de prisme*. La partie optique de l'ommatidie serait une combinaison axée de deux instruments totalement différents : la lentille convergente et le cône. Nous ne pouvons dans cette courte Note développer la partie physique, mais nous pouvons dire que les rayons issus d'un point objet strictement axé, qui, sans le cône, donneraient un point image situé sur l'axe principal, donnent après réfraction sur les parois latérales du cône, une simple droite, débutant à la pointe du cône et située sur le prolongement de son axe. Les rayons provenant d'un point objet non strictement axé ne *donnent aucune image* et cela est capital.

En conséquence : 1° Seule une très petite portion de l'objet, la portion théoriquement traversée par l'axe optique ommatidien donnerait une unique droite image axée, débutant à la pointe du cône.

2° Toute image latérale serait supprimée et chaque ommatidie n'analyserait qu'un seul point objet. En somme, le cône agirait comme un excellent diaphragme de champ, permettant l'utilisation intégrale des pleines ouvertures de la cornéule et du cône.

3° L'image rétinienne serait formée de toutes les droites images axées sur tous les axes ommatidiens. La mosaïque image ne se formerait pas sur une simple surface courbe, mais dans un certain espace rétinien.

4° L'image débuterait toujours à la pointe même du cône pour toute radiation, mais l'intensité lumineuse le long de cette droite image serait

(*) Séance du 8 avril 1953.

essentiellement variable. On pourrait étudier les variations de cette intensité lumineuse en fonction de la position de l'objet et de la radiation envisagée.

5° Le cône jouant le rôle de prisme, l'image serait chromatique. Si le point objet est blanc, la droite image sera bleue vers l'avant rouge vers l'arrière, blanchâtre dans sa partie médiane; mais en réalité sa chromaticité est assez complexe. Dans le cas de la vision à l'infini, c'est-à-dire pratiquement au delà de 10 cm, pour l'Insecte, la portion de l'image située immédiatement derrière le cône sera très riche en violet et en proche ultraviolet. Remarquons très justement que, chez les insectes sensibles aux radiations courtes, le rhabdome débute à la pointe même du cône.

6° L'image infrarouge se formera, chez les insectes nocturnes assez loin du sommet du cône. Il semblerait inutile de faire appel à la vision par superposition pour expliquer cette vision nocturne, mais étant donné la très faible luminosité de l'objet, il est intéressant pour certains insectes nocturnes d'utiliser une ouverture beaucoup plus grande que la seule cornéule. Aussi les cornéules voisines peuvent être mises à contribution, un faisceau secondaire subissant alors la réflexion totale, non dans un cristallin conique, mais dans un cristallin type cylindrique ou tronconique fonctionnant comme prisme à réflexion totale. La petite focale image, foyer secondaire, se formant ainsi sur le rhabdome voisin.

7° L'Insecte verrait sans accommodation depuis l'infini jusqu'à un certain punctum proximum, point situé à une distance de l'œil de l'ordre du dixième de millimètre. Tout cela peut être facilement démontré par l'étude de la position de la droite image en fonction de la position de l'objet.

8° La luminosité d'une image droite focale est forcément très inférieure à celle que donnerait un seul point image, mais l'Insecte va tirer parti de cette faible luminosité : les impressions lumineuses sur la rétine seront de très faible durée, comme l'a démontré le physiologiste allemand Autrum (1/300 de seconde chez Apis), ce qui permettra l'analyse des lignes objets balayés par les axes ommatidiens, dans le cas d'un objet en mouvement relatif. Ce découpage de l'objet en lignes par les ensembles cornéule-cône, est comparable à l'analyse d'un objet en Télévision, et chaque portion de ligne balayée par seconde par l'axe ommatidien sera analysée en 300 images différentes chez Apis. Comme il y a chez l'Abeille 180 rangées horizontales d'ommatidies, l'objet sera découpé en 180 lignes dans le cas de la plus mauvaise analyse. Mais c'est ici qu'intervient le cône cristallin : l'objet serait beaucoup plus finement analysé, car il faut tenir compte des 50 rangées verticales d'ommatidies. Théoriquement l'objet serait décomposé en 8 000 lignes chez Apis puisqu'il y a 8 000 ommatidies, mais il est évident que de nombreuses lignes vont se superposer :

tout dépend de leur finesse, c'est-à-dire de l'excellence de fonctionnement du cône, nouvel instrument d'optique.

Notre comparaison avec la télévision s'arrête là, car l'image n'est pas reçue par lignes : l'écran rétinien comporte 8 000 éléments sensibles s'allumant et s'éteignant très rapidement. A cet écran rétinien correspond un écran cérébral de disposition exactement semblable. On peut voir chez Pieris dans le cortex du ganglion optique coupé tangentiellement les arrivées des éléments nerveux placés aux angles de figures hexagonales. Cette image multiponctuelle dans l'espace cérébral est essentiellement variable dans le temps puisqu'elle est susceptible de se modifier 300 fois par seconde. L'œil composé de l'Insecte est donc spécialement conçu pour l'analyse des objets en mouvement relatif et des objets situés à faible distance.

BIOLOGIE. — *Dégénérescence des extrémités du fœtus de Rat provoquée par l'adrénaline.* Note de M. **Alfred Jost**, présentée par M. Robert Courrier.

L'administration intrapéritonéale au fœtus de Rat d'adrénaline en suspension huileuse, provoque une dégénérescence secondaire des extrémités (acroblapsie) à la suite de phénomènes hémorragiques.

Au cours de recherches antérieures il a été constaté que la vasopressine et certains autres extraits hypophysaires, administrés au fœtus de Rat ou de Lapin, provoquent au niveau des extrémités (membres, queue, langue, etc.) des hémorragies suivies de nécrose et pouvant entraîner l'amputation congénitale ou la déformation des extrémités [1]. L'étendue et la gravité de la lésion est fonction de l'âge de l'embryon et de la dose injectée [2], [3].

Ces lésions produites expérimentalement ont été comparées [4] à celles qui caractérisent les lignées de souris de Little et Bagg (gène *my*) ou les lapins de Greene et Saxton (gène *br*) et dont le mode d'apparition est similaire. Dans les trois cas les anomalies résultent d'une regression secondaire d'extrémités déjà bien ébauchées, type de lésion que nous avons proposé de nommer « *acroblapsie* » : le phénomène est différent d'une « agénésie », qui correspond à l'absence de formation de l'ébauche. Il n'est pas impossible que les lésions

---

(1) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, **144**, 1950, p. 1324. On trouvera dans cette Note des indications sur les techniques utilisées.

(2) A. Jost, *Arch. Anat. Histol. Embryol.*, **34**, 1951, p. 227.

(3) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 1805.

(4) A. Jost, *Endeavour* (sous presse). Le terme d'acroblapsie (de ἀκρός = *situé à l'extrémité* et de βλάπτω = *nuire à, léser*) avait été proposé aux Ve Journées Cyto-Embryologiques de Louvain (mai 1952).

tératologiques résultent plus souvent qu'on ne l'admet habituellement de phénomènes de régression secondaire d'ébauches déjà constituées.

La nature des premiers phénomènes survenant après l'injection de vasopressine et qui conduisent à des extravasations sanguines et à de fortes hémorragies, incitait à rechercher l'activité d'autres agents hypertenseurs. La présente Note est relative à l'action de l'adrénaline.

L'adrénaline a été administrée au fœtus par injection intrapéritonéale, à travers la paroi utérine, sous forme soit d'un soluté aqueux, soit d'une suspension huileuse du produit cristallisé finement broyé ([5]); les suspensions huileuses sont probablement moins rapidement métabolisées. L'huile seule est sans action.

Tous les fœtus ont été injectés entre 17 jours 7 h et 17 jours 15 h $\pm$ 6 h ([1]) et ont reçu soit dans 1/80 cm³ soit dans 1/40 cm³ des doses variant de 50 γ à 1 γ. Avec les doses les plus fortes on les voit parfois, à travers l'utérus, pâlir dans les instants qui suivent l'injection. Les fœtus sont prélevés et examinés soit 24 h après, ce qui permet d'observer les hémorragies, soit 2, 3 ou 4 jours après, au fur et à mesure que progresse la nécrose.

Les résultats ont été les suivants, lorsque l'adrénaline a été injectée en suspension huileuse :

50 γ : un seul survivant sur 5 fœtus injectés : il présente des lésions prononcées des pattes postérieures et de la queue;

25 γ : 10 survivants sur 17 injectés : tous sont fortement acroblaptiques. Il existe parfois des hématomes sur la tête ou les côtés comme c'est le cas également après l'injection de vasopressine. L'extrémité de la machoire inférieure a été atteinte plus souvent que la langue : un fœtus a, quatre jours après l'injection, une machoire inférieure fortement raccourcie. Enfin certains fœtus sont œdématiés.

10 γ et 5 γ : 8 survivants sur 10 injectés. Les lésions atteignent les doigts de la main ou du pied, sur un nombre variable d'extrémités; la queue n'a été lésée que pour la dose la plus forte.

1 γ ; 5 survivants sur 6 injectés : 3 ont des anomalies légères sur certains doigts seulement, 2 sont indemmes.

1 γ d'adrénaline + 1 mg de cortisone : deux fœtus sont indemmes, le troisième a des lésions liminaires. Le mélange n'a pas été plus efficace que 1 γ d'adrénaline seule; l'action de la cortisone seule (de 1 à 4 mg) est inconstante et faible.

La dose liminaire pour le fœtus de 17 jours, dans les conditions d'administration utilisées ([6]), paraît donc être de 1 γ; des doses plus fortes produisent une acroblapsie plus grave. Ni l'examen macroscopique des extrémités lésées, ni l'étude histologique réalisée dans un petit nombre de cas seulement, n'ont

---

([5]) L'adrénaline cristallisée utilisée au cours de ces recherches nous a été offerte par les Laboratoires Clin.

([6]) Quatre fœtus seulement sur 14 ont survécu à l'injection d'une solution aqueuse à la dose de 50 γ et de 25 γ, et n'ont que des lésions relativement peu étendues.

révélé de différence significative entre les lésions produites par la vasopressine et celles dues à l'adrénaline.

Enfin trois rates pleines ont reçu sous la peau, au cours du 15e jour de la grossesse, soit 1 mg, soit 2 mg d'adrénaline en suspension huileuse. Deux autres rates pleines de 16 jours, ont été placées au frigidaires à 6° C pendant 33 heures, pour provoquer une décharge d'adrénaline dans l'organisme maternel. Les fœtus de ces cinq rates n'ont montré aucune lésion caractérisée.

Il est encore trop tôt pour essayer d'interpréter le mécanisme intime d'apparition des lésions, et des recherches sont en cours, destinées à analyser l'action d'autres substances modifiant la pression sanguine ou la résistance capillaire. Mais les présentes observations montrent à nouveau qu'il est possible de provoquer, sous des influences humorales, des lésions des extrémités ressemblant à celles qui caractérisent les Lapins *br* ou les Souris *my*, et il est sûr que ces lésions apparaissent et évoluent localement. On sait qu'au sujet des Souris de la lignée de Little et Bagg, Bonnevie (7) a fondé, sur des bases bien fragiles, la théorie de la migration sous-cutanée de bulles myélencéphaliques qui se déplaceraient jusqu'au niveau des extrémités où elles deviendraient tératogènes. Les recherches expérimentales déjà rapportées et d'autres sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement ne plaident guère en faveur d'une telle conception.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation du diacétyle par un extrait enzymatique bactérien*. Note de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de notre étude sur la dégradation du 2.3 butanediol par les microbes avec une souche de *Neisseria winogradskyi*, nous nous sommes aperçus que l'extrait enzymatique obtenu par ultrasonation des bactéries, qui contient la butanediol déshydrogénase et la glucose oxydase déjà étudiées (1), (2), forme de l'acide acétique à partir de l'acétoïne et du diacétyle. Le problème posé consiste donc à savoir s'il existe un système coupant l'acétoïne et un autre le diacétyle, ou si l'acétoïne est un précurseur du diacétyle. Nous n'avons réussi pour l'instant qu'à obtenir un extrait purifié qui attaque le diacétyle et non l'acétoïne et dont l'étude fait l'objet de la présente Note. Cependant on peut déjà présumer de cette étude qu'il existe un autre système capable de couper directement l'acétoïne.

Préparation de l'extrait. — Les bactéries sont cultivées en milieu synthétique liquide contenant le 2.3 butanediol comme seul aliment carboné. Un volume

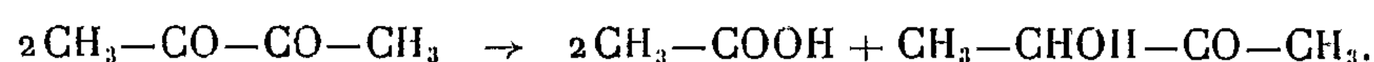
(7) *J. of exper. Zool.*, 67, 1934, p. 443; *voir* aussi note (4).

(1) J. P. Aubert et R. Gavard, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1320.

(2) J. P. Aubert, G. Milhaud et R. Gavard, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1165.

d'extrait brut obtenu après centrifugation de la suspension microbienne ultrasonée est versé dans 2 vol d'acétone contenant 0,2 vol d'acide acétique N à la température ordinaire. Après 10 mn le précipité est centrifugé, lavé à l'acétone et séché sous vide. La poudre est reprise par 1 vol d'eau, la suspension est centrifugée à haute vitesse, et le surnageant est dialysé 24 h à 1° contre eau bidistillée. On obtient ainsi un extrait purifié (0,2 mg d'azote/ml) qui contient 80 % de l'activité totale de l'extrait brut (2,5 mg d'azote/ml) et qui est débarrassé des autres enzymes connus existant dans l'extrait brut.

La réaction réalisée par l'extrait est la suivante :



$$2\,CH_3-CO-CO-CH_3 \rightarrow 2\,CH_3-COOH + CH_3-CHOH-CO-CH_3.$$

Cette réaction a déjà été étudiée par Green et coll. ([3]) avec une diacétyle mutase associée à des particules extraite de cœur de porc. Nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Green, ainsi que l'interprétation du mécanisme.

La réaction est suivie par mesure du dégagement de CO_2 à partir d'un tampon bicarbonate à l'appareil de Warburg en atmosphère N_2CO_2 à 37°.

Recherches des cofacteurs. — On ajoute à l'extrait purifié amené à 0° une solution de chlorhydrate de cystéine 0,1 M jusqu'à ce que la concentration finale en cystéine soit 5.10^{-3} M (pH 3,7). Le précipité est centrifugé et repris dans 1/3 du volume initial d'une solution de glutathion 5.10^{-3} M, l'addition de quelques gouttes d'une solution de *tris*-(hydroxyméthyl) aminométhane M jusqu'à la neutralité permet la dissolution du précipité. Cet extrait inactif sur le diacétyle ne l'attaque à nouveau qu'après addition de diphosphothiamine (DPT) et de Mg^{++} ou Mn^{++} (*voir* tableau). Les constantes de dissociation sont 1.10^{-6} M pour la DPT et $0,8.10^{-3}$ M pour le Mg^{++}.

Formation de l'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde. — L'extrait purifié est capable de synthétiser l'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde. L'extrait fractionné en pH acide ne réalise cette synthèse qu'après addition de DPT (*voir* tableau). La formation d'acétoïne à partir de l'acétaldéhyde est beaucoup moins intense qu'à partir du diacétyle, le rapport d'activité est environ 1/20, sans doute parce que, à partir du diacétyle, l'acétaldéhyde formée se trouve sous une forme complexe plus active que l'acétaldéhyde libre.

TABLEAU.

Acétoïne formée (μ mol.).

		Extrait fractionné en pH acide.			
Substrat.	Extrait purifié.	Seul.	+Mg(100 μg).	+DPT(100 μg).	+Mg+DPT.
Diacétyle.......	5,5	0,15	0,35	0,35	2,0
Acétaldéhyde...	2,2	0	0	0,29	0,31

([3]) D. E. GREEN, P. K. STUMPF et K. ZARUDNAYA, *J. Biol. Chem.*, 167, 1947, p. 811.

Diacétyle : 0,5 ml d'extrait. Conc. en substrat : 0,04 M. Vol. fin. : 2,0 ml pH 7,6. Temps d'incubation : 30 mn. T = 37°.

Acétaldéhyde : 1 ml d'extrait. Conc. en substrat : 0,09 M. Vol. fin. : 2,5 ml. pH 7,0. Temps d'incubation : 1 h 30 mn. T = 37°.

Inhibiteurs. — Les seuls inhibiteurs puissants sont les métaux lourds, à 1.10^{-4} M l'argent inhibe complètement. La *dl* acétoïne détermine également une inhibition sensible : 75 % à 0,05 M et 27 % à 0,005 M.

Discussion. — Contrairement à la conception de Green qui voit dans cette réaction une oxydo-réduction (1 mol de diacétyle étant oxydée en 2 mol d'acide acétique et une autre étant réduite en acétoïne), il est plus vraisemblable de penser que la molécule est coupée en acide acétique et en acétaldéhyde, ou une forme plus active, qui se condense en acétoïne par un mécanisme comparable à celui étudié récemment avec l'α-carboxylase de germe de blé ([4]).

L'extrait brut sur acétoïne déterminant la production d'une molécule d'acide par molécule d'acétoïne disparue, l'acétoïne étant d'autre part un inhibiteur relativement puissant de l'enzyme attaquant le diacétyle, il est peu probable que dans la chaîne de dégradation du 2.3-butanediol l'acétoïne soit un précurseur du diacétyle par simple déshydrogénation, du moins s'il n'existe dans le microbe que le type de dégradation étudié dans cette Note qui représente plutôt une voie latérale.

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

([4]) T. P. Singer et J. Pensky, *Bioch. Bioph. Acta*, **9**, 1952, p. 316.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 2 février 1953.)

Note présentée le même jour, de MM. *Raymond Quelet* et *Émile Frainnet*, Utilisation de la réaction de Leuckart pour la synthèse de l'éther méthylique de la diphényl-1.2 éthanolamine. Séparation des inverses optiques :

Page 494, 23ᵉ ligne, *au lieu de* mélange des *l*-tartrates, *lire* mélange des amines.

(*Comptes rendus* du 9 février 1953.)

Note présentée le 2 février 1953, de M. *Félix Trombe*, Observations sur les propriétés magnétiques du dysprosium métallique :

Page 592, légende de la figure, *au lieu de*

□ $H_e = 4350$ Oe
○ $H_e = 6350$ Oe
△ $H_e = 7800$ Oe,

lire

△ $H_e = 4350$ Oe
○ $H_e = 6350$ Oe
□ $H_e = 7800$ Oe.

(*Comptes rendus* du 30 mars 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Bariéty* et Mˡˡᵉ *Denyse Kohler*, Sur l'existence d'un facteur histaminique dans le déterminisme de l'œdème pulmonaire aigu adrénalinique chez le Lapin :

Page 1391, 18ᵉ ligne, *au lieu de* 3 à 4 mn, *lire* 3 à 10 mn.

(*Comptes rendus* du 30 mars 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *King Lai Hiong*, Un théorème général relatif à la croissance des fonctions holomorphes et privées de zéros dans le cercle unité et un nouveau critère de normalité pour une famille de fonctions holomorphes ou méromorphes :

Page 1323, 9e ligne, *au lieu de* on a ou bien, *lire* on a, en posant $|z| = r$, ou bien.

» » à la fin de la 11e ligne, *ajouter* pour $r \geq r_0$.

» » 5e ligne en remontant, *au lieu de* si $\lambda < 2$ et $s > \lambda + 1$, *lire* si $\lambda < 3$ et $s = \lambda + \varepsilon$.

Page 1324, 1re ligne, avant le mot et *ajouter* H, K sont des constantes numériques.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AVRIL 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 3 avril 1953, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **CHRISTIAN CHAMPY** pour occuper, dans la Section d'Anatomie et Zoologie, la place vacante par le décès de M. *Charles Pérez*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **CHRISTIAN CHAMPY** prend place parmi ses Confrères.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **DAVID VAN DANTZIG**, Professeur à l'Université d'Amsterdam, qui assiste à la séance.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** s'exprime en ces termes :

J'ai le regret d'annoncer à l'Académie le décès de M. **CAMILLE RAVEAU**, qui, pendant 42 ans, de 1904 à 1946 a occupé le poste de secrétaire de la rédaction de nos *Comptes rendus* et, à ce titre, a siégé pendant ce long laps de temps à la petite table placée devant votre Bureau.

M. Camille Raveau était né à Paris le 11 janvier 1867. Il avait été Élève à l'École Normale Supérieure (promotion de 1886). Son goût de l'indépendance et de la libre recherche l'empêcha de faire une carrière universitaire régulière. Après avoir travaillé dans un laboratoire du Conservatoire des Arts et Métiers, il fut bibliothécaire de l'Institut Pasteur de 1913 à 1926. Il se consacra ensuite entièrement à ses fonctions de secrétaire des *Comptes rendus* qu'il remplissait avec beaucoup de zèle et d'esprit critique.

Cet homme d'une haute culture auquel les littératures classiques étaient aussi familières que les sciences, a été dans le domaine de la Physique théo-

rique un savant d'un grand mérite. Ses principaux travaux ont porté sur la Thermodynamique dont il a développé les principes et les applications avec un grand esprit de rigueur en suivant des voies souvent nouvelles. Un grand nombre d'auteurs de Traités sur la Thermodynamique emploient les méthodes de Raveau ou y font allusion. C'est ce qu'a fait, par exemple, le regretté Georges Bruhat dans le tome de son *Traité de Physique* consacré à la Thermodynamique. Raveau avait d'ailleurs apporté aussi d'importantes contributions à l'Optique, notamment pour de délicats problèmes relatifs aux franges d'interférences.

Auteur d'une trentaine de Notes dans nos *Comptes rendus*, M. Raveau a reçu plusieurs prix de notre Académie. Il fut lauréat du prix Houllevigue en 1912, du prix Hughes en 1922 et du prix Pierson-Perrin en 1939.

En 1946, l'âge venant, il prit sa retraite et, n'ayant point de famille, il alla terminer ses jours à la Fondation Galignani à Neuilly, où la Société des Amis des Sciences avait pu le faire entrer. Il y est mort le 15 avril 1953 à l'âge de 86 ans.

Nous ne pouvions manquer de signaler à l'Académie la disparition d'un savant d'une haute valeur qui lui a rendu pendant tant d'années d'éminents services et nous sommes sûrs d'être l'interprète de tous nos Confrères en associant toute notre Compagnie aux regrets que cette perte nous cause.

HYDRAULIQUE. — *Sur la formation des tourbillons.* Note (*) de M. Charles Camichel.

Les expériences réalisées montrent que l'eau peut se comporter comme un liquide parfait dans la formation du tourbillon du front de la veine.

Quand on réalise une ouverture à l'extrémité aval d'un système en charge, alimenté par un orifice placé à l'amont, le tourbillon qui se forme à partir de ce dernier comprend un enroulement qui reste au début de la veine jusqu'au moment où il s'en détache pour donner un anneau-tourbillon (*fig.* 1 et 2). C'est le tourbillon du front de la veine dont nous étudions la formation dans la présente Note.

Dans ce but, nous avons recherché si la similitude des liquides parfaits s'applique à la formation du tourbillon du front de la veine, dans les systèmes en charge. M. L. Escande a démontré que pour les liquides parfaits, dans les systèmes en charge, la similitude est toujours possible dans deux modèles géométriquement semblables quelles que soient les charges provoquant les écoulements [1].

(*) Séance du 8 avril 1953.

[1] L. Escande, *Hydraulique générale*, 2, 1943.

Les relations concernant les durées T_2 et T_1 et les vitesses V_2 et V_1 homologues sont : $T_2 = T_1 \lambda \sqrt{m\,\alpha}$, $V_2 = V_1 \sqrt{\alpha/m}$.

λ est le rapport des dimensions linéaires,

m le rapport des densités du liquide

α le rapport des différences de pression.

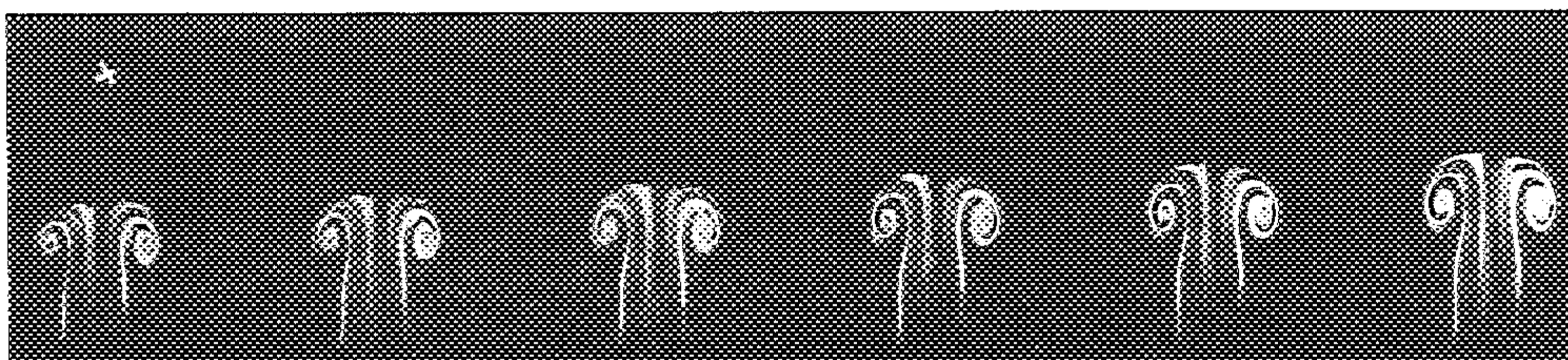


FIG. 1

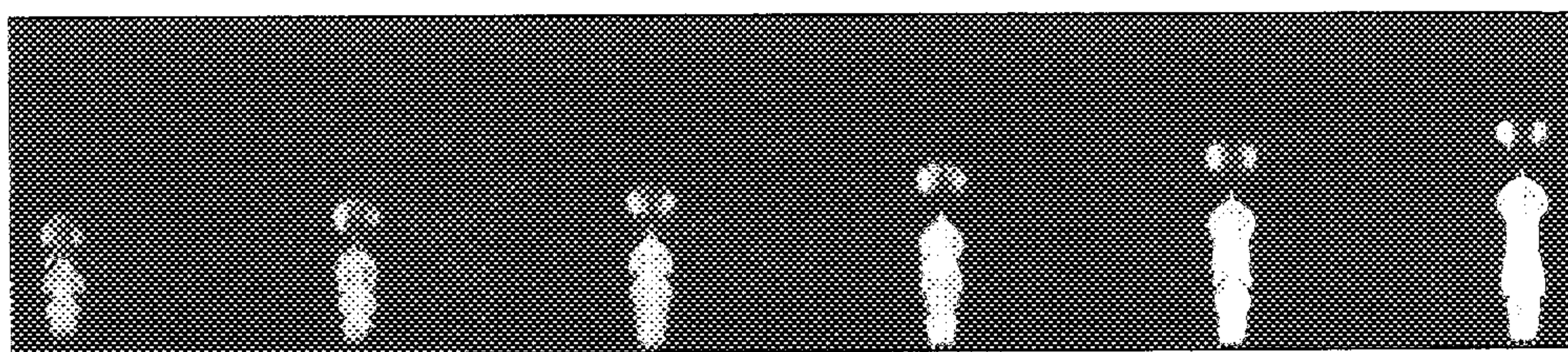


FIG. 2

Fig. 1. — Tourbillon du front de la veine. Veine lisse sans tourbillons marginaux. Diamètre de l'orifice circulaire amont : 21 mm. Débit en régime permanent : 7,69 cm³/s. Température : 14°,4.

Fig. 2. — Détachement du tourbillon du front de la veine. On remarque après le tourbillon du front de la veine la première catégorie des tourbillons marginaux concordants. Diamètre de l'orifice circulaire amont : 7 mm. Débit en régime permanent : 3,91 cm³/s. Température : 11°,9.

Les expériences ont porté principalement sur un même ouvrage ($\lambda = 1$) dans lequel on faisait varier le débit d'une expérience à l'autre. L'ouverture de l'orifice aval se faisait dans une durée très courte réalisant le régime transitoire spécifique [2] qui produit un tourbillon indépendant de la durée de l'ouverture. On réalisait cette ouverture en arrachant violemment une pastille métallique rodée sur l'orifice aval et coupant ainsi un circuit électrique, ce qui permet d'enregistrer sur un même cylindre l'instant de l'ouverture, les époques des poses successives d'un cinéma et les indications d'un chronographe. La matière employée pour obtenir les spectres destinés aux mesures est comme toujours la poudre d'aluminium passant entièrement au tamis présentant un vide de 60 μ. Pour préciser les écoulements utilisés, il suffira de dire qu'ils comportaient toujours des tourbillons marginaux. Cette

(2) E. CRAUSSE, *Publications Scientifiques et Techniques du Ministère de l'air*, 1936, fasc. 95.

indication est indispensable, les phénomènes aux petits nombres de Reynolds étant totalement différents de ceux que nous envisageons aujourd'hui.

Nous créons ainsi, dans un même ouvrage, deux régimes transitoires spécifiques que nous comparons en prenant dans chaque expérience, au moyen d'un cinéma une série de photographies du tourbillon du front de la veine, à des époques déterminées.

Ces photographies permettent d'obtenir le rapport des temps homologues en choisissant un point bien défini du tourbillon, par exemple le centre de l'enroulement et remarquant qu'à des instants homologues ce point doit occuper la même place dans les deux tourbillons comparés ($\lambda = 1$); on construit, pour chaque écoulement, une courbe ayant comme abscisse le temps et comme ordonnée la distance d du point choisi au plan origine (*fig.* 3). En

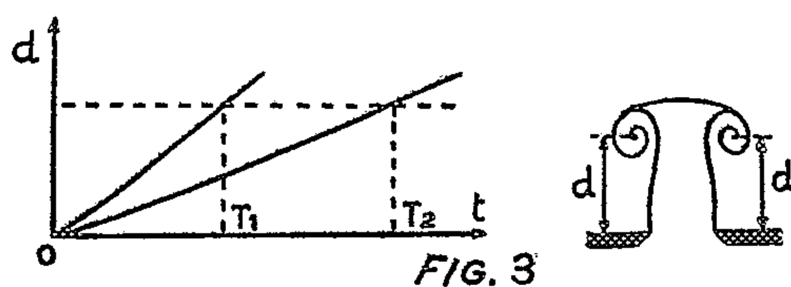


FIG. 3

coupant les deux courbes par une parallèle à l'axe des abscisses, on obtient les temps homologues T_1, T_2. Le rapport T_2/T_1 ainsi obtenu doit être le même quel que soit le point choisi, si la similitude se vérifie. Ayant le rapport des durées homologues on en déduit le rapport des vitesses homologues et l'on compare ce rapport à celui obtenu en mesurant dans le spectre du tourbillon les vitesses homologues au moyen de la méthode chronophotographique. Par exemple, dans un tourbillon produit par un orifice circulaire de 21 mm de diamètre, le calcul donne $V_2/V_1 = 2{,}08$ la méthode chronophotographique : $V_2/V_1 = 2{,}10$.

Nous devons conclure de ces expériences que la similitude des liquides parfaits se vérifiant, le liquide se comporte comme un liquide parfait.

D'autres expériences analogues aux précédentes, mais utilisant des modèles différents ($\lambda = 3$) et traitées de la même façon ont donné les mêmes conclusions.

BIOGÉOGRAPHIE. — *La négation de la notion des Associations végétales telles qu'elles sont admises par le système de J. Braun-Blanquet pour les pays tempérés et par des Auteurs récents pour la grande forêt tropicale d'Afrique.* Note de M. **Auguste Chevalier**.

Lorsqu'il commença ses travaux sur les Associations végétales en 1919, J. Braun-Blanquet définissait ainsi ses associations :

« *L'Association* est un groupement végétal, dans la nature, plus ou moins stable et en équilibre avec le milieu ambiant; les espèces carac-

téristiques révèlent par leur présence une écologie particulière et autonome. »

Peu après P. Allorge, dans son remarquable travail : *Les Associations végétales du Vexin français* (1922) donnait des termes plus précis à cette définition : « *L'Association* est un groupement végétal caractérisé essentiellement par une composition floristique déterminée et relativement constante dans les limites d'une aire donnée; toute *Association* représente un stade plus ou moins stable et de durée plus ou moins longue dans une série progressive ou régressive d'*Associations* ». Allorge introduisait ainsi une notion dynamique dans la définition de l'*Association.* En outre, le territoire qu'il avait choisi pour définir ces groupements était de très faible étendue (environ 1000 km^2) dans une région où la végétation est assez uniforme et occupée surtout par des champs. Chaque *Association* d'aspect primitif n'occupait souvent qu'une aire très restreinte sur les plateaux incultes ou sur les talus. Allorge avait parcouru cette région pendant des années en toutes les saisons et la connaissait parfaitement. Il y distinguait aussi dans chaque bonne *Association* de son minime territoire des plantes caractéristiques; certaines sont exclusives, puis des électives, des préférentes et des accessoires. Bien entendu, les *caractéristiques* ne manquaient jamais dans l'*Association* qu'elles définissaient.

De nos jours, en France, quelques botanistes n'hésitent pas à distinguer *des individus de l'Association* dans lesquels manque une partie des *caractéristiques* dites encore parfois *espèces de fidélité.*

Peu après les premiers travaux de Braun-Blanquet, on retrouva des Associations identiques à celles déjà définies sur des territoires étendus et on leur donna des noms dans une nomenclature étrange que divers botanistes comparaient à la nomenclature systématique des plantes. Les noms adoptés pour chaque Association ou *groupes d'Associations* sont exprimés en latin et par des mots latinisés. Il y eut des groupes d'Associations comparables aux familles et aux classes. On leur donna des noms (choisis au hasard), en les faisant suivre de la terminaison *etum*; on distingua pour les forêts des *Quercetum*, des *fagetum*, des *pinetum*, etc. Cette méthode ne se généralisa pas à l'étranger, heureusement, et en France même quelques botanistes familiarisés avec la géographie botanique et l'herborisation, notamment F. Lenoble de Dijon, protestèrent contre l'extension de la notion d'*Association* et la condamnèrent dans le *Bulletin de la Société Botanique de France.*

Cependant, cette manière de baptiser les Associations végétales n'a pas pris fin en France et dans des pays adjacents. Voici qu'elle s'étend aux régions tropicales de la France d'Outre-mer. Dans la forêt dense de la Côte-d'Ivoire, on nomme déjà, à la suite de deux ou trois prospections,

des Associations, alors que la flore est encore en grande partie inconnue et que l'écologie des plantes qui y vivent reste encore à étudier.

En 1950, pour la Côte-d'Ivoire, Emberger, Mangenot et Miège avaient déjà ébauché rapidement la différenciation de quelques Associations de la forêt dense tropicale. M. R. Schnell vient de les dépasser en publiant un important Mémoire de plus de 600 pages, rempli du reste d'observations géobotaniques et systématiques intéressantes, mais il croit aussi avoir observé des *Associations du système Braun-Blanquet*. Dans son travail récent (1952) sur la végétation et la flore de la région du Nimba (Mémoire IFAN, n° 22), il soutient l'existence d'unités sociologiques dans la végétation guinéo-équatoriale « mise en évidence au moyen d'espèces caractéristiques » et il aurait déjà distingué et nommé, tant dans la forêt de plaine que dans la région montagneuse une quarantaine d'*Associations*.

Il est regrettable qu'on ne tienne plus compte actuellement des remarques si judicieuses que faisait en 1922 P. Allorge quand il écrivait :

« La connaissance de la valeur sociologique des espèces dans les différentes parties de leur aire doit être un des objets fondamentaux de la *science des Associations*.... Provisoirement, il faut se borner à rechercher cette valeur à des territoires restreints correspondant autant que possible à des unités géographiques. Dans une région comme le Bassin de Paris la détermination des *caractéristiques* est parfois fort délicate. » Il ajoute, ce que nous ne comprenons plus « que la notion de *caractéristique* est indépendante de toute considération de quantité ou de fréquence ». Il y a là une notion purement théorique mais nullement réelle.

Des faits nombreux de phytobiologie observés par nous depuis bientôt 65 années dans le Bocage normand, puis depuis 52 ans, à de nombreuses reprises, dans les régions tropicales d'Afrique et d'Indo-Malaisie, nous font nier l'existence d'Associations végétales tant en France que dans les pays tropicaux et spécialement dans les forêts denses dites *vierges*. Partout l'influence de l'homme se fait sentir, souvent depuis des millénaires. Les cultures ont fréquemment changé d'emplacement; la forêt a été souvent défrichée et s'est reconstituée plus ou moins spontanément. A la Côte-d'Ivoire environ, les deux tiers de la forêt dense sont du repeuplement forestier sur l'emplacement de terrains défrichés. Seuls sont restés vierges les terrains incultivables (terres marécageuses ou inondées une partie de l'année, terrains rocailleux sans sol utilisable). Et même sur ces groupements vierges *le hasard* joue un rôle dans le peuplement végétal. Bien entendu dans chaque station écologique les plantes de chaque espèce recherchent les conditions de sol, d'humidité, de lumière, etc. qui leur conviennent. Mais *ce ne sont nullement des Associations de fidélité* qui se forment; des espèces d'arbres d'une station peuvent même devenir grégaires et créer un milieu propice à telles plantes du sous-bois, mais

ce ne sont pas des Associations. Comme l'écrit J. Léonard dans sa Note récente sur les forêts du Congo : *Les forêts marécageuses* si communes dans la Cuvette centrale, les formations périodiquement inondées, sont des groupements hétérogènes mais nullement des Associations stables.

M. **Louis Hackspill** présente à l'Académie les 2e et 3e volumes, *Chimie minérale* et *Chimie organique*, du *Précis de Chimie* (1) de M. Raymond Quelet. Cet Ouvrage, destiné aux étudiants du PCB, SPCN, MPC, est édité dans la Section de Chimie dirigée par lui de la Collection *Euclide*, publiée sous la direction de MM. **Charles Maurain** et **Maurice Caullery**.

M. **Gustave Nicolas** adresse à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux de botanique, dont 9 *Notes phytopathologiques* en collaboration avec Mlle Berthe Aggéry.

M. **Gottlieb Flückiger** adresse la seconde édition de son Ouvrage, en collaboration avec M. Ed. von Waldkirch : *Legislazione federale sulle epizoozie. Commentario alla legge federale sulle misure per combattere le epizoozie del* 13 *giugno* 1917 *ed al regolamento per l'esecuzione di questa legge del* 30 *agosto* 1920.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Ernest Esclangon** : *Cours de mathématiques supérieures appliquées*, par MM. Maurice Denis-Papin et A. Kaufmann. I. *Cours de calcul opérationnel* (*Transformation de Laplace*). Préface par M. Félix Esclangon. II. *Cours de calcul matriciel appliqué*. Préfaces de MM. Félix Esclangon et Georges Lehr. III. *Cours de calcul tensoriel appliqué* (*Géométrie différentielle absolue*). Préfaces de MM. Félix Esclangon et Gabriel Kron;

par M. **Charles Jacob** : *Traité de Paléontologie* (2), publié sous la direction de Jean Piveteau; Secrétaire de rédaction : Mlle Colette Dechaseaux. Tome III. *Les formes ultimes d'invertébrés; morphologie et évolution* (*Onychophores, Arthropodes, Echinodermes, Stomocordés*).

---

(1) Cf. *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1267.

(2) Cf. *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2326; **235**, 1952, p. 923.

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Fréchet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Jules Haag*.

M. **J.-André Thomas** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Polska Akademia Nauk. *Nauka Polska*. Rok I, Nr 1.

2° *Acta geologica Academiæ scientiarum hungaricæ*. Tomus I. Fasc. 1-4.

ALGÈBRE. — *Sur les demi-groupes.*

Note de M. **Kiyosi Iséki**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'objet de cette Note est de montrer que certaines propriétés d'anneaux s'étendent aux demi-groupes.

Un groupoïde R, que nous écrivons sous forme multiplicative, est appelé demi-groupe si l'on a

$$a(bc)=(ab)c,$$

quels que soient $a, b, c \in \mathrm{R}$ ([1]). Récemment, la théorie des idéaux premiers d'un anneau a été étudiée par M. N. H. McCoy ([2]). Dans cette Note, nous obtenons les résultats analogues dans le cas de demi-groupes. L'on désignera par A.B l'ensemble des produits ab d'un élément a de A et d'un élément b de B. On appelle idéal à gauche (resp. à droite) d'un demi-groupe une partie $\mathfrak{a}$ de R tel que $\mathrm{R}.\mathfrak{a} \subset \mathfrak{a}$ (resp. $\mathfrak{a}.\mathrm{R} \subset \mathfrak{a}$). Une partie de R qui est à la fois idéal à gauche et droite de R est appelée idéal bilatère de R, simplement idéal de R.

Définition 1. — Un idéal $\mathfrak{p}$ s'appelle *premier*, si $\mathfrak{a}.\mathfrak{r} \subset \mathfrak{p}$ entraîne $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{p}$ ou $\mathfrak{r} \subset \mathfrak{p}$ pour idéaux $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{r}$ de R.

Définition 2. — Une partie M de R est dit *m-système* s'il existe un élément x de R tel que $axb \in \mathrm{M}$ pour a, b de M.

([1]) *Voir* par exemple, P. Dubreil, *Algèbre*, Paris, 1946, p. 34.

([2]) *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 823-833.

PROPOSITION 1 ([3]). — *Pour que le complément* R—M *de* M *soit un m-système, il faut et il suffit que* M *soit premier.*

PROPOSITION 2. — *Soit* M *un m-système, sans élément commun avec un idéal* $\mathfrak{a}$. *Alors, il existe un idéal* $\mathfrak{p}$ *maximal relativement à la condition tel que* $\mathfrak{a} \subset \mathfrak{p}$ *et* $\mathfrak{p}$ *n'est pas élément commun avec* M.

Pour obtenir un théorème, nous poserons une définition de radical d'un idéal.

Définition 3. — *Le radical* $r(\mathfrak{a})$ *d'un idéal* $\mathfrak{a}$ est un ensemble de tous les éléments a tels que chaque m-système qui contient a possède au moins un élément commun avec $\mathfrak{a}$.

THÉORÈME 1. — *Le radical* $r(\mathfrak{a})$ *d'un idéal est idéal.*

THÉORÈME 2. — *Le radical* $r(\mathfrak{a})$ *d'un idéal est l'intersection de tous les idéaux premiers qui contiennent* $\mathfrak{a}$.

Considérons un demi-groupe R avec élément o. Alors, la partie formée du seul élément o est évidemment un idéal.

Définition 4. — On appelle *radical d'un demi-groupe avec* o le radical $r(\text{o})$ d'un idéal o.

PROPOSITION 3. — *Tout élément du radical d'un demi-groupe avec* o *est nilpotent.*

THÉORÈME 3. — *Un nilpotent idéal* (*à gauche ou à droite*) *est contenu dans le radical d'un demi-groupe.*

THÉORÈME 4. — *Si un demi-groupe avec* o *possède la condition minimale d'une chaîne d'idéaux;*

1° *le nilidéal est nilpotent;*

2° *le radical est nilpotent.*

Définition 5. — Un demi-groupe est dit *semi-simple*, s'il est sans radical $r(\text{o})$.

Définition 6. — Un élément a de demi-groupe est dit *régulier*, s'il existe x tel que $axa = a$. Un idéal $\mathfrak{a}$ est dit *régulier*, si chaque élément de $\mathfrak{a}$ est régulier.

L'ensemble de tous les idéaux réguliers est un idéal, qui est dit *partie régulière* et désignée par $\hat{\text{R}}$.

Proposition 7. — $\hat{\text{R}} \cap r(\text{o}) = \text{o}$, $r(\text{o}) \subset \hat{\text{R}}^*$, $\hat{\text{R}} \subset r(\text{o})^*$, et $\hat{\text{R}} \cap \hat{\text{R}}^* = \text{o}$, où $\mathfrak{a}^* = \{x \mid x.\mathfrak{a} = \mathfrak{a}.x = \text{o}\}$ pour un idéal $\mathfrak{a}$.

THÉORÈME 5. — *Un demi-groupe régulier est semi-simple.*

ALGÈBRE. — *Lattices non commutatifs.* Note de M. **SHIN-ICHI MATSUSHITA**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur définit un lattice non commutatif et recherche cette structure algébrique, qui sera représentée par la somme directe de lattices ordinaires isomorphes l'un à l'autre sous une condition normale.

([3]) *Voir*, pour un résultat analogue, P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc. Inst. de France*, **63**, 1941, p. 11.

1. A la notion de lattice est toujours associée la propriété fondamentale que les deux opérations binaires $\cup$ et $\cap$ sont commutatives respectivement. Ici on définit encore un lattice non commutatif et étudie cette structure algébrique.

Un $\cup$, $\cap$-système B est le système algébrique des opérations binaires $\cup$ et $\cap$ dont chaque opération $\cup$ (ou $\cap$) est associative et idempotente; c'est-à-dire $a \cup a = a$ (ou $a \cap a = a$).

On sait qu'un $\cup$, $\cap$-système B est un lattice non commutatif ou bien un lattice général de type (l, l), (l, r), (r, l) ou bien (r, r), quand un ordre partiel $<$ est défini sur B tel qu'on ait

i. si $a < b$, alors

$$c \cup a \cup d < c \cup b \cup d \quad \text{et} \quad c \cap a \cap d < c \cap b \cap d,$$

ii.

(α) $a < a \cup b$ et $a \cap b < a$,

(β) $a < a \cup b$ et $b \cap a < a$,

(γ) $a < b \cup a$ et $a \cap b < a$,

ou bien

(δ) $a < b \cup a$ et $b \cap a < a$,

pour chaque a, b de B respectivement.

En particulier, si B est commutatif par rapport à $\cup$ et $\cap$, B n'est qu'un lattice ordinaire.

2. On appelle un idéal de B de type (l, l), (l, r), (r, l) ou bien (r, r), le sous-système I de B qui possède respectivement la propriété, pour a de I et P de B

(α) $a \cup p$ et $a \cap p \in \mathrm{I}$,

(β) $a \cup p$ et $p \cap a \in \mathrm{I}$,

(γ) $p \cup a$ et $a \cap p \in \mathrm{I}$,

ou bien

(δ) $p \cup a$ et $p \cap a \in \mathrm{I}$.

On peut énoncer un résultat pour un lattice général B de type quelconque :

Théorème A. — *Tout* B *peut être décomposé en la somme directe d'idéaux minimaux.*

D'où un idéal I est dit *minimal* quand I n'est pas nul et puis $\mathrm{I} = \mathrm{I}'$ pour tout idéal I′ tel que $\mathrm{I}' \subset \mathrm{I}$ [1].

Théorème B. — *Pour un lattice général* B *de type* (l, l), (l, r), (r, l) *ou* (r, r), *nous avons respectivement :*

(α) $a \cap (a \cup b) = a = a \cup (a \cap b)$,

(β) $a \cap (b \cup a) = a = (a \cap b) \cup a$,

(γ) $(a \cup b) \cap a = a = a \cup (b \cap a)$,

(δ) $(b \cup a) \cap a = a = (b \cap a) \cup a$.

---

[1] Un lattice ordinaire a un seul idéal qui coïncide avec lui-même.

3. De plus, considérons les lois modulaires dans B de type (l, l), (l, r), (r, l), et (r, r), tels que l'on ait respectivement, pour $a < c$ et chaque b de B :

$$(\alpha) \qquad a \cup (b \cap c) < c \cap (b \cup a),$$
$$(\beta) \qquad a \cup (c \cap b) < (b \cup a) \cap c,$$
$$(\gamma) \qquad (b \cap c) \cup a < c \cap (a \cup b),$$
$$(\delta) \qquad (c \cap b) \cup a < (a \cup b) \cap c.$$

Nous appelons *normal* un idéal ou bien un lattice général satisfaisant à la loi modulaire ci-dessus. S'il n'en est pas ainsi, nous l'appelons *singulier*.

En tenant compte du théorème A, nous pouvons établir le

Théorème de décomposition. — *Tout lattice général* B *peut être décomposé en la somme directe* $B = B_N \oplus B_S$ *de deux lattices généraux normal* B_N *et singulier* B_S.

De plus, B_N *et* B_S *sont les sommes directes des idéaux minimaux*

$$B_N = \sum_\lambda \oplus I_N^\lambda, \qquad B_S = \sum_\mu \oplus I_S^\mu,$$

d'où tous I_λ^N *sont les lattices ordinaires isomorphes l'un à l'autre* ([2]).

D'après ce théorème, il résulte que, pour un lattice général normal B_0, tout I^λ de B_0 est isomorphe à un lattice ordinaire $[B_0]$, qui est homomorphe à B_0 même; on peut, en réalité, obtenir $[B_0]$ par une classification de B_0.

Nous citons la correspondance particulière de M. Galois à titre d'exemple d'un lattice non commutatif et normal. ([3]).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème d'unicité pour les intégrales de l'équation de la chaleur appartenant à la classe* L. Note (*) de M. **Joseph Kampé de Fériet**, présentée par M. Henri Villat.

Si $f(x) \in L$, l'intégrale de Poisson

$$(1) \qquad u(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} k(x-y, t) f(y)\, dy, \qquad k(x, t) = (4\pi t)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{4t}}$$

définit une intégrale de l'équation de la chaleur $u_t = u_{xx}$ telle que : (α) $u(x, t) \in L$ pour tout $t > 0$; (β) $u(x, t) \to f(x)$ en moyenne si $t \to +0$; mais les théorèmes d'unicité ([1]) postulent, outre (α) et (β), des hypothèses sur u_t et u_{xx}; nous

([2]) Cette somme directe ne doit pas être prise comme somme ordinale; *voir* G. Birkhoff, *Lattice theory*, 1948.

([3]) Par exemple, *voir* O. Ore, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 55, 1944, et G. Birkhoff, *loc. cit.*

(*) Séance du 23 mars 1953.

([1]) *Voir* S. Bochner et K. Chandrasekharan, *Fourier Transform*, Princeton, 1949, p. 40.

nous proposons de donner des conditions suffisantes pour l'unicité, qui nous paraissent affaiblir ces hypothèses; en outre, pour les applications, à la Mécanique des fluides en particulier, elles ont l'avantage de ne porter que sur l'intégrabilité des fonctions considérées.

Nous désignerons par : D le demi-plan $\{x, t: -\infty < x < +\infty, 0 < t < +\infty\}$; par B une bande $\{x, t: -\infty < x < +\infty, 0 < \theta_1 \leqq t \leqq \theta_2 < +\infty\}$; par L_x, L_t et L_{xt} les fonctions intégrables, dans un ensemble spécifié, respectivement par rapport à x, à t ou à (x, t).

Théorème 1. — *Soit* $u(x, t)$ *une fonction définie dans* D *et satisfaisant aux conditions* : (a) u_t *et* u_{xx} *existent en tout point de* D; (b) $u_t = u_{xx}$ *dans* D; *soit* $\varphi(x, t)$ *leur valeur commune;* (c) $|\varphi(x, t)| < +\infty$ *dans* D; (d) $\varphi(x, t) \in L_{xt}(B)$, *dans toute bande* B *de largeur* $\theta_2 - \theta_1$ *finie;* (e) $u(x, t) \in L_x(-\infty, +\infty)$ *pour tout* $t > 0$; (f) $\lim_{t \to +0} \|u(x, t)\| = 0$; *on a alors nécessairement* $u(x, t) = 0$ *en tout point de* D.

D'après (e) la transformée de Fourier

$$G(\lambda, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda x} u(x, t)\, dx \tag{2}$$

est définie pour tout $t > 0$. En vertu du théorème de Fubini, (b) et (d) permettent d'affirmer que :

1° $u_{xx}(x, t) \in L_x(-\infty, +\infty)$ pour presque tout $t > 0$; d'où, d'après une propriété connue de la transformée de Fourier :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda x} u_{xx}(x, t)\, dx = -\lambda^2 G(\lambda, t), \qquad \text{pour presque tout } t > 0;$$

2° $u_t(x, t) \in L_t(a, b)$, (a, b finis quelconques) pour presque tout x; (c) permet alors d'écrire :

$$\int_a^b u_t(x, t)\, dt = u(x, b) - u(x, a), \qquad \text{pour presque tout } x;$$

3° les deux intégrales répétées existent et sont égales :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda x} \left[\int_a^b \varphi(x, t)\, dt\right] dx = \int_a^b \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda x} \varphi(x, t)\, dx\right] dt,$$

d'où

$$G(\lambda, b) - G(\lambda, a) = -\lambda^2 \int_a^b G(\lambda, t)\, dt.$$

Il en résulte immédiatement que $G(\lambda, t)$ est une fonction absolument continue de t pour tout $-\infty < \lambda < +\infty$ et que

$$G_t(\lambda, t) = -\lambda^2 G(\lambda, t).$$

Comme, d'après (f) $\lim_{t \to +0} G(\lambda, t) = 0$, on en tire

$$G(\lambda, t) = 0 \qquad (-\infty < \lambda < +\infty,\ 0 < t < +\infty).$$

Le théorème d'inversion de la transformée de Fourier, appliqué à (2) montre que pour tout $t > 0$, $u(x, t) = 0$ pour presque tout x; la démonstration s'achève en remarquant que, d'après (c), $u(x, t)$ est une fonction continue de x pour tout $t > 0$.

Théorème 2 (Unicité). — *Si* $f(x) \in L(-\infty, +\infty)$ *l'intégrale de Poisson* (1) *est la seule fonction vérifiant les conditions :* (a), (b), (c), (d), (e), *et* (g) : $\lim_{t \to +0} \| u(x, t) - f(x) \| = 0$.

En effet les conditions (a), (b), (c), (e), (g), sont des propriétés classiques de l'intégrale de Poisson et (d) est facilement démontrable; d'autre part s'il existait une seconde fonction $v(x, t)$ vérifiant les mêmes conditions, leur différence satisferait à (a), (b), (c), (d), (e), (f), et par conséquent on aurait $v(x, t) - u(x, t) = 0$ en tout point de D.

GÉOMÉTRIE. — *Sur certains systèmes de transformations.*
Note de M. André Charrueau, présentée par M. Henri Villat.

Diverses transformations involutives à un paramètre possèdent quelques propriétés fondamentales communes. Ce fait a de nombreuses conséquences, dont beaucoup peuvent être rattachées à la géométrie cayleyenne et dont certaines sont indiquées ci-après.

1. Soient $\mathcal{E}$ un ensemble de transformations *involutives* dépendant *d'un* paramètre; $\mathcal{C}' = \mathcal{C}\mathcal{C}_1\mathcal{C}_2$ le produit (1) de *trois* transformations *quelconques* de $\mathcal{E}$; μ, μ_1, μ_2 les valeurs du paramètre correspondant à $\mathcal{C}$, $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$. Les propriétés fondamentales considérées sont les suivantes : 1° $\mathcal{C}'$ *appartient à* $\mathcal{E}$; 2° si μ' est la valeur du paramètre correspondant à $\mathcal{C}'$, μ et μ' sont, pour μ_1 et μ_2 constants, liés par une *homographie* $\mathcal{H}$, dont les *points doubles* sont *les mêmes* quels que soient $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ dans $\mathcal{E}$. Notons que $\mathcal{C}\mathcal{C}' = \mathcal{C}_1\mathcal{C}_2$. Les propriétés sus-indiquées appartiennent *notamment* : 1° aux faisceaux de *polarités* relatives à des *complexes linéaires;* 2° aux faisceaux *d'inversions*. Dans ces deux cas, les points doubles de $\mathcal{H}$ correspondent respectivement : 1° aux deux *complexes spéciaux;* 2° aux deux *points limites*.

2. Partant de cette remarque et s'inspirant de certains résultats concernant les complexes linéaires (2), on peut, *en particulier*, établir aisément des propriétés des *systèmes linéaires d'inversions* de l'espace, à 1, 2 ou 3 paramètres.

1° *Faisceaux d'inversions*. — Soient : Φ un tel faisceau; I, I_0, I_1, I_{22}, ..., I_n des inversions de Φ; ω_1, ω_2 et d les puissances de I_1 et I_2 et la distance de leurs

(1) Les symboles des transformations sont écrits de la gauche vers la droite dans l'ordre d'emploi des transformations.

(2) *Voir* A. Charrueau, *Complexes linéaires...* (fasc. 120 du *Mémorial des Sc. math.*) et Notes des *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 144 et 202; **234**, 1952, p. 2252 et 2656; **235**, 1952, p. 860, 931 et 1068; **236**, 1953, p. 455 et 866.

pôles; σ_{12} la quantité $\omega_1 + \omega_2 - d^2$; $f_1 = 0$ et $f_2 = 0$ les équations des sphères de I_1 et I_2; S la symétrie par rapport au plan radical Π de Φ; I_{12} l'inversion de Φ (dont le pôle est l'inverse de celui de I_1 dans I_2) telle que $I_1 I_2 = SI_{12}$; $I'_{12} = I_2 I_1 I_2$ la transformée de I_1 par I_2 (elle appartient à Φ et sa sphère est l'inverse de celle de I_1 dans I_2); O un point pris pour origine sur la droite, supposée réelle et orientée, des pôles de Φ; M le pôle de I; $\overline{OM} = \mu$ la valeur du paramètre relative à I; $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \mu_{12}, \mu'_{12}, \mu'$ les valeurs du paramètre relatives à $I_0, I_1, I_2, \ldots, I_n, I_{12}, I'_{12}, I' = \Pi I_1 I_2$; λ_1 et λ_2 les valeurs du paramètre relatives aux *points limites* de Φ, *réels ou imaginaires* (inverses l'un de l'autre dans toute inversion de Φ); H le point où Π coupe la droite des pôles. Posons $\overline{OH} = h$. On a $\lambda_1 + \lambda_2 = 2h$. L'équation de la sphère de I'_{12} est $\omega_2 f_1 - \sigma_{12} f_2 = 0$. L'homographie $\mathcal{H}$ entre μ et μ' (pour μ_1 et μ_2 constants) admet comme couples de points homologues (μ_1, μ_2), (∞, μ_{12}), (μ_2, μ'_{12}). On a $\Pi I' = I_1 I_2$.

a. Cas de $\lambda_1 \neq \lambda_2$. — On a

$$(1)\qquad (\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2) = (\lambda_1, \lambda_2, \mu, \mu') = (\lambda_1, \lambda_2, \infty, \mu_{12}) = (\lambda_1, \lambda_2, \mu_2, \mu'_{12}).$$

Posons $\alpha = (\mu - \lambda_1)/(\mu - \lambda_2)$ et soient $\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_n, \alpha_{12}, \alpha'_{12}, \alpha'$ les quantités analogues relatives à $\mu_0, \mu_1, \ldots, \mu_n, \mu_{12}, \mu'_{12}, \mu'$. On a

$$(2)\qquad \frac{\sigma_{12}^2}{\omega_1\omega_2} = \frac{(\alpha_1+\alpha_2)^2}{\alpha_1\alpha_2}, \qquad \alpha' = \frac{\alpha\alpha_2'}{\alpha_1}, \qquad \alpha_{12} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}, \qquad \alpha'_{12} = \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1}.$$

Pour *n pair*, $I_1 I_2 \ldots I_n = SI_{1n}$, I_{1n} étant une inversion de Φ telle que la valeur correspondante, μ_{1n}, du paramètre satisfait à

$$(3)\qquad \alpha_{1n} = \frac{\mu_{1n} - \lambda_1}{\mu_{1n} - \lambda_2} = \frac{\alpha_2\alpha_4\ldots\alpha_n}{\alpha_1\alpha_3\ldots\alpha_{n-1}}.$$

Pour *n impair*, $I_1 I_2 \ldots I_n = I_{1n}$, I_{1n} étant une autre inversion de Φ telle que

$$(4)\qquad \alpha_{1n} = \frac{\alpha_1\alpha_3\ldots\alpha_{n-2}\alpha_n}{\alpha_2\alpha_4\ldots\alpha_{n-1}}.$$

Lorsque $(I_1 I_2)^p = 1$, avec p entier > 1 et $\mu_1 \neq \mu_2$, on a

$$(5)\qquad \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = e^{\frac{2k\pi i}{p}}, \qquad \sigma_{12}^2 = 4\omega_1\omega_2\cos^2\frac{k\pi}{p} \qquad (k = 1, 2, \ldots, p-1).$$

Pour $(I_1 I_2)^2 = 1$, I_1 et I_2 sont en *involution*;

$$\sigma_{12} = 0, \qquad \mu_{12} = h, \qquad (\lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2) = -1.$$

Posons $\mathcal{T} = I_0 I_1$, avec I_0 et I_1 quelconques dans Φ. Soit s la suite d'inversions de Φ :

$$\ldots,\quad I_0\mathcal{T}^{-j},\quad \ldots,\quad I_0\mathcal{T}^{-1},\quad I_0,\quad I_0\mathcal{T},\quad \ldots,\quad I_0\mathcal{T}^k,\quad \ldots,$$

avec j, k entiers > 0. $I_0\mathcal{T} = I_1$. Chaque inversion de s *transforme*, l'une en

l'autre, la précédente et la suivante immédiates. Les α correspondants forment une *progression géométrique*. On a un *cycle* de p inversions distinctes quand le birapport α_1/α_0 est une racine $p^{\text{ième}}$ *primitive* de 1.

Pour $(I_1 I_2)^p = 1$, si I_1 et I_2 sont réelles et positives et ont leurs sphères sécantes, celles-ci se coupent sous l'un des angles $k\pi/p$ $(k = 1, 2, \ldots, p-1)$; quand $p = 2$, elles sont orthogonales.

b. Cas de $\lambda_1 = \lambda_2 = h$. — Les sphères de Φ sont tangentes en H. $\mathcal{H}$ s'écrit

$$\frac{1}{\mu' - h} - \frac{1}{\mu - h} = \frac{1}{\mu_2 - h} - \frac{1}{\mu_1 - h}. \tag{6}$$

On a $(h, \mu_2, \mu_1, \mu'_{12}) = -1$. On voit aisément ce que deviennent les autres résultats précédents. A s correspond une suite de quantités $1/(\mu - h)$ en *progression arithmétique*. On ne peut pas avoir $(I_1 I_2)^p = 1$ pour $\mu_1 \neq \mu_2$, ni de cycle dans s.

2° *Réseaux et systèmes linéaires d'inversions à trois paramètres*. — La sphère limite Q_0, s'il y a trois paramètres, joue un rôle analogue à celui de la quadrique Q correspondant aux complexes spéciaux d'un système du même genre de complexes linéaires ([3]). Dans les deux cas, on peut interpréter immédiatement les résultats, en géométrie *cayleyenne*, en prenant pour *absolu* Q_0 ou Q respectivement.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la théorie des ports rectangulaires à profondeur constante*. Note de MM. **John Mc Nown** et **Julien Kravtchenko**, présentée par M. Henri Villat.

L'un de nous ([1]) a présenté un essai de théorie des ouvrages portuaires à fond horizontal, limités par des parois verticales lisses, percées d'une passe de faible largeur par rapport aux dimensions horizontales de l'ouvrage. Nous nous proposons d'étudier le phénomène dans le cas d'un port de section horizontale rectangulaire. En adoptant les notations de M (Chap. II), nous appelons D la surface libre des eaux au repos; Γ son contour, D est le domaine : $0 \leqq x \leqq a$; $0 \leqq y \leqq b$, la passe étant le segment $y = 0$; $0 < \alpha \leqq x \leqq \beta < a$. Rappelons que le problème revient à déterminer dans D une solution $F(x, y)$ de l'équation

$$\Delta F + k^2 F = 0 \tag{1}$$

([3]) Pour ces derniers systèmes, voir *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 144 et 202.

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2005; **233**, 1951, p. 21 et 553; *cf.* aussi : *Sur l'entretien des oscillations des eaux portuaires sous l'action de la houle de haute mer*, *Thèse de doctorat* soutenue à Grenoble le 16 août 1951 (sous presse dans la collection des *Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air*). Les renvois à cet Ouvrage seront, dans la suite, notés M.

(où k est une constante donnée) telle que

$$\frac{d\mathrm{F}}{dn}=0 \quad \text{pour} \quad \begin{cases} x=0 \\ x=a \end{cases} (0 \leqq y \leqq b) \quad \text{et} \quad \begin{cases} y=0 & (0 \leqq x \leqq \alpha;\ \beta \leqq x \leqq a); \\ y=b & (0 \leqq x \leqq a). \end{cases}$$

et

$$\frac{d\mathrm{F}}{dn}=\mathrm{A} \quad \text{pour} \quad y=0 \quad (\alpha \leqq x \leqq \beta),$$

n étant la normale intérieure à D sur Γ et A étant une constante. Nous noterons $k_{n,m}$ et $\Phi_{n,m}(x, y)$ les valeurs et les fonctions propres normées de (1) relativement à D et à la condition limite $(d\Phi_{n,m}/dn)=0$ sur Γ, $(n, m=0, 1, \ldots, \infty)$. On sait que

$$k_{0,0}=0; \qquad k_{n,m}^2=\pi^2\left(\frac{n^2}{a^2}+\frac{m^2}{b^2}\right);$$

$$\Phi_{0,0}=\frac{1}{\sqrt{ab}}; \qquad \Phi_{n,m}=\frac{2}{\sqrt{ab}}\cos\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{m\pi y}{b}.$$

Introduisons la fonction $f(x, y)=\psi_1(x, y)-\psi(x, y)$, où

$$\psi_1(x, y)=\frac{\mathrm{A}}{\pi}\Big[(x-\alpha)\log\sqrt{(x-\alpha)^2+y^2}-(x-\beta)\log\sqrt{(x-\beta)^2+y^2} \\ +y\left(\operatorname{arctg}\frac{y}{x-\beta}-\operatorname{arctg}\frac{y}{x-\alpha}\right)\Big]$$

et où $\psi(x, y)$ est une fonction quelconque, assujettie seulement à être régulière sur $\mathrm{D}+\Gamma$ et à satisfaire aux conditions frontières :

$$\left.\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|_{x=0}=\left.\frac{\partial\psi_1}{\partial x}\right|_{x=0}=q(y); \qquad \left.\frac{\partial\psi}{\partial x}\right|_{x=a}=\left.\frac{\partial\psi_1}{\partial x}\right|_{x=a}=r(y);$$

$$\left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{y=0}=0; \qquad \left.\frac{\partial\psi}{\partial y}\right|_{y=b}=\left.\frac{\partial\psi_1}{\partial y}\right|_{y=b}=p(x).$$

Il est clair qu'il existe une infinité de formes possibles de ψ. On vérifie aisément qu'on peut prendre

$$\psi(x, y)=p(x)\frac{y^2}{2b}+q(y)\left(x-\frac{x^2}{2a}\right)+r(y)\frac{x^2}{2a}-\left\{p'(0)x+[p'(a)-p'(0)]\frac{x^2}{2a}\right\}\frac{y^2}{2b}.$$

On constate que f satisfait à toutes les conditions frontières imposées à F. Posons alors $\mathrm{F}=f+u$; u est une solution régulière sur $\mathrm{D}+\Gamma$ de

(2) $$\Delta u+k^2 u=-(\Delta f+k^2 f)=f_1(x, y),$$

avec la condition

(3) $$\frac{du}{dn}=0 \quad \text{sur } \Gamma.$$

Si f_1 [*cf.* ([1])] était régulière sur $\mathrm{D}+\Gamma$, la solution (au moyen des séries de Bessel-Fourier) et la discussion du problème aux limites (3), posé relativement à (2), auraient été banales. Dans notre cas, f_1, continue sur $\mathrm{D}+\Gamma$, admet des

dérivées de premier ordre logarithmiques pour $y=0$, $x=\alpha$, $x=\beta$. Cependant, on peut étendre sans trop de difficulté les résultats classiques ([2]) à ce cas. Posons, $d\sigma$ étant l'élément d'aire de D :

$$\gamma_{n,m}=\iint_{\mathrm{D}} f_1\Phi_{n,m}\,d\sigma,\qquad c_{n,m}=\frac{\gamma_{n,m}}{k^2-k_{n,m}^2}.$$

Si $k^2\neq k_{p,q}^2$ $(p, q=0, 1, \ldots, \infty)$, le problème posé admet une solution et une seule : $u=\sum_{n,m}^{\infty} c_{n,m}\Phi_{n,m}$, la série du second membre étant absolument et uniformément convergente sur $\mathrm{D}+\Gamma$.

Si $k^2=k_{p,q}^2$, deux cas sont possibles. En général, $(\beta-\alpha)/a\neq 2\mathrm{N}/n$, $(\beta+\alpha)/a\neq(2\mathrm{N}+1)/n$, N étant un entier. Alors, le problème posé n'a de solution bornée que si $\mathrm{A}=0$; B étant une constante quelconque, on a la solution dite résonnante, [*cf.* M (chap. III)] : $u=\beta\Phi_{p,q}$. Si, au contraire, $(\beta-\alpha)/a=2\mathrm{N}/n$ ou $(\beta+\alpha)/a=(2\mathrm{N}+1)/n$, il existe une solution du type : $u=\sum_{n,m}^{\infty} c_{n,m}\Phi_{n,m}+\beta\Phi_{p,q}$ avec $c_{p,q}=0$.

Ainsi, on justifie théoriquement les lois expérimentales de la résonance de M(*cf.* chap. III) et l'on explique les phénomènes décrits dans M (p. 34).

Il faut souligner que la théorie précédente s'applique à tout domaine D limité par une frontière Γ assez régulière, pourvu qu'on connaisse la famille correspondante de fonctions propres de (1) relativement à la donnée frontière ([2]).

Les calculs numériques relatifs au cas du port rectangulaire seront publiés ailleurs.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur de nouveaux éléments canoniques du mouvement elliptique.* Note de M. **Adel Soudan**, présentée par M. Jean Chazy.

Outre le système classique de Delaunay, des systèmes d'éléments canoniques ont été introduits dans le mouvement elliptique par Hill, Levi-Civita, Andoyer, de Sitter, Jekhowsky : on donne ici un système d'éléments nouveaux, permettant de définir un nouveau mouvement osculateur.

Comme Andoyer, nous considérons le mouvement d'un point matériel sous l'action d'une force dérivant d'une fonction V, les coordonnées polaires r, ω, ψ, les variables canoniques conjuguées, et la fonction génératrice

$$\mathrm{R}=r',\qquad \Omega=r^2\omega',\qquad \Psi=r^2\cos^2\omega\,\psi',\qquad \mathrm{H}=\frac{1}{2}\left(\mathrm{R}^2+\frac{\Omega^2}{r^2}+\frac{\Psi^2}{r^2\cos^2\omega}\right)-\mathrm{V};$$

([2]) *Cf.* R. Courant et D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, **1**, 2e édit., Berlin, 1952, chap. III, V et VI.

d'où l'équation de Jacobi :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial S}{\partial \omega}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \cos^2\omega}\left(\frac{\partial S}{\partial \psi}\right)^2 - 2V = 2h.$$

Et, avec $V = \mu/r + \mu'/r^2$, en désignant par μ une constante, et faisant, en fonction de deux autres quantités F et G, $2\mu' = F(2G - F)$, nous formons la solution

$$S = \int_{r_0}^{r} \sqrt{2h + \frac{2\mu}{r} - \frac{(G-F)^2}{r^2}}\, dr + \Theta\psi + \int_0^{\omega} \sqrt{G^2 - \frac{\Theta^2}{\cos^2\omega}}\, d\omega,$$

qui ne diffère de la solution obtenue par Tisserand (¹), que par les notations, et par la substitution sous le premier radical de $G - F$ à la quantité G.

Andoyer choisit six variables, qui sont des fonctions des cinq quantités h, μ, F, G, Θ et des cinq dérivées partielles correspondantes de la solution S, et il considère le cas particulier défini par les relations

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial S}{\partial r} = R = \dfrac{na^2 e \sin u}{r}, \quad \dfrac{\partial S}{\partial \psi} = \Psi = G\cos i, \quad \dfrac{\partial S}{\partial \omega} = \Omega = G\dfrac{\sin i \cos(\varphi + g)}{\cos\omega}, \\ r = a(1 - e\cos u), \quad \sin\omega = \sin i \sin(\varphi + g), \quad \operatorname{tg}(\psi - \theta) = \cos i \operatorname{tg}(\varphi + g), \\ u - e\sin u = l, \quad \mu = n^2 a^3, \quad 2h = -n^2 a^2, \\ F = \rho n a^2 \sqrt{1 - e^2}, \quad G = (1 + \rho) n a^2 \sqrt{1 - e^2}, \quad \Theta = G\cos i; \end{cases}$$

a, e, i, θ, $g = \varpi - \theta$, τ sont les éléments elliptiques connus, G est toujours la valeur absolue du moment cinétique, u, φ et l sont les anomalies excentrique, vraie et moyenne; ρ est constant, et g varie de manière que l'on ait $dg = \rho\, d\varphi$. Dans ce cas particulier il choisit successivement trois systèmes de variables (²), qui généralisent respectivement les systèmes de Delaunay, Levi-Civita et Hill. Dans le premier système μ, ρ et F, dans le second h, ρ et F, et dans le troisième h, μ et ρ sont des constantes; de sorte que les variables de ces trois systèmes ne sont pas indépendantes, et par suite ne peuvent pas être canoniques, contrairement à l'indication donnée par Andoyer.

Dans l'analyse suivante qui s'inspire directement de l'analyse d'Andoyer, je considère le même mouvement, mais je fais varier la constante ρ au même titre que les éléments elliptiques. Le but sera de généraliser les cinq systèmes considérés (³) par Delaunay, Levi-Civita, Hill, de Sitter, Jekhowsky, et d'en obtenir un nouveau.

On vérifie facilement que l'on a

$$\frac{\partial S}{\partial h} = t - \tau = \frac{l}{n}, \quad \frac{\partial S}{\partial \mu} = \frac{u}{na}, \quad \frac{\partial S}{\partial F} = \varphi, \quad \frac{\partial S}{\partial G} = g, \quad \frac{\partial S}{\partial \Theta} = \theta,$$

(¹) Tisserand, *Traité de Mécanique céleste*, **1**, 1889, p. 124.

(²) Hill, *The astronomical Journal*, **27**, 1913, p. 22; Levi-Civita, *Annali di Matematica*, **20**, 1913, p. 159; Andoyer, *Bull. astron.*, **30**, 1913, p. 425.

(³) De Sitter, *Proceedings Amsterdam*, **32**, 1913, p. 344; Jekhowsky, *Bull. astron.*, **33**, 1916, p. 65.

d'où résultent les six systèmes qui suivent, et qui sont canoniques :

1° μ et ρ étant deux constantes, et F la fonction de G définie dans les relations (1) — $L = na^2$, G, Θ; l, $g_1 = g + \rho/(1+\rho)$, θ — système qui, pour $\rho = 0$, se réduit au système classique de Delaunay;

2° h et ρ étant deux constantes — $U = L$, G, Θ; u, g_1, θ — système qui, pour $\rho = 0$, se réduit au système donné par Levi-Civita;

3° h et μ étant deux constantes, et ρ variable — F, G, Θ; φ, g, θ — système qui devient, après une retouche classique, le système de Hill;

4° a et ρ étant deux constantes — $M = L$, G, Θ; $l_1 = u + e\sin u$, g_1, θ — système qui, pour $\rho = 0$, se réduit au système étudié par de Sitter.

5° Le paramètre $p = a(1-e^2)$ et ρ étant deux constantes — L, G, Θ; l, $g_2 = g_1 + [2(u-l)/(1+\rho)\sqrt{1-e^2_1}]$, θ — système qui, pour $\rho = 0$, se réduit au système donné par Jekhowsky.

6° n et ρ étant deux constantes $N = L$, G, Θ; $\nu = (3u - l)/2$, g_1, θ — système nouveau que nous proposons ici.

Mouvement osculateur. — Nous prenons le mouvement (M) étudié sous l'action d'une force dérivant de la fonction V, et mis ainsi sous six formes canoniques différentes, comme mouvement osculateur du mouvement du point matériel P, de masse unité, soumis à l'action d'une force quelconque. A l'instant t le mouvement du point P est défini par les six variables r, ω, ψ; R, Ω, Ψ. Si l'on fait le changement de variables défini par les relations (1), le point P et sa vitesse coïncident à l'instant t avec la position et la vitesse d'un mobile fictif animé du mouvement (M), où tous les éléments elliptiques sont constants, sauf g qui vérifie la relation : $dg = \rho\, d\varphi$; donc le mouvement ainsi étudié est un mouvement osculateur au sens classique, et les six systèmes sont des systèmes osculateurs du mouvement défini par une fonction de force quelconque.

Dans les six systèmes considérés, sauf dans le système (3), ρ est un paramètre constant; en annulant ce paramètre, on annule μ', et les cinq mouvements elliptiques correspondants sont des mouvements osculateurs classiques.

Le système (4), qui généralise le système de de Sitter, présente sur ce dernier l'avantage suivant : la trajectoire du mouvement étudié par de Sitter a, en commun avec la trajectoire réelle un point et la tangente en ce point, mais, comme le remarque de Sitter, les deux vitesses ne sont pas égales; et le mouvement ainsi défini n'est pas, comme le système (4) proposé ici, osculateur au sens classique.

L'ellipse du mouvement étudié par Hill et dérivant du système (3) a, en commun avec la trajectoire réelle, un seul point, contrairement à l'indication donnée par Hill.

ASTROPHYSIQUE. — *Détermination de la température de la surface du Soleil, par l'étude de l'intensité des raies du vanadium.* Note (*) de M. **Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons appliqué la méthode de détermination d'un modèle d'atmosphère stellaire, exposée dans une précédente Note ([1]), au cas du Soleil et à partir de l'étude de l'intensité des raies d'absorption du vanadium neutre.

L'expression de la largeur équivalente W des raies faibles ou fortes est donnée au centre du disque selon les notations de Claas ([2]), dans le cas d'atomes neutres d'un élément presque entièrement ionisé. Pour les raies fortes, nous avons calculé, au lieu de W, la largeur qu'auraient les raies si le phénomène de saturation n'avait pas lieu : le passage des W, calculés sur l'atlas d'Utrecht, aux W′, se fait sur une courbe de croissance théorique du vanadium déjà construite par Claas ([2]) et n'est pas influencé par le modèle choisi pour construire cette courbe.

Ne connaissant pour le vanadium, ni l'abondance, ni les forces d'oscillateurs absolues f_a, mais seulement les forces d'oscillateurs relatives f_r, la courbe de croissance de Claas construite en fonction des forces d'oscillateurs relatives f_r, nous permet d'écrire la formule définitive de l'expression de W′ en fonction du potentiel d'excitation χ des raies considérées :

$$W'(\chi) = 1{,}12.10^{-15}\, g f_r \lambda^2 \int_0^\infty g(\tau_0)\, \frac{1{,}49}{U}\, \frac{P_e}{K_0}\, \frac{\theta^{\frac{5}{2}}}{5040^{\frac{5}{2}}}\, 10^{(E-\chi)\theta}\, d\tau_0.$$

La seule approximation du calcul consiste à considérer K_0/P_e comme constant. En effet, le coefficient d'absorption continue par unité de pression, dépend peu de la température, et les calculs ultérieurs ne faisant intervenir que des variations de température inférieures à 5 %, K_0/P_e est sensiblement constant et donné par Vitense ([3]). La fonction de partition U est aussi considérée comme constante.

Avec pour variable $x = \theta/\theta_0$, intégrant comme dans le cas de l'équation de l'assombrissement, en remplaçant la fonction sous l'intégrale par une fonction empirique du type $A + Bx + Cx^2$, nous déterminons les coefficients A, B et C en utilisant trois potentiels d'excitation différents : $\chi = 0{,}02$ V, $\chi = 0{,}27$ V, $\chi = 1{,}18$ V. Pour une valeur de θ_0 donnée, pour deux valeurs de x égales à 0,998 et 0,98, l'identification de la fonction sous l'intégrale et de la fonction empirique nous donne a, b, c, coefficients de la fonction source $B = a + b\tau + c\tau^2$.

(*) Séance du 8 avril 1953.

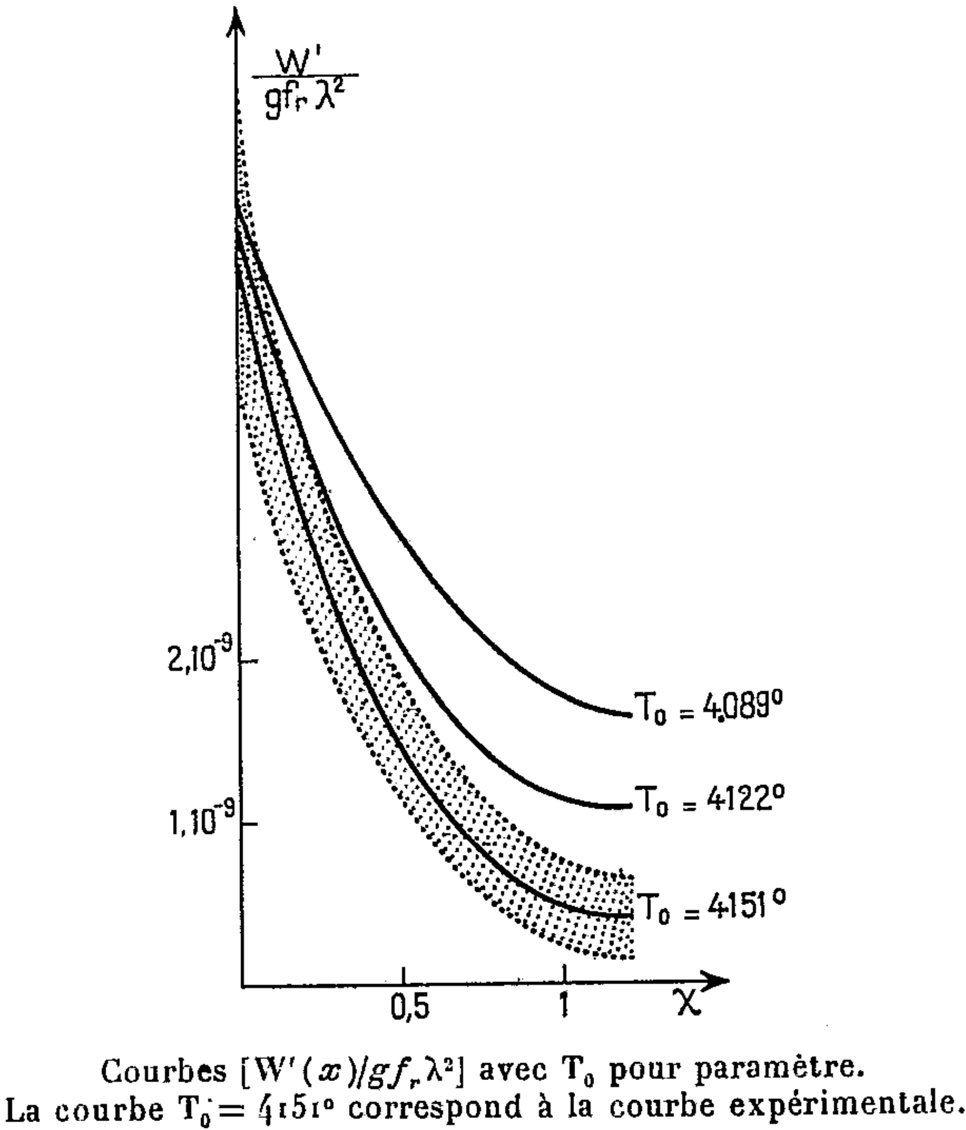
([1]) Pecker et Van Regemorter, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1850. *Contribution I.A.P.*, *A* 111.

([2]) *Rech. Astr. Obs. Utrecht*, 1951.

([3]) *Z. Ap.*, 28, 1951, p. 81.

Les valeurs de θ_0, a, b, c, convenables, sont celles qui vérifient en outre l'identification pour $x = 1$.

Nous avons trouvé ainsi une température de surface du Soleil de 4 151° et le début d'un modèle que l'utilisation de raies plus profondes et d'éléments ionisés va nous permettre de compléter. La température de surface est donnée avec une grande précision et est comprise entre 4 151° ± 30°, l'erreur quadratique moyenne sur les $W'(\chi)$ calculés étant représentée par la zone pointillée sur la figure 1.



Courbes $[W'(x)/gf_r\lambda^2]$ avec T_0 pour paramètre.
La courbe $T_0 = 4151°$ correspond à la courbe expérimentale.

Le tableau des températures montre que cette température de 4 151° est, comme il se doit, inférieure à la température effective (moyenne des températures de l'atmosphère) et à la température d'excitation (moyenne des températures de la photosphère superficielle).

Tableau des températures de l'atmosphère solaire déduites des données expérimentales.

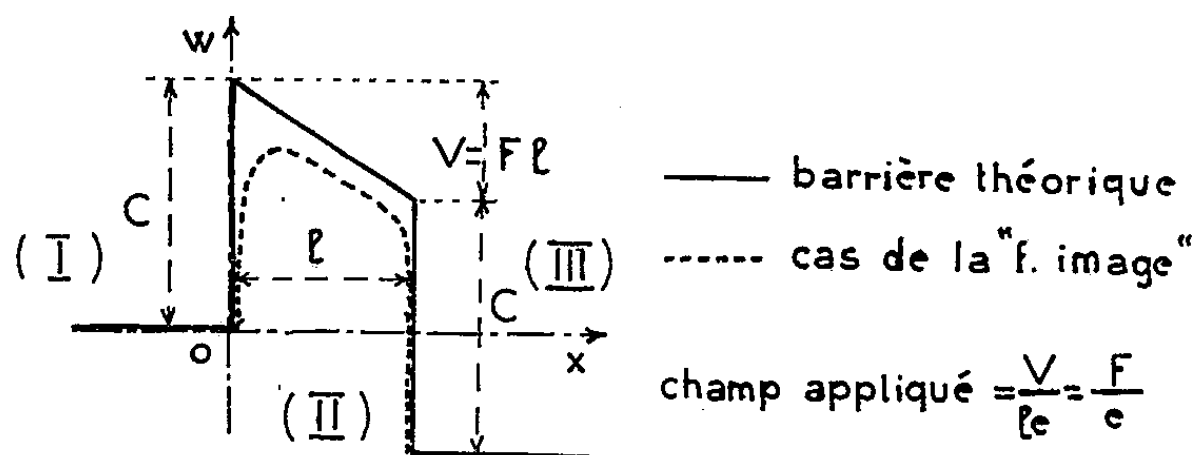
	(°K).			
Température effective	5713 ± 30.........	Abbot	(1922)	
	5770 ± 70.........	Nicolet	(1951)	
Température d'excitation	4150 ± 50........	(Fe I)	Menzel	(1938)
	4900 ± 125........	(Fe I)	Wright	(1944)
	4400 ± 100........	(Ti I)	King	(1938)
	4350 ± 200........	(Ti I)	Menzel	(1938)
	4550 ± 125........	(Ti I)	Wright	(1944)
	4464 ± 117........	(CN)	Hunaerts	(1947)
	4368 ± 193........	(CH)	Hunaerts	(1947)

Température de surface	1° *Assombrissement.*	
	4910 ± 90.........	Barbier (1946)
	4713 ± 90 / 4751 ± 90	Chalonge et Kourganoff (1946) pour λ_{3230} et λ_{4560}
	4530 ± 90.........	Peyturaux (1952)
	2° *Assombrissement des raies de l'hydrogène.*	
	4180 ± 90.........	De Jager (1952)
	3° *Intensité* W (χ) *des raies de* VI.	
	4151 ± 30.........	Van Regemorter (1953)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude de la barrière de potentiel séparant deux électrodes de même métal portées à des potentiels différents.* Note de M. **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur donne les résultats d'une étude relative à la transparence d'une barrière de potentiel intervenant dans l'effet tunnel.

L'étude de l'effet tunnel à travers une barrière de potentiel séparant deux métaux identiques entre lesquels existe une différence de potentiel U est importante dans certains problèmes de conductivité. Certains auteurs ont traité la question pour de faibles valeurs du champ moyen $F = U/l$ (l distance interélectrode) au prix de diverses approximations (1), (2), (3), (4). Pour F grand, la barrière tend vers la forme triangulaire du cas de l'émission froide (5). Holm (6) a étudié le cas d'un champ quelconque par la méthode B. K. V. dont les résultats ne sont pas d'une grande précision.



J'ai repris la question en étendant à ce cas les calculs de Fowler et

(1) J. Frenkel, *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 1604.
(2) J. Frenkel, *Wave Mechanics* (*Elementary Theory*), Dover Publ., 1950, p. 241.
(3) A. Sommerfeld und H. Bethe, *Handbuck der Physik*. 2 Aufl, V 24/2, p. 432.
(4) R. Holm und B. Kirschtein, *Physik Z.*, 36, 1935, p. 882.
(5) *Proc. Roy. Soc.*, A. 119, 1928, p. 173.
(6) *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 569.

Nordheim ([6]). En première approximation, l'effet de la « force image » peut être négligé ce qui conduit à la forme de barrière indiquée en trait plein sur la figure et dont j'ai fait une étude précise. En posant $K^2 = 8m\pi^2 h^{-2}$, la partie spatiale de la fonction d'onde s'écrit dans les milieux extrêmes :

$$\Psi = W^{-\frac{1}{4}}\left(ae^{-ixK\sqrt{W}} + a' e^{ixK\sqrt{W}}\right) \qquad (x < 0),$$
$$\Psi = (W+V)^{-\frac{1}{4}}\left(ce^{-ixK\sqrt{W+V}} + c' e^{ixK\sqrt{W+V}}\right) \qquad (x > l)$$

W étant l'énergie de l'électron et les coefficients a et c étant relatifs à des ondes se propageant de gauche à droite ([7])]. Dans la région (II) la solution fait intervenir des fonctions de Hankel,

$$\Psi = \sqrt{y}\left[b_1 H^1_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}}\right) + b_2 H^2_{\frac{1}{3}}\left(\frac{2}{3}y^{\frac{3}{2}}\right)\right], \qquad \text{où} \quad y = F^{-1}(xF - C + W)\left(K^2F^{\frac{1}{3}}\right).$$

Après raccord de ces solutions, on obtient (les cas a et b correspondant respectivement à $W < C - V$ et $W > C - V$) :

1° Onde incidente venant de (I)($c = 1$, $c' = 0$) :

$$(a) \quad \begin{cases} a = \dfrac{1}{2s}\sqrt{\dfrac{R}{Q}}\left[\left(\dfrac{E}{A} + \dfrac{G}{B}\right)\text{ch}(Q-R) + i\left(\dfrac{G}{A} - \dfrac{E}{B}\right)\text{sh}(Q-R)\right], \\ a' = \dfrac{1}{2s}\sqrt{\dfrac{R}{Q}}\left[\left(\dfrac{E}{A} - \dfrac{G}{B}\right)\text{ch}(Q-R) + i\left(\dfrac{G}{A} + \dfrac{E}{B}\right)\text{sh}(Q-R)\right]; \end{cases}$$

$$(b) \quad \begin{cases} a = \dfrac{e^Q}{2s}\sqrt{\dfrac{S}{Q}}\left\{\left[\dfrac{N}{B}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) - \dfrac{M}{A}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right. \\ \qquad\qquad \left. + i\left[\dfrac{N}{A}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) + \dfrac{M}{B}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right\}, \\ a' = \dfrac{e^Q}{2s}\sqrt{\dfrac{S}{Q}}\left\{\left[-\dfrac{N}{B}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) - \dfrac{M}{A}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right. \\ \qquad\qquad \left. + i\left[\dfrac{N}{A}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) - \dfrac{M}{B}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right\}. \end{cases}$$

2° Onde incidente venant de (III) ($a = 0$, $a' = 1$) :

$$(a) \quad \begin{cases} c = \dfrac{s}{2}\sqrt{\dfrac{Q}{R}}\left[\left(\dfrac{A}{E} - \dfrac{B}{G}\right)\text{ch}(Q-R) + i\left(\dfrac{B}{E} + \dfrac{A}{G}\right)\text{sh}(Q-R)\right], \\ c' = \dfrac{1}{2s}\sqrt{\dfrac{Q}{R}}\left[\left(\dfrac{A}{E} + \dfrac{B}{G}\right)\text{ch}(Q-R) + i\left(\dfrac{B}{E} - \dfrac{A}{G}\right)\text{sh}(Q-R)\right]; \end{cases}$$

$$(b) \quad \begin{cases} c = \dfrac{se^Q}{2}\sqrt{\dfrac{Q}{S}}\left\{\left[\dfrac{A}{M}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) + \dfrac{B}{N}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right. \\ \qquad\qquad \left. + i\left[\dfrac{B}{M}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) - \dfrac{A}{N}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right\}, \\ c' = \dfrac{e^Q}{2s}\sqrt{\dfrac{Q}{S}}\left\{\left[\dfrac{A}{M}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) - \dfrac{B}{N}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right. \\ \qquad\qquad \left. + i\left[\dfrac{B}{M}\cos\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right) + \dfrac{A}{N}\sin\left(S - \dfrac{\pi}{4}\right)\right]\right\}; \end{cases}$$

([7]) L. de Broglie, *Ann. Inst. H. Poincaré*, Paris, 1932-1933, p. 349.

avec

$$Q=\frac{2}{3}\left(\frac{C-W}{F}\right)^{\frac{1}{2}}K\sqrt{F};\quad R=\frac{2}{3}\left(\frac{C-W}{F}-l\right)^{\frac{3}{2}}K\sqrt{F}:\quad S=\frac{2}{3}\left(l-\frac{C-W}{F}\right)^{\frac{3}{2}}K\sqrt{F};\ s=e^{l/K\sqrt{W+V}};$$

$$\frac{1}{A}=W^{\frac{1}{4}}\left(\frac{C-W}{F}\right)^{\frac{1}{2}},\quad \frac{1}{E}=(W+\nu)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{C-W}{F}-l\right)^{\frac{1}{2}},\quad \frac{1}{M}=(W+V)^{\frac{1}{4}}\left(l-\frac{C-W}{F}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$\frac{1}{B}=W^{-\frac{1}{4}}\left(\frac{C-W}{F}\right)\sqrt{F},\quad \frac{1}{G}=(W+\nu)^{-\frac{1}{4}}\left(\frac{C-W}{F}-l\right)\sqrt{F},\quad \frac{1}{N}=(W+V)^{-\frac{1}{4}}\left(l-\frac{C-W}{F}\right)\sqrt{F}.$$

Mes résultats supposent que les R et S sont assez grands (condition pratiquement peu restrictive) pour permettre les développements asymptotiques des fonctions de Hankel. Le coefficient de transmission (indépendant du sens de propagation) vaut

$$(a)\quad D(W)=\frac{1}{|a|^2}=4\frac{Q}{R}\left[\left(\frac{E}{A}+\frac{G}{B}\right)^2 \mathrm{ch}^2(Q-R)+\left(\frac{G}{A}-\frac{E}{B}\right)^2 \mathrm{sh}^2(Q-R)\right]^{-1},$$

$$(b)\quad =\frac{Q}{S}\,\frac{A^2B^2}{A^2+B^2}\,4e^{-2Q}\left[N^2\cos^2\left(S-\frac{\pi}{4}\right)+M^2\sin^2\left(S-\frac{\pi}{4}\right)\right]^{-1}.$$

Ces relations donnent bien à la limite les résultats connus relatifs à une barrière rectangulaire ([7]) ou triangulaire ([5]).

P. S. — F. C. Auluck ([8]) a donné pour un cas semblable, une solution qui se prête moins bien au calcul numérique que la mienne.

OPTIQUE. — *Sur une méthode de battements et sur une méthode de détection permettant de déceler des objets de taille inférieure à la limite normale du pouvoir de résolution.* Note de MM. **André Blanc-Lapierre**, **Marcel Perrot** et **Georges Peri**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Introduction. — Raisonnons, pour simplifier, dans le cas de la diffraction à l'infini (approximation paraxiale). La correspondance entre un objet incohérent et son image à travers une pupille de diffraction $\mathcal{L}_0$ ([1]), ([2]) s'exprime aisément en utilisant un filtre linéaire ([3]). Décomposons l'objet $\sigma(\alpha,\ \beta)$ en ondes $e^{2\pi i(\xi\alpha+\eta\beta)}$ [mêmes notations que dans ([2])]. Il existe, dans $\xi\times\eta$, un domaine $\mathcal{L}'$ borné entourant l'origine tel que les ondes Θ_1, [point $(\xi,\ \eta)$ extérieur à $\mathcal{L}'$] ne sont pas transmises et que les ondes Θ_2 [point $(\xi,\ \eta)$ intérieur à $\mathcal{L}'$] sont transmises d'ailleurs avec distorsion.

([8]) *Phil. Mag.*, 7, 38, 1947, p. 289.

([1]) Duffieux, *Voir* les travaux de Duffieux et de ses collaborateurs et *L'intégrale de Fourier et ses applications à l'optique*, Rennes, 1946.

([2]) A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 539.

([3]) *Voir* A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson, Paris, 1953.

On peut corriger cette distorsion ([2]), ([4]). Nous indiquons ici quelques artifices permettant, dans certains cas, de remédier partiellement au fait que les ondes Θ_1, sont éliminées; nous décrivons deux expériences de principe, effectuées à grande échelle, qui confirment le bien fondé des idées de départ.

2. Principe des méthodes. — On ne voit pas un objet ne contenant que des ondes Θ_1. Pour déceler son existence, il faut faire apparaître un système d'ondes Θ_2 lié à sa structure. On peut y parvenir :

a. par un *changement de fréquence* ([5]) : en superposant à l'objet σ un autre objet de transparence périodique $T(\alpha, \beta)$. Cela revient à prendre un nouvel objet σT qui peut contenir des ondes Θ_2 ;

b. par *détection* (transformation non linéaire). Par exemple, en général σ_2 possède des composantes Θ_2.

3. Mise en œuvre expérimentale. — *a. Utilisation d'un changement de fréquence.* — L'*objet* était la surface d'un film F_1, sur lequel étaient photographiées des franges d'interférences (fréquence spatiale ξ_1), l'*oscillateur local* était un film analogue F_2 [franges parallèles aux premières, fréquence spatiale $\xi_0 \neq \xi_1$]. Si le système optique est fortement diaphragmé, on ne voit ni F_1 ni F_2; on décèlera la superposition de F_1 et F_2 si la fréquence $|\xi_1 - \xi_0|$ est assez faible. La figure 1 montre, pour un *diaphragme ouvert*, l'image des franges de F_1 (plage 1), l'image des franges de F_2 (plage 2), celle de la superposition de $F_1 + F_2$ (plage 3). La figure 2 correspond à un *diaphragme très peu ouvert.* Seul le battement $|\xi_0 - \xi_1|$ est visible (plage 3).

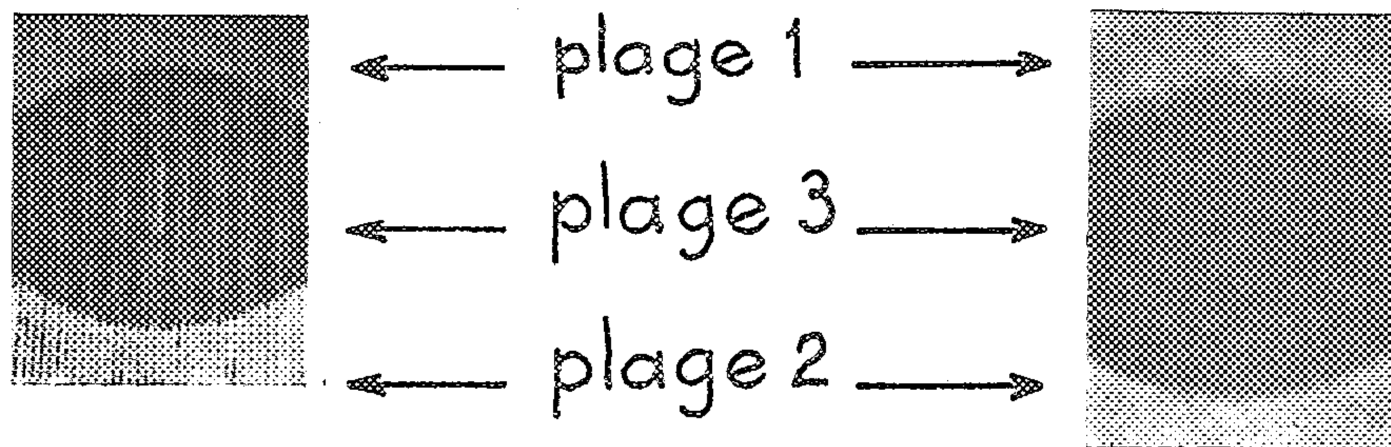


Fig. 1. Fig. 2.

b. Utilisation d'une détection. — Soit T la transparence de l'objet éclairé par un fond incohérent. Pour un éclairage par transmission (*fig.* 3) le « signal d'entrée » sera T. Si l'on éclaire par réflexion (*fig.* 4), le signal sera T^2 ; l'expérience est délicate ; il faut se protéger contre la lumière réfléchie directement par l'objet. L'objet était un film dont la transparence T (rapportée à un

---

([4]) A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et P. Dumontet, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1342.

([5]) Les auteurs ont pensé à ce procédé à la suite d'une remarque faite par le Docteur Mac Kay au cours de la discussion d'un rapport de A. Blanc-Lapierre au *Symposium on Applications of Information theory* (Londres, septembre 1952).

système xOy) était égale à

$$T(x, y) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} \cos 2\pi\xi x + \text{const.}, \qquad \sigma\xi \# 6.$$

L'éclairage était respectivement conforme aux figures 3 et 4 dans les régions I

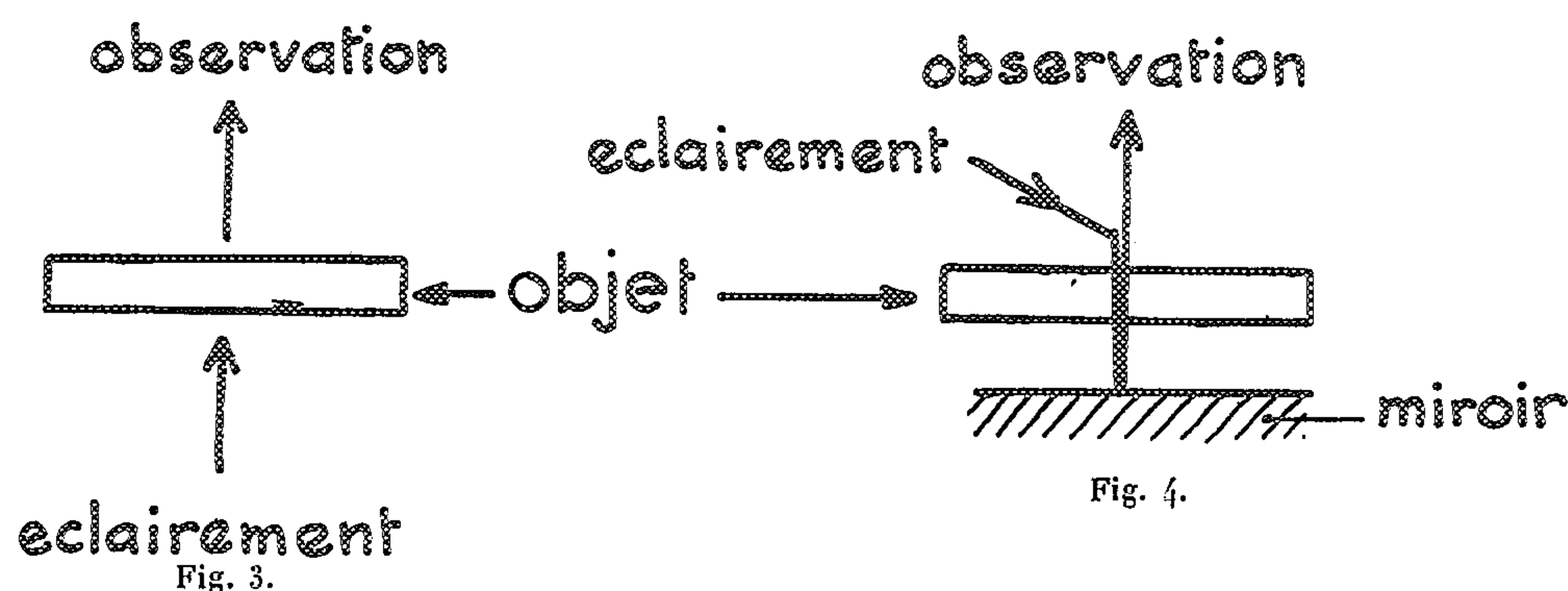


Fig. 3. Fig. 4.

et II. La figure 5 correspond à un *diaphragme ouvert*. II est plus contrasté que I. La figure 6 correspond à un *diaphragme très peu ouvert*. On ne voit rien

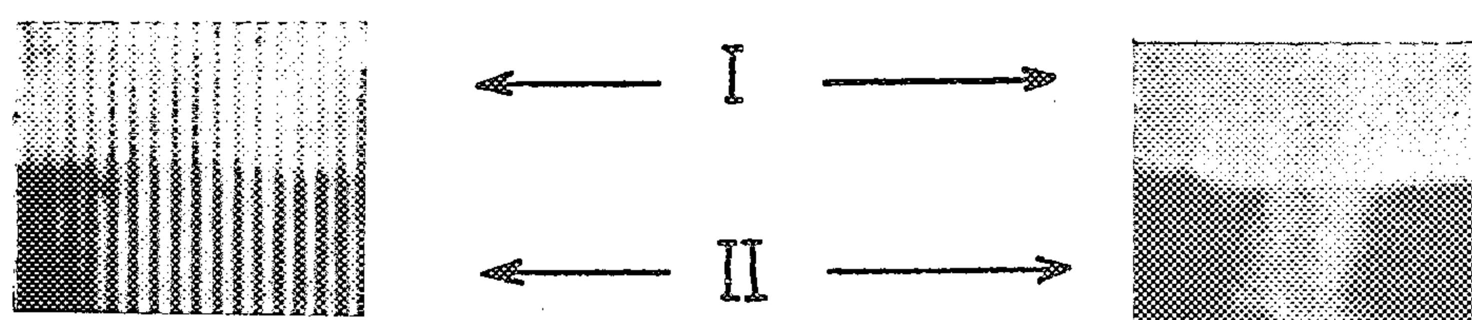


Fig. 5. Fig. 6.

dans I, la région II révèle la présence de l'objet et fait pressentir le facteur de modulation $e^{-x^2/2\sigma^2}$.

SPECTROSCOPIE. — *Énergie potentielle de la molécule triatomique* C_3 *et origine du groupe* 4050 Å *des noyaux cométaires*. Note de M. **René Goupil**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que le spectre des noyaux cométaires contient un certain nombre de raies non encore identifiées. Les plus importantes constituent un ensemble caractéristique connu sous le nom de Groupe « 4050 Å ».

De nombreuses tentatives ont déjà été faites pour identifier ce groupe et trouver la molécule responsable de son émission. Les premiers travaux furent faits par Baldet (1926) qui suggéra l'identité de ce groupe avec la bande $^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi(1, 1)$ de CH. Dufay soumit cette hypothèse à un examen plus approfondi, mais plus tard Swings (1943) et Herzberg (1942) attribuèrent l'émission

au radical CH_2. Ce dernier réussit à reproduire ce groupe au laboratoire en excitant par une décharge électrique un courant gazeux de méthane. R. Herman (1948) observa également ce groupe au laboratoire dans un gaz rare contenant de l'hydrogène et traversé par une décharge électrique entre électrodes de carbone. Cette fois, son intensité était élevée.

Cette méthode fut récemment utilisée par Douglas (1951) pour analyser la structure de rotation de la bande 4050 Å. Une analyse semblable, effectuée par Étienne, Le Goff et Rosen permit de constater que la structure de rotation restait la même quand l'hydrogène était remplacé par du deutérium.

Ce résultat semble indiquer que la molécule responsable de l'émission ne contient pas d'hydrogène. Douglas discuta, entre autres, la possibilité d'attribuer cette émission à la molécule C_3. Celle-ci donne pour les constantes de vibration ν_1 et ν_3 les valeurs 600 K et 1300 K.

On ne connait pas les spectres de vibration et de rotation de C_3. C'est pourquoi j'ai fait une étude des surfaces de potentiel de la molécule C_3, supposée linéaire. Le calcul a été fait pour le niveau électronique fondamental et les premiers niveaux excités; pour chacune des surfaces, j'ai calculé les fréquences de vibrations normales ν_1 et ν_3.

Énergie potentielle et cinétique d'une molécule linéaire XYZ. — Pour évaluer l'énergie potentielle de la molécule triatomique XYZ, j'utilise la formule donnée par Hirschfelder (1941)

$$W = \rho(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) - (1 - \rho)[\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2 - \omega_1\omega_2 - \omega_2\omega_3 - \omega_1\omega_3]^{\frac{1}{2}}.$$

ρ représente la fraction d'énergie coulombienne entrant dans l'énergie totale; avec Hirschfelder j'admettrai $\rho = 0,14$.

ω_1, ω_2, ω_3 sont les énergies potentielles des molécules diatomiques XY, YZ, XZ correspondant aux distances internucléaires r_1, r_2 et $r_3 = r_1 + r_2$; elles sont fournies par la formule de Morse.

L'énergie cinétique de XYZ peut être exprimée en fonction de $\dot{r}_1$ et $\dot{r}_2$. Soit m_1, m_2, m_3 les masses des atomes XYZ. Si G est le centre de gravité de cette molécule, et GX, GY, GZ les distances aux noyaux, l'expression

$$T = m_1\left(\frac{d\,GX}{dt}\right)^2 + m_2\left(\frac{d\,GY}{dt}\right)^2 + m_3\left(\frac{d\,GZ}{dt}\right)^2,$$

de l'énergie cinétique se réduit à :

$$T = \frac{1}{2M}[m_1(m_2 + m_3)\dot{r}_1^2 + 2m_1m_3\dot{r}_1\dot{r}_2 + (m_1 + m_2)m_3\dot{r}_2^2], \qquad \text{avec} \quad M = m_1 + m_2 + m_3.$$

La connaissance de W et T permet alors le calcul bien connu des fréquences à l'aide des équations de Lagrange.

Énergie de C_3. — Considérons l'état fondamental $C_2(X\,^3\Pi_g)$; prenons pour énergie de dissociation 5 eV; la courbe de Morse aura pour désignation X. Si les trois atomes de carbone de C_3 ont des énergies mutuelles se référant à la courbe X, nous obtenons une énergie potentielle que je désignerai par (XXX).

Considérons l'état C_2 ($A\Pi^3$) et prenons pour énergie de dissociation 2,59 eV; appelons (A) la courbe de Morse relative à cet état; l'énergie potentielle de C_3 aura pour désignation (AAA).

Mais entre ces deux cas extrêmes nous pouvons imaginer pour C_3 un certain nombre d'autres états. Nous pouvons admettre par exemple (c'est une hypothèse) que les énergies correspondant à r_1 et r_2 se réfèrent à la courbe de Morse X et que celle correspondant à r_3 à la courbe de Morse A. Nous avons dans ce cas l'énergie (XXA).

Nous donnons dans le tableau les valeurs en K (unités Kayser) des énergies des différents minima, les fréquences de vibration normales ν_1, ν_3 relatives à ces surfaces, et dans le cas (XXX) l'énergie d'activation de la réaction $C_2 + C \rightarrow C_3$.

États.	Énergie du minimum en K.	ν_c K.	λ_c A.	ν_1 K.	ν_3 K.	Énergie d'activation en K.
AAX..........	—21100	24690	4050 ± 5	920	1600	
AAA..........	—23550	22240	4496 ± 5			
AXA..........	—38410	7380	13550 ± 15			
XXX..........	—43720	2070	48300 ± 50	1000	1730	2500
XXA..........	—45790	0		760	1320	

Conclusion. — En résumé, le calcul ci-dessus montre que les fréquences de vibrations normales $\nu_1 = 760$ et $\nu_3 = 1320$ du niveau électronique le plus bas sont assez voisines des fréquences $\nu_1 = 600$ et $\nu_3 = 1300$ trouvées par l'analyse rotationnelle. La coïncidence la plus remarquable concerne la transition électronique (AAX) — (XXA) : elle fournit une longueur d'onde voisine de 4050 A observée dans les spectres cométaires.

On ne peut attacher trop d'importance à cette coïncidence numérique. On sait, en effet, que le calcul approché ci-dessus implique que : *a.* l'énergie du système à trois atomes de C peut être assimilée à celle d'un système à trois électrons; *b.* la fraction d'énergie coulombienne ρ est la même pour tous les états électroniques considérés ici; *c.* pour $r_1 = r_2 = \infty$, les surfaces de potentiel des molécules (AAX) et (XXA) tendent sans se couper, vers un même plan asymptotique.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude de quelques mélanges de phosphates et de carbonates de calcium, naturels ou artificiels, au moyen de leurs spectres d'absorption infrarouges.* Note de Mlle **Thérèse Pobeguin** et M. **Jean Lecomte**, présentée par M. Jean Cabannes.

Entre 6 et 15 μ (650-1650 cm^{-1}), les spectres d'absorption infrarouges permettent de déceler une proportion de calcite d'environ 1 % dans le phosphate de calcium, et de déterminer approximativement la composition, en phosphate et en différentes variétés de carbonates, de mélanges naturels (poudre d'os, tégument de crustacés, etc.).

Dans un précédent travail ([1]), nous avions montré, au moyen de leurs bandes d'absorption infrarouges et en utilisant la méthode des poudres, la possibilité :

1° de distinguer entre eux les différents carbonates de calcium, purs ou en mélange;

2° d'identifier les calcaires fabriqués par les êtres vivants, animaux ou végétaux.

Les carbonates de calcium provenant d'animaux, en particulier, contiennent fréquemment des phosphates de calcium. Parfois, et c'est le cas dans la partie minérale de l'os, le phosphate prédomine. La question se pose de savoir sous quelle forme se trouve le carbonate de calcium.

Les diagrammes de rayons X (Debye-Scherrer) ne laissent pas voir les raies de la calcite, ce qui avait fait penser qu'il s'agissait de carbonate amorphe ([2]); des auteurs ont affirmé ([3]) que, dans le cas de mélanges de calcite et de phosphate tricalcique α, les raies de la calcite ne commençaient à apparaître, sur le diagramme, que pour une proportion de 10 à 15 %.

Pour essayer de résoudre ce problème, nous avons utilisé, comme précédemment ([1]), les bandes d'absorption comprises entre 6 à 15 μ (650 à 1 650 cm^{-1}).

Pour la calcite, la bande la plus importante, située vers 876 cm^{-1}, nous servira de repère; celle de 714 cm^{-1} environ peut disparaître dans le cas de carbonates de calcium impurs; néanmoins, lorsqu'elle existe, elle est bien caractéristique.

Tous les carbonates de calcium montrent une bande très large et très forte, qui s'étend de 1380 à 1 500 cm^{-1}. Le carbonate de calcium amorphe présente, de plus, une bande bien marquée vers 1075-1078 cm^{-1} et la grande bande de la calcite est remplacée par une bande plus faible vers 864 cm^{-1}.

Quant au phosphate tricalcique α, il se caractérise surtout par une large bande complexe dans la région de 1030-1100 cm^{-1}, avec des composantes à 1032 (maximum), 1062 et 1094 cm^{-1}; il ne présente, par contre, qu'un faible épaulement au delà de 1350 cm^{-1} et montre, comme le calcaire colloïdal, une bande d'intensité moyenne vers 868 cm^{-1}.

Dans le cas d'un mélange contenant de 3 à 5 % de calcite dans du phosphate tricalcique α, nous avons pu constater que la large bande des phosphates ne change pas, mais que celle de 868 passe à 876 cm^{-1}, position

---

([1]) M[lles] J. Louisfert et Th. Pobeguin, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 287.

([2]) M. J. Dallemagne, *Thèse*, Liége, 1943.

([3]) Ch. Legrand, J. Barraud et P. Cartier, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2614.

correspondant au maximum principal de la calcite, en même temps que se marque, au delà de 1380 cm^{-1}, la bande des carbonates. Entre 5 et 10 % de calcite, la bande de 714 cm^{-1} apparaît. Il semble possible de détecter des traces de calcite de l'ordre de 1 % dans le phosphate et probablement, par l'apparition de la bande de 1380-1500 cm^{-1}, de mettre en évidence une carbonatation bien plus faible encore du phosphate, par la simple action du gaz carbonique de l'air. Ce test apparaît des plus sensibles, mais il est pratiquement impossible à utiliser du point de vue quantitatif, si l'on ne peut pas s'affranchir des nombreuses bandes de la vapeur d'eau qui encombrent la même région.

Dans le cas inverse d'un mélange contenant 5 % de phosphate tricalcique dans de la calcite, au spectre caractéristique de cette dernière substance s'ajoute la bande des phosphates de 1030-1100 cm^{-1}, très bien résolue en ses composantes (la calcite agit comme diluant et permet d'obtenir une couche de phosphate beaucoup mieux adaptée).

Le spectre de la poudre d'os frais (souvent défectueux car il est difficile d'obtenir une couche pulvérulente assez homogène), montre la bande des phosphates (1030-1100 cm^{-1}), celle des carbonates (1380-1500 cm^{-1}), peu marquée d'ailleurs, et une bande large vers 868 cm^{-1}. Pas de maximum à 714, ni à 876 cm^{-1}. Il semble donc bien que le carbonate de l'os se trouve, en majeure partie tout au moins, sous forme colloïdale. On le vérifie en ajoutant à la poudre d'os environ 5 % de calcite, ce qui a pour effet de déplacer légèrement la bande de 868 cm^{-1} et de faire apparaître celle de 714 cm^{-1}.

Un autre exemple s'est révélé intéressant : le tégument des Crustacés est fortement minéralisé; à chaque mue, la nouvelle carapace s'imprègne de calcaire et celui-ci contient une notable proportion de phosphate de calcium, variable d'ailleurs suivant les espèces et même suivant les endroits de la carapace. Le spectre d'une poudre prélevée à l'extrémité d'une pince de *Xantho floridus* révèle les faits suivants : à 876 cm^{-1}, on note la bande de la calcite; vers 1032-1100 cm^{-1}, la large bande des phosphates, peu profonde, sur laquelle se marque nettement un autre maximum vers 1078-1080 cm^{-1}, caractéristique du calcaire amorphe; au delà de 1350 cm^{-1}, se situe la profonde bande des carbonates. Artificiellement, en mélangeant du phosphate tricalcique α, de la calcite et du calcaire amorphe, il a été possible de reproduire l'enregistrement obtenu : il semble que l'on puisse dire que la pince de Crabe contenait environ 5 à 10 % de phosphate, 10 à 15 % de calcite et 70 à 80 % de calcaire amorphe. Ces résultats correspondent assez bien aux analyses chimiques effectuées par ailleurs, et pourraient certainement être améliorés par l'étude de mélanges étalonnés. L'utilisation, que nous espérons prochaine, d'un microscope à miroirs, en liaison avec le spectrographe infrarouge, per-

mettra de réduire considérablement les quantités de substances et d'opérer avec une petite fraction de milligramme.

La même méthode d'analyse peut s'appliquer aux précipitations d'origine végétale; nous avons déjà obtenu quelques résultats.

En résumé, les spectres d'absorption infrarouges permettent de doser approximativement le phosphate de calcium dans des carbonates de calcium, et vice versa, même s'il reste des traces de matières organiques. *Ils permettent également de mettre en évidence la présence simultanée du carbonate colloïdal et d'un carbonate cristallisé.*

RAYONS X. — *Spectres* L *d'émission et d'absorption de l'europium* (63) *et du terbium* (65). Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans deux précédentes Notes (1) j'ai donné les principaux résultats obtenus pour l'holmium, le gadolinium et le thulium au cours d'une étude des spectres L de diverses terres rares. On trouvera ci-dessous les résultats obtenus pour l'europium et le terbium dans les mêmes conditions d'expérience.

Des mesures sur les spectres L d'absorption et d'émission de l'europium et du terbium ont été faites par Y. Nishina (absorption), Moseley, Siegbahn et Friman, Hjalmar, Coster (émission). Les valeurs qu'ils ont données et qui figurent dans les tableaux I et II remontaient à 1922. J'ai révisé et complété ces valeurs dans des conditions expérimentales similaires pour les spectres d'émission et d'absorption afin de calculer les valeurs des niveaux d'énergie à partir de nombres obtenus d'une manière analogue.

J'ai utilisé les oxydes (Eu_2O_3 et Tb_2O_3). Les spectres d'absorption ont été pris en utilisant comme systèmes réflecteurs les plans (100) et ($\bar{2}01$) du mica en premier ordre et des temps de pose de 2 à 4 h à 5 mA sous 25 kV. Les spectres d'émission ont été pris en premier et en deuxième ordres en utilisant les reflexions $\bar{2}01$ et $\bar{4}02$. Les temps de pose ont varié entre 2 et 14 h à 5 mA sous 30 — 40 kV suivant l'ordre et l'intensité propre de l'émission à observer.

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux I et II. Les longueurs d'onde des discontinuités, raies blanches et raies d'émission sont à $\pm$ 0,02 uX, celles des structures d'absorption à $\pm$ 0,3 uX près. Dans le tableau II ne figurent que les raies de dipoles et de quadripoles de l'europium et du terbium. J'ai pu mesurer plusieurs raies faibles et voir en deuxième ordre une structure fine des émissions complexes. Ces résultats seront rapportés dans des publications ultérieures.

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1014 et 1244.

TABLEAU I.

		Europium.						*Terbium.*					
		Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (**) (eV).	Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	$\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$.	Δ (**) (eV).
L_I	Discontinuité.....	1533,3	1534,8$_6$	593,7$_1$	24,366	–	–	1418,1	1419,3$_8$	642,0$_1$	25,338	–	–
	Minimum........	–	1533,3$_8$	594,2$_8$	–	0,5$_7$	7,$_7$	–	1417,6$_7$	642,7$_9$	–	0,7$_8$	10,$_5$
	Maximum........	–	1529,$_6$	595,$_7$	–	2,$_0$	27,$_1$	–	1413,$_6$	644,$_6$	–	2,$_6$	35,$_2$
	Minimum........	–	1525,$_8$	597,$_2$	–	3,$_5$	47,$_5$	–	1410,$_5$	646,$_0$	–	4,$_0$	54,$_3$
	Maximum........	–	1520,$_1$	599,$_4$	–	5,$_7$	77,$_3$	–	1405,$_1$	648,$_5$	–	6,$_5$	88,$_2$
	Minimum........	–	1513,$_6$	602,$_0$	–	8,$_3$	112,$_6$	–	1399,$_3$	651,$_2$	–	9,$_2$	124,$_8$
L_{II}	Discontinuité.....	1622,8	1623,7$_1$	561,2$_2$	23,691	–	–	1498,$_1$	1499,1$_6$	607,8$_5$	24,655	–	–
	Raie blanche.....	–	1623,0$_3$	561,4$_6$	–	0,2$_4$	3,$_2$	–	1498,2$_0$	608,2$_4$	–	0,3$_9$	5,$_2$
	Maximum........	–	1619,$_3$	562,$_7$	–	1,$_5$	20,$_3$	–	1494,$_7$	609,$_6$	–	1,$_8$	24,$_4$
	Minimum........	–	1615,$_3$	564,$_1$	–	2,$_9$	39,$_3$	–	1491,$_2$	611,$_0$	–	3,$_2$	43,$_4$
	Maximum........	–	1611,$_0$	565,$_6$	–	4,$_4$	59,$_7$	–	1487,$_1$	612,$_7$	–	4,$_9$	66,$_5$
	Minimum........	–	1606,$_5$	567,$_2$	–	6,$_0$	81,$_4$	–	1483,$_6$	614,$_2$	–	6,$_4$	86,$_8$
L_{III}	Discontinuité.....	1771,7	1772,3$_8$	514,1$_5$	22,675	–	–	1645,$_3$	1646,3$_3$	553,5$_1$	23,527	–	–
	Raie blanche.....	–	1771,5$_8$	514,3$_8$	–	0,2$_3$	3,1	–	1645,2$_1$	553,8$_9$	–	0,3$_8$	5,$_1$
	Maximum........	–	1767,$_5$	515,$_5$	–	1,$_4$	19,$_0$	–	1641,$_2$	555,$_2$	–	1,$_7$	23,$_0$
	Minimum........	–	1762,$_9$	516,$_9$	–	2,$_8$	38,$_0$	–	1637,$_4$	556,$_5$	–	3,$_0$	40,$_7$
	Maximum........	–	1758,$_1$	518,$_3$	–	4,$_2$	57,$_0$	–	1633,$_2$	557,$_9$	–	4,$_4$	59,$_7$
	Minimum........	–	1752,$_9$	519,$_8$	–	5,$_7$	77,$_3$	–	1627,$_7$	559,$_8$	–	6,$_3$	85,$_5$
	Maximum........	–	–	–	–	–	–	–	1623,$_0$	561,$_4$	–	7,$_9$	107,$_2$
	Minimum........	–	–	–	–	–	–	–	1618,$_0$	563,$_2$	–	9,$_7$	131,$_6$

(*) Ces valeurs ont été tirées des Tables de constantes de M[lle] Y. Cauchois-H. Hulubei.

(**) Facteur de conversion : Pour $1\left(\frac{\nu}{R}\right) = 13,575$ eV.

TABLEAU II.

		Europium.				*Terbium.*			
Transition.	Raie.	Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	Mesures (*) antérieures.	λ (u. X.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
L_I M_{II}	β_4	1922,1	**1921,4$_8$**	474,2$_5$	21,777	1781,4	**1782,6$_6$**	511,1$_8$	22,609
M_{III}	β_3	1882,7	**1882,7$_5$**	484,0$_0$	22,002	1742,5	**1743,6$_5$**	522,6$_2$	22,861
M_{IV}	β_{10}	1796	**1795,5$_6$**	507,5$_1$	22,528	1664,0	**1663,8$_4$**	547,6$_9$	23,403
N_{II}	γ_2	1593,9	**1592,7$_9$**	572,1$_2$	23,919	1472,3	**1473,3$_4$**	618,5$_0$	24,870
N_{III}	γ_3	1587,7	**1586,9$_9$**	574,2$_1$	23,963	1468,3	**1468,7$_7$**	620,4$_3$	24,909
$O_{II,III}$	$\gamma_4\gamma'_4$	1540,7	Cu Kα_2	591,2$_7$	24,316	1423,9	**1424,6$_0$**	639,6$_6$	25,291
L_{II} M_I	η	–	**2127,1$_4$**	428,4$_0$	20,697	–	**1968,8$_6$**	462,8$_4$	21,514
M_{IV}	β_1	1916,3	**1916,2$_7$**	475,5$_4$	21,807	1772,7	**1773,7$_6$**	513,7$_5$	22,666
N_I	γ_5	1705	**1704,9$_7$**	534,4$_7$	23,119	1574,2	**1575,4$_1$**	578,4$_3$	24,050
N_{IV}	γ_1	1654,3	**1654,0$_5$**	550,9$_3$	23,472	1526,6	**1527,0$_0$**	596,7$_7$	24,429
O_{IV}	γ_6	–	**1624,7$_7$**	560,8$_6$	23,682	–	**1500,3$_7$**	607,3$_6$	24,645
L_{III} M_I	l	2390,3	**2389,8$_3$**	381,3$_1$	19,528	2229	**2230,5$_5$**	408,5$_4$	20,212
M_{IV}	α_2	2127,3	**2127,1$_4$**	428,4$_0$	20,697	1982,3	**1983,4$_2$**	459,4$_4$	21,435
M_V	α_1	2116,3	**2116,5$_1$**	430,5$_5$	20,749	1971,5	**1972,4$_0$**	462,0$_1$	21,495
N_I	β_6	1870,5	**1869,7$_5$**	487,3$_7$	22,076	1737,5	**1738,6$_2$**	524,1$_3$	22,894
N_V	β_2	1808,2	**1808,0$_3$**	504,0$_1$	22,450	1679	**1679,4$_8$**	542,5$_9$	23,294
$O_{IV,V}$	β_5	–	**1773,5$_2$**	513,8$_1$	22,667	–	**1647,6$_5$**	553,0$_7$	23,518

(*) Ces valeurs ont été tirées des Tables de constantes de Mlle Y. Cauchois-H. Hulubei.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Résultats expérimentaux de l'étude de la diffusion de la lumière par des cristaux de chlorure de sodium synthétiques et naturels.* Note de Mlle **Lucienne Taurel** et M. **Georges Champier**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'utilisation d'une cellule à multiplicateurs d'électrons (type Lallemand) nous a permis l'étude de la diffusion en lumière polarisée par plusieurs échantillons de chlorure de sodium.

Nous avons taillé divers parallélépipèdes de chlorure de sodium; les trois directions de leurs arètes OX_1 OY_1 et OZ sont les suivantes : OZ est parallèle à l'un des axes quaternaires, OX_1 et OY_1 sont dans un plan perpendiculaire à OZ et font avec les deux autres axes quaternaires OX et OY, un angle α. Les différentes coupes réalisées correspondent à $\alpha = 0$, 22,5 et 45°.

La lumière incidente est constituée par le rayonnement total de l'arc au mercure.

Dans les tableaux ci-après, le champ électrique de l'onde incidente est noté I lorsqu'il est perpendiculaire au plan de diffusion, *i* lorsqu'il est dans ce plan. La même notation est utilisée pour le champ électrique de l'onde diffusée.

Nos mesures, effectuées à la température ordinaire, concernent les trois cas d'observations suivants :

1° rayon incident suivant OX_1, rayon diffusé suivant OY_1 ;

2° rayon incident suivant OX_1, rayon diffusé suivant OZ ;

3° rayon incident suivant OZ, rayon diffusé suivant OX_1.

Nous avons vérifié l'équivalence des axes OX_1, et OY_1, et pour $\alpha = 0°$ celle des trois axes OX, OY, OZ.

a. DIFFUSION PAR LES CRISTAUX SYNTHÉTIQUES (obtenus par fusion). — *Première série de mesures.* — Les résultats expérimentaux obtenus sur les cristaux examinés antérieurement ([1]) par voie photographique sont indiqués tableau I.

TABLEAU I. — *Résultats de la première série de mesures.*

	Premier cas				Deuxième cas				Troisième cas			
Champ électrique incident ...	I.		*i.*		I.		*i.*		I.		*i.*	
Champ électrique diffusé.....	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*
Échantillon $a = 0°$	100	–	–	–	100	–	–	–	100	–	–	–
Échantillon $b = 45°$	295	–	–	50	220	13	–	–	220	–	13	–

Les résultats sont en bon accord avec nos anciennes mesures.

Deuxième série de mesures. — Afin de vérifier les résultats précédents, trois nouveaux blocs synthétiques désignés par A, B et C ont été étudiés. Ceux-ci proviennent d'un même monocristal. A partir d'un même bloc, nous avons réalisé les coupes $\alpha = 0$, 22,5 et 45° afin d'étudier l'influence de l'orientation.

Les résultats obtenus sont consignés au tableau II.

TABLEAU II. — *Résultats de la deuxième série de mesures.*

	Premier cas.				Deuxième cas.				Troisième cas.			
Champ électrique incident...	I.		*i.*		I.		*i.*		I.		*i.*	
Champ électrique diffusé....	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i.*	I.	*i*
Échantillon A, $\alpha = 0°$....	300	6	–	–	300	6	–	–	300	6	–	–
» B, $\alpha = 0°$....	348	–	–	–	348	–	–	–	348	–	–	–
» C, $\alpha = 0°$....	295	–	–	–	295	–	–	–	295	–	–	–
» B, $\alpha = 22°,5$..	310	–	–	9	338	9	–	–	338	–	7	–
» C, $\alpha = 22°,5$..	330	–	–	10	360	7	–	–	360	–	6	–
» A, $\alpha = 45°$....	388	–	–	–	360	–	–	–	360	–	–	–
» B, $\alpha = 45°$....	350	–	–	12	310	–	–	–	310	–	–	–
» C, $\alpha = 45°$....	420	5	–	22	310	12	–	–	310	–	9	–

Les résultats indiqués sur une même ligne sont connus avec une erreur relative de 5 % pour les cristaux A, $\alpha = 0°$; B, $\alpha = 22°,5$ et C, $\alpha = 45°$. Cette erreur est un peu plus forte dans les autres cas.

([1]) M[lle] L. TAUREL, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2443.

Ces résultats montrent que :

1° Les échantillons primitifs *a*, *b*, provenaient vraisemblablement de cristaux différents ;

2° Les résultats ne sont pas identiques pour des échantillons provenant d'un même monocristal.

b. DIFFUSION PAR DES CRISTAUX NATURELS (originaires de Varangéville). — Nous avons taillé différents cristaux à 0°. Les résultats obtenus sont consignés au tableau III.

TABLEAU III. — *Résultats de l'étude de la diffusion par des cristaux naturels.*

Champ électrique incident.......	I.		*i.*	
Champ électrique diffusé.........	I.	*i.*	I.	*i.*
Échantillon 1.................	195	–	–	5
» 2.................	158	–	–	–
» 3.................	380	–	–	10
» 4.................	330	–	–	7

On constate que la diffusion dépend de l'échantillon et que la composante (I, I) est du même ordre de grandeur que pour les cristaux synthétiques A, B, C. La composante (*i*, *i*) est exaltée.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Observation dans les émulsions photographiques de « Jets » de grande et de faible ouverture*. Note (*) de MM. **Constance Dilworth**, **Simon Goldsack**, **Tchang-Fong Hoang** et **Livio Scarsi**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Depuis quelques années plusieurs exemples de gerbes observées au moyen des émulsions photographiques par différents auteurs ont mis en évidence la production multiple des mésons ([1]) ; il reste cependant à expliquer pourquoi la multiplicité est en faveur tantôt de la théorie de Fermi, tantôt de celle de Heisenberg. Des études systématiques sur cette question ont été poursuivies simultanément et indépendamment dans les laboratoires de l'École Polytechnique à Paris, de l'Université de Bruxelles et de l'Université de Milan. Il nous semble utile de rassembler ici nos résultats et de les compléter avec ceux publiés par Daniel et al ([2]), et par Pickup et al. ([3]) en vue de faire une discussion générale.

En admettant que les mésons constituant la gerbe sont produits en un seul

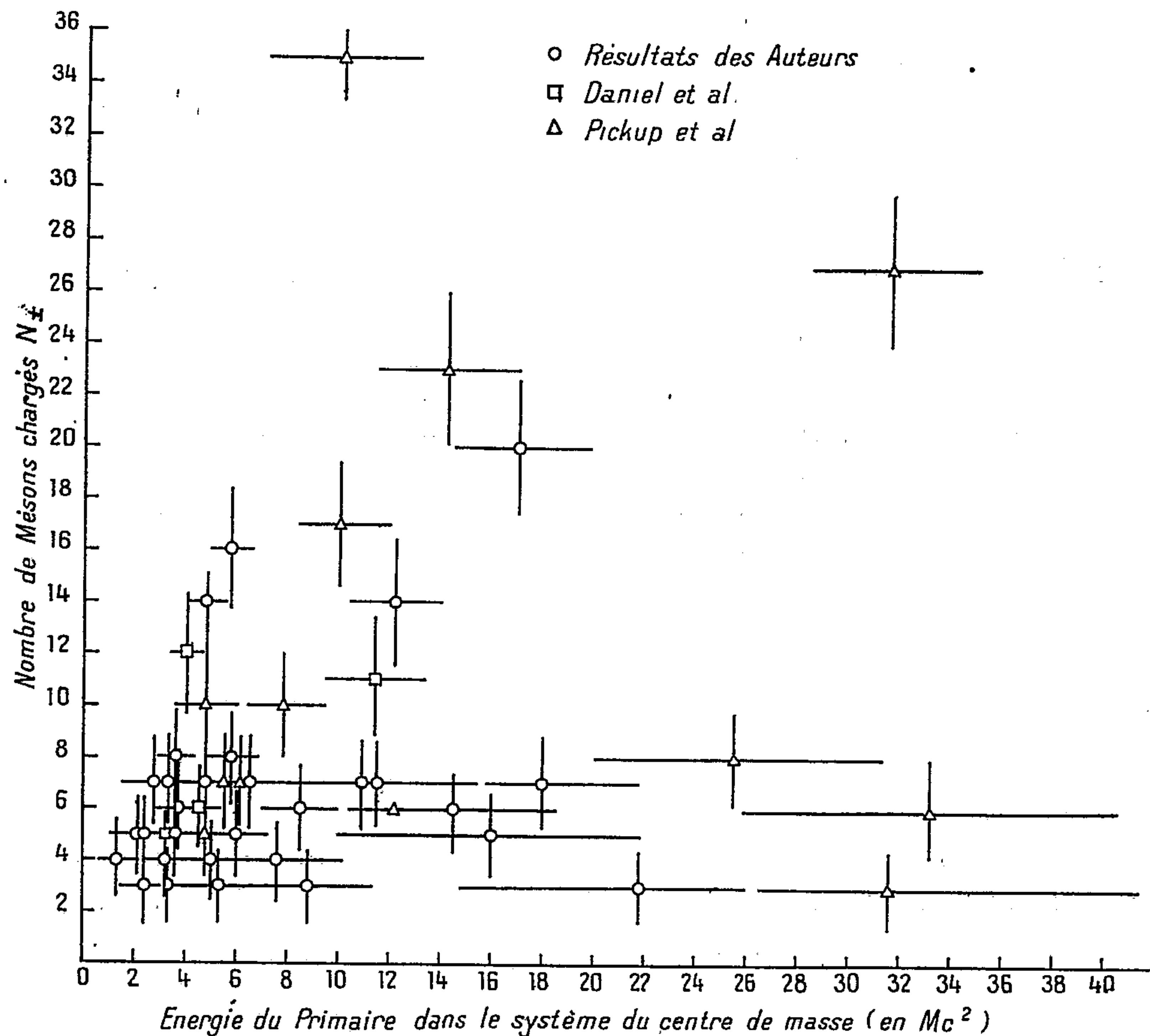
(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) *Cf.* Rossi, *High Energy Particles*, Prentice Hall, 1952.

([2]) Daniel, Davies, Mulvey and Perkins, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 753.

([3]) Pickup and Voyvodic, *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1190.

acte, de collision nucléon-nucléon, on peut, d'après la distribution angulaire, estimer l'énergie du primaire γ' (en unité Mc^2) dans le système [C] du centre de masse (4), (5) : $1/\gamma'^2 = \mathrm{tg}\,\theta_f\,\mathrm{tg}\,\theta_{1-f}$, θ_f étant l'angle dans le système du labo-



ratoire contenant une fraction f des particules de la gerbe; ou par la méthode du maximum de vraisemblance (6)

$$\frac{N_s}{2\gamma'^2} = \sum_i \frac{1}{\cot g^2 \theta_i + \gamma'^2},$$

$N_s = \sum_i$ étant le nombre de particules de la gerbe. Les résultats donnés par ces deux méthodes sont concordants. La seconde permet en plus de calculer la valeur asymptotique de l'erreur statistique

$$\frac{\sigma(\gamma')}{\gamma'} = \sqrt{\frac{3}{8(N_s - 1)}}.$$

(4) LAL, PAL, PETERS and SWAM, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 36, 1952, p. 75.

(5) TCHANG-FONG HOANG, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(6) DILWORTH, GOLDSACK, TCHANG-FONG HOANG et SCARSI, *Nuovo Cimento* (à paraître).

De N_s on déduit le nombre le plus probable de mésons chargés : $N_{\pm} = N_s - 1$, la fluctuation étant ± 1. Admettant que le rapport entre les mésons neutres et ceux chargés est $1/2$, on trouve pour la fluctuation statistique totale sur $N_{\pm}$: $\sqrt{(N_{\pm}/3)+1}$.

Le graphique représente les variations de $N_{\pm}$ en fonction de γ' pour 47 gerbes n'ayant pas plus de deux branches lourdes (ionisation $> 1,5$ minimum) (jets). Le point représentatif de la gerbe-S de Lord et al. (7), en dehors de la figure, se trouve à $N_{\pm} = 14$, $\gamma' \simeq 120$.

Nous voyons que les points se séparent en deux groupes. Pour l'un la multiplicité est sensiblement proportionnelle à γ' (gerbes de grande ouverture). Pour l'autre, la multiplicité augmente très lentement avec γ' (gerbes de faible ouverture).

Comme il est possible d'estimer la vitesse moyenne des secondaires par l'angle limite de la gerbe (8), on peut faire le bilan d'énergie dans [C] en faisant une hypothèse sur la nature des secondaires. Supposant que ce sont des π, on trouve : pour les gerbes de grande ouverture le bilan est bien vérifié, mais pour les gerbes de faible ouverture, seule une fraction de l'énergie du primaire se retrouve dans les secondaires. Une première manière de rétablir le bilan d'énergie est d'admettre des secondaires plus lourds que le π (2).

Mais on peut aussi supposer que le degré de l'inélasticité de collision dans les deux cas est différent (8). Enfin, on ne peut pas exclure non plus qu'il s'agit peut-être de primaires de nature différente (9), (10).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Théorie de l'élargissement spin-milieu en résonance quadrupolaire.* Note de M. **Yves Ayant**, présentée par M. Jean Cabannes.

On sait que l'existence des vibrations moléculaires provoque des fluctuations des composantes du gradient directeur (1); celles-ci expliquent la relaxation spin-milieu, et sont aussi à l'origine de l'élargissement spin-milieu, par deux voies différentes :

a. les fluctuations lentes font fluctuer la fréquence de résonance, d'où un élargissement de la raie ;

b. l'existence des transitions produites par le couplage spin-milieu limite la durée de vie des niveaux, d'où encore élargissement.

Les deux effets peuvent être caractérisés respectivement par des temps T'_2 et

(7) Lord, Fainberg and Schein, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 970.
(8) Tchang-Fong Hoang, *loc. cit.*
(9) Demur, Dilworth and Schönberg, *Nuovo Cimento*, 9, n° 1, 1952, p. 92.
(10) Lal et al., *loc. cit.*

(1) H. Bayer, *Zeits. für Phys.*, 130, 1951, p. 227.

T''_2, de sorte que la largeur de raie totale sera caractérisée par T_2 tel que :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T'_2} + \frac{1}{T''_2}.$$

Pour déterminer ces temps, nous adopterons la méthode exposée dans une Note précédente ([2]) pour le cas de la résonance magnétique nucléaire : nous excitons le noyau considéré avec un champ R.F de fréquence $\omega = \omega_0 + \Delta\omega$, ω_0 étant une fréquence de transition; si l'on fait un calcul de perturbation du premier ordre, on ne trouve évidemment pas de transition (quand $\Delta\omega \neq 0$); mais si nous considérons comme perturbation la somme des couplages avec le champ R.F et le milieu et si nous poussons au second ordre, nous trouverons effectivement une probabilité de transition par unité de temps, proportionnelle à $1/\Delta\omega^2$; cela ne vaut que pour $\Delta\omega$ assez grand, mais en admettant que la vraie probabilité dépend de $\Delta\omega$ par une loi de Lorentz, le résultat du calcul nous donnera une relation entre les deux coefficients de la loi ; comme d'autre part, l'aire de la courbe de Lorentz a une valeur connue, on peut déterminer complètement l'expression de la probabilité et en déduire le temps caractéristique de l'élargissement.

1. Valeur de l'aire de la courbe d'absorption. — La probabilité qu'un quantum $\hbar\omega$ soit absorbé est de la forme

$$\omega_1^2 |(b | I_x | a)|^2 \Phi(\Delta\omega)$$

si le champ R. F. est donné par : $(\omega_1/\gamma)\cos\omega t$, a et b étant les niveaux entre lesquels se produit la transition; on peut démontrer que

$$\int \Phi(\Delta\omega)\, d\Delta\omega = \frac{\pi}{2I+1}.$$

En particulier, si l'on suppose que Φ présente une forme de Lorentz :

$$(1) \qquad \Phi = \frac{1}{2I+1} \cdot \frac{T_2}{1 + T_2^2 \Delta\omega^2}.$$

2. Calcul du temps T. — On cherchera la probabilité de la transition $a \to b$ au second ordre; nous désignerons le couplage spin-milieu par X.A(X, observable appartenant au noyau, A observable appartenant au milieu). $J_A(\omega)$ désignera la densité spectrale de la grandeur A.

$$W_{b \leftarrow a} = \frac{\omega_1^2}{4\hbar^2} \frac{\pi}{\Delta\omega^2} |(b | I_x | a)|^2 [(b | X | b) - (a | X | a)^2 \mathcal{J}_A(0).$$

Si nous prenons le modèle de Bayer ([4]) nous trouvons finalement

$$(2) \qquad \frac{1}{T'_2} = \frac{9}{4} \omega_0^2 \tau_a (kT)^2 \frac{1}{C^2},$$

où τ_a est le temps de corrélation des fluctuations de l'énergie de l'oscillateur moléculaire mis en jeu, C sa constante de force.

([2]) Y. Ayant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 198.

3. Calcul du temps T''_2. — Ici, nous étudierons des transitions $a \rightarrow b \rightarrow c$ (ou $c \rightarrow a \rightarrow b$), constituées de deux transitions intermédiaires, l'une provoquée par le champ R. F., l'autre par le couplage spin-milieu ; on peut démontrer que la transition globale a une probabilité

$$W_{c \leftarrow a} = \frac{\omega_1^2}{4\,\Delta\omega^2} \,|\,(b\,|\,I_x\,|\,a)\,|^2\, W^M_{c \leftarrow b}$$

où $W^M_{c \leftarrow b}$ exprime la probabilité de la transition simple $b \rightarrow c$ sous l'effet du couplage spin-milieu seul. En définitive, on pourra exprimer T''_2 en tenant compte de (1) par

$$(4) \qquad \frac{1}{T''_2} = \frac{1}{4}\left[\sum_c W^M_{c \leftarrow b} + \sum_c W^M_{a \leftarrow c}\right].$$

4. Applications. — *a. Cas de l'iode.* — Prenons encore le modèle de Bayer, et admettons que les transitions spin-milieu $|\Delta m| = 2$ soient prépondérantes ; cette situation très vraisemblable d'après Bayer, mène à un résultat caractéristique : le rapport des largeurs des deux raies de l'iode est égal à 2,1 (la raie la plus haute étant la plus large), en bon accord avec le rapport expérimentalement constaté par Dehmelt pour plusieurs composés de l'iode ([3]).

b. Cas de ^{121}Sb *et* ^{123}Sb. — Ces deux noyaux, de spin 5/2 et 7/2 donnent lieu à deux et trois raies, dont Dehmelt et Krüger donnent les largeurs ; dans $SbCl_3$ en admettant le modèle de Bayer, nous pouvons donner des valeurs théoriques des largeurs, à un seul coefficient près.

	^{121}Sb (1).	^{121}Sb (2).	^{123}Sb (1).	^{123}Sb (2).	^{123}Sb (3).
$\delta\nu$ théoriques (unité arbitraire)...	14,2	29,6	11,6	16,9	24,37
$\delta\nu$ exp. (kHz).................	18	30	12	16	35
Rapport.......................	0,8	0,99	0,97	1,05	0,7

Le tableau ci-dessus donne le rapport des valeurs théoriques et expérimentales ; sans être constant, il varie de 0,7 à 1,08 ; alors que les valeurs elles-mêmes varient entre 12 et 35 ; donc notre théorie donne une première idée des variations de $\delta\nu$ d'une raie à l'autre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Débit théorique d'une colonne de thermodiffusion spiralée.* Note de M. Paul Renaud, présentée par M. Louis de Broglie.

L'exemple étudié est le mélange naturel HCl_{35}, HCl_{37}. Le débit est calculé au moyen des formules classiques et de quelques hypothèses simplificatrices. Les vitesses de thermodiffusion, inconnues pour HCl, sont remplacées par celles calculées pour CH_4. Cette cause d'erreur altère peu l'ordre de grandeur. Un appareil de 50 cm de diamètre peut donner un débit de 100 g par jour en Cl_{37} à 80 %.

(3) H. G. Dehmelt, *Zeits. für Phys.*, 130, 1951, p. 356.
(4) H. G. Dehmelt, H. Krüger, *Zeits. für Phys.*, 130, 1951, p. 385.

Nous avons exposé les principes du calcul des dissymétries ([1]) que nous avons utilisé ([2]) pour déterminer la forme et les dimensions d'une colonne de thermodiffusion spiralée, sachant seulement qu'elle devait fournir la séparation de deux gaz A et B, au moyen de l'effet Ludwig-Soret. Une première approximation a été réalisée. Elle a fourni une séparation du même ordre que celle obtenue par Clusius-Dickel, quand son rodage a été graissé au graphite ou avec des traces d'huile. Pour obtenir une étanchéité constante, on utilisera des joints élastiques ou au mercure, qui laissent la surface froide conductrice. Avant d'entreprendre cette construction, nous avons déterminé, au moyen des données connues, un ordre de grandeur du débit théorique.

Le calcul montre que le champ de concentration, nécessaire au fonctionnement, est créé par un déplacement δ des molécules A qui est de l'ordre de quelques microns. Si e est la profondeur de la gorge et $1+\varepsilon$ le rapport des concentrations dû à l'effet Ludwig-Soret, on trouve (si $e = 2$ mm, $\varepsilon = 1/125$)

$$\delta = \frac{\varepsilon e}{8} = 2\,\mu.$$

La durée de ce déplacement définit un temps τ, pour l'établissement du demi-phénomène, c'est lui qui limite le débit de la colonne.

Une coupe longitudinale de la colonne, en état de fonctionnement présentera des variations de concentration, transversales par effet Ludwig-Soret, longitudinales par effet Clusius-Diekel. Nous ferons les hypothèses simples nécessaires pour que les lieux géométriques à concentrations constantes soient représentés par des droites.

On peut alors définir des cellules DEGH limitées par deux droites DE et GH d'isoconcentration où EG est un gradient de Ludwig-Soret. Utilisant des formules connues ([3]), on obtient la formule approchée

$$\frac{dc}{c(1-c)} = \varepsilon_1 = \frac{\Delta m}{2m}\, d \ln T.$$

Le nombre ν des cellules, qui séparent deux concentrations C_0 et C_1 est donné par

$$\nu = \frac{1}{\varepsilon_1} \mathrm{L} \frac{C_1}{1-C_1}\, \frac{1-C_0}{C_0}.$$

Pour $C_0 = 20\,\%$, $C_1 = 80\,\%$,

$$d \ln T = \frac{1}{2}, \qquad \frac{\Delta m}{2m} = \frac{1}{36}, \qquad \nu = 200.$$

Si λ est la longueur moyenne de la cellule, pour une colonne de 4 m, $\lambda = 20$ mm.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 668.

([2]) *Société de Chimie Physique*, séance du 26 novembre 1952.

([3]) Fournier, *J. Phys.*, 5, 8e série, 1944, p. 11.

Au cours du mouvement, les particules situées sur la ligne d'isoconcentration DE se placent sur un gradient de Ludwig-Soret pour un déplacement de $\lambda/2$. Pendant ce temps les molécules A se déplacent de quelques microns, δ, dans le sens de ce gradient. Pour que ce déplacement atteigne les trois quarts de sa valeur il faut lui laisser une durée au moins égale à 2τ. La vitesse d'entraînement ne devra pas dépasser $\lambda/4\tau$.

Divers auteurs ([3]), ([4]) ont calculé τ; son ordre de grandeur dépend des conditions initiales : Pour τ_1, les couches, mises en place possèdent d'avance leur température finale, pour τ_2 elles sont à une même température (extrémités de la colonne) $\tau_2 \gg \tau_1$. Nous n'avons pas de renseignements sur les valeurs τ_1 et τ_2, dans le cas de l'acide chlorhydrique. Nous adopterons, comme un ordre de grandeur raisonnable, des valeurs, calculées pour le méthane naturel $C_{12}H_4$ et $C_{13}H_4$, dont les données sont connues. Les résultats de Westhaver et Brever, ramenés à un espace de 2 mm et à une pression normale donnent $\tau_1 = 0,025$ sec.

Ceux de Fournier ramenés aux mêmes températures donnent $\tau_2 = 0,50$. Comme la vitesse maxima v est $\lambda/4\tau_1$ on a $v = 200$ mm/s.

On peut alors évaluer le volume V de gaz qui, grâce à cette vitesse, passe par seconde dans la section droite du tube. Si l'on admet que la tranche de gaz immobile se trouve au tiers du tube, on trouve $V = 1/6\, lv$. Pour $l = 3$ mm, $e = 2$ mm,

$$V = 200 \text{ mm}^3/\text{s}.$$

Ce débit correspondrait à 30 g par jour. On peut quadrupler ce débit en doublant le diamètre de l'appareil sans accroître la longueur de la spirale, ce qui porterait le débit aux environs de 100 g par jour, avec un appareil de 50 cm de diamètre.

Conclusion. — Ce type d'appareil permet d'obtenir des produits purs, avec un faible débit, ou bien des débits appréciables avec un pourcentage élevé d'impuretés. L'ordre de grandeur obtenu pour ce débit, souligne l'intérêt que présente le calcul des dissymétries, lorsque l'on veut établir la forme, qu'il convient de choisir pour un appareil.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Séparation des terres rares par chromatographie sur papier.* Note (*) de M. **Michaël Lederer**, présentée par M. Frédéric Joliot.

F. H. Pollard et collaborateurs ont décrit la séparation de quelques terres rares sur une colonne de cellulose avec comme éluant une solution butanolique de 8-hydroxyquinoléine ([1]).

([4]) Westhaver et Keit Brever, *Journal of chemical phys.*, 8, 1940, p. 314.

(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) F. H. Pollard, J. F. W. Mc Omie et H. M. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4730.

Dans la présente Note nous décrivons des expériences préliminaires de chromatographie sur papier, effectuées en vue de l'élaboration d'une méthode suffisamment rapide pour être applicable à la séparation des radioisotopes des terres rares de courte période.

Nous avons étudié le déplacement de la plupart des terres rares par des solvants contenant de l'acétylacétone comme agent complexant.

Les solutions de terres rares utilisées contenaient environ 5 mg d'oxyde par centimètre cube; elles étaient obtenues en dissolvant de l'hydroxyde fraîchement précipité dans de l'acide acétique N. Le La, Ce et Y étaient des produits commerciaux; les échantillons de Gd, Dy, Ho et Yb d'une pureté de 95 à 99 % provenaient de la Société Johnson, Matthey et C[ie] (Londres). Enfin Sm, Eu et un mélange de terres yttriques nous ont été fournis par la Société des Terres Rares.

Les chromatogrammes étaient révélés en plongeant la feuille de papier, après séchage complet dans une solution aqueuse d'alizarine S qui donne des taches violettes sur fond jaune.

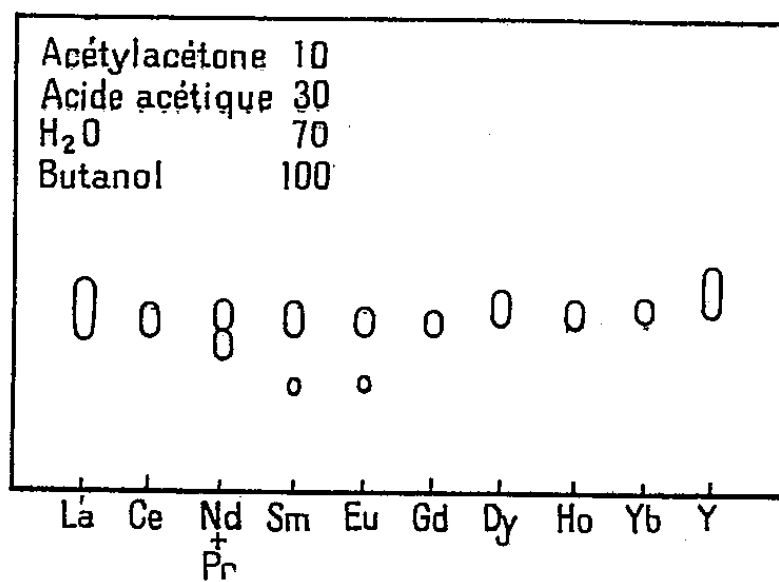


Fig. 1

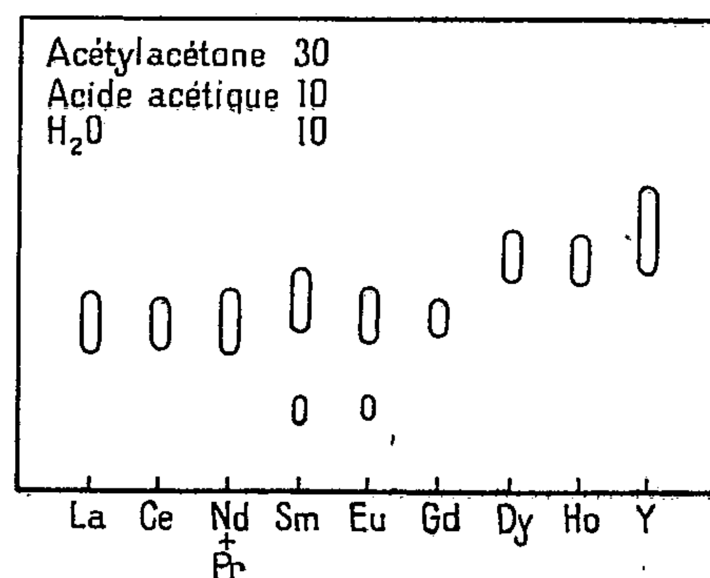


Fig. 2

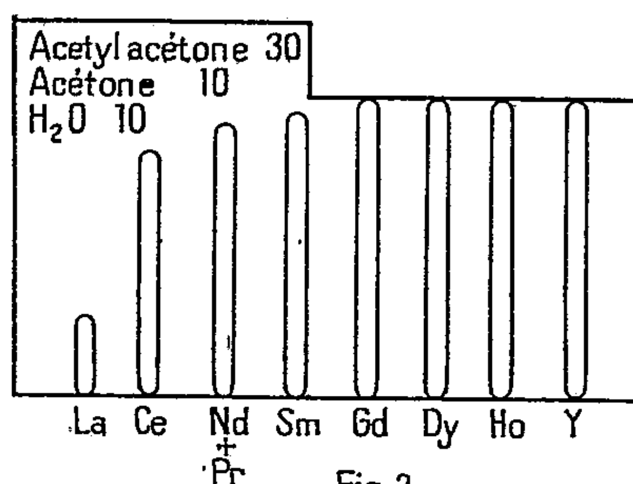


Fig. 3

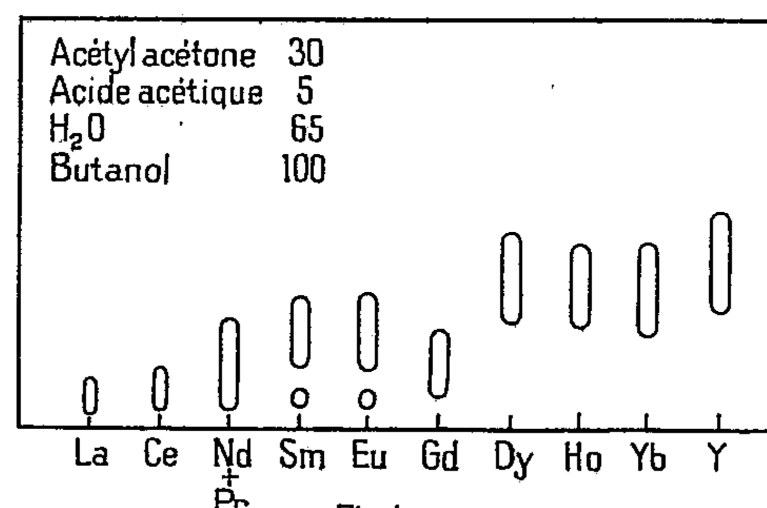


Fig. 4

En faisant varier les proportions d'acétylacétone et d'acide acétique, nous avons observé que l'ordre des terres rares varie avec le pouvoir complexant du mélange utilisé pour le développement du chromatogramme. Si le solvant contient beaucoup d'acide acétique et peu d'acétylacétone, on n'observe pratiquement pas de séparation sauf pour Nd et Pr (*fig.* 1). Il y a

lieu de remarquer toutefois que les R_f du La et Y sont légèrement supérieurs à ceux des autres terres rares étudiées.

Si l'on augmente la proportion d'acétylacétone et diminue celle d'acide acétique, les différences des R_f croissent. Mais avec certains solvants on constate la formation de longues comètes (*fig.* 2 et 3).

Elles sont toutefois peu importantes avec les solvants suivants (*fig.* 4), on peut même les éliminer complètement en opérant à 60° C. Le tableau donne les valeurs des R_f pour ces conditions expérimentales et le papier Whatman n° 1.

Valeurs de R_f *pour les terres rares à* 60° C.

Solvant : butanol, 100 cm³; acétylacétone, 30 cm³; acide acétique, 5 cm³; eau 65 cm³.

	R_f		R_f		R_f
La	0,31	Eu	0,49	Yb	0,59
Ce	0,38	Gd	0,43	Ac (MTh 2)	0,08
Pr	0,38	Dy	0,62	Y	0,59
Nd	0,22	Ho	0,56	Sc	0,97
Sm	0,47	Er	0,60		

Dans cette séparation l'ordre des terres rares n'est pas comme sur les colonnes échangeuses d'ions, celui des poids atomiques. La séquence est également différente de celle obtenue récemment pour l'électrochromatographie sur papier ([2]). A cette température le solvant monte de 20 cm en 2 h ce qui rend possible la séparation complète des éléments suivants :

La, Gd, Dy; Gd, Y (terres yttriques); Ac, La, Y, Sc; Pr, Nd, Dy; Pr, Nd, Y; La, Sm, Er.

Nous avons noté pour Sm, Eu et le mélange de terres yttriques utilisés une tache correspondant à une impureté non identifiée de R_f sensiblement 0,16.

Les résultats obtenus montrent que la chromatographie des terres rares ne semble pas présenter plus de difficultés que celle des acides aminés.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les transformations du polytétrafluoroéthylène.* Note de MM. **Raymond Carré** et **René A. Pâris**, présentée par M. Pierre Jolibois.

L'analyse thermique différentielle a permis de préciser les deux zones de transition du polytétrafluoroéthylène en mettant nettement en évidence le dédoublement de chacune des transformations. Des échantillons de polymère trempés et recuits ont été également étudiés.

Le polytétrafluoroéthylène est une matière plastique très appréciée en raison de son inertie chimique et de sa résistance à la chaleur. Les quelques études de caractère scientifique relatives à ce produit ont conduit à lui

([2]) M. Lederer, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 200.

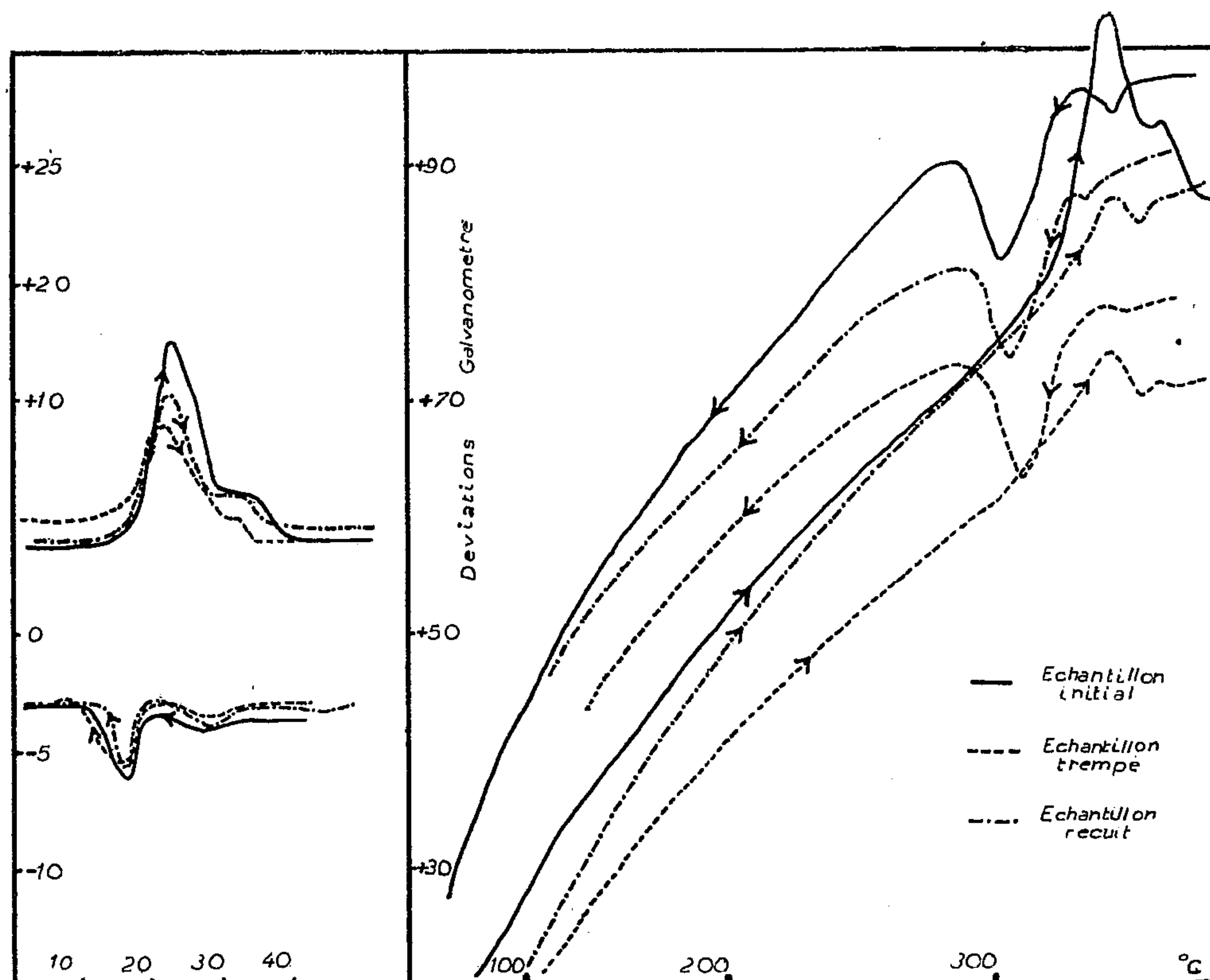
attribuer deux zones de transformation, l'une à la température ordinaire révélée par l'analyse dilatométrique, une autre vers 330° où il devient transparent. Rigby et Bunn [1] qui ont, les premiers, signalé la transition à température ordinaire, observée par dilatométrie, admettent d'après leurs examens aux rayons X qu'il s'agit d'une transition du premier ordre intéressant la phase cristalline du polymère; une étude dilatométrique plus récente et très précise de Quinn, Roberts et Work [2] a montré que cette transition était en réalité dédoublée, l'anomalie de dilatation la plus importante se produisant autour de + 20° C et un très léger accident apparaissant ensuite vers + 30° C. Quant à la seconde zone de transformation, située entre 320 et 327° C, elle est généralement attribuée à la « fusion » des cristaux; une augmentation brusque du coefficient de dilatation la caractérise ainsi que deux brisures sur les courbes de chauffage et de refroidissement de l'échantillon; Renfrew et Lewis [3] à qui sont dues ces observations pensent que le produit étudié renferme deux phases cristallines de points de fusion différents.

Ayant repris nous-mêmes l'étude dilatométrique du polytétrafluoroéthylène entre — 5 et + 350° C, nous avons pu retrouver les deux zones de transformation signalées, mais cette méthode nous est apparue trop peu sensible pour déceler avec certitude le dédoublement de chacune de ces transitions. Nous lui avons alors substitué l'analyse thermique différentielle. On repérait, au moyen d'un couple cuivre-constantan à quatre soudures relié à un galvanomètre, la différence de température entre un échantillon de poudre du produit et un témoin constitué par du sable de Fontainebleau; la température du produit était mesurée par un couple à deux soudures relié à un potentiomètre. On faisait varier la température de 0,5°/mn pour l'étude de la première transition et de 1°/mn pour l'étude de la transition à haute température.

Les courbes obtenues reproduites sur la figure ci-contre mettent nettement en évidence le dédoublement des deux transitions. A la température ambiante, un premier accident important se situe à 18,5° et un second beaucoup plus faible à 28,5° C (ces températures étant les moyennes de celles des accidents observés à l'échauffement et au refroidissement). A haute température, les températures moyennes des accidents sont respectivement 318° C (pour le phénomène le plus intense) et 347° C (pour l'accident faible). Cette disproportion entre les deux accidents qui se répète si nettement pour les deux transitions semble donc bien confirmer l'hypothèse de deux phases distinctes admise par les auteurs signalés.

(1) *Nature*, **164**, 1949, p. 583.
(2) *J. Appl. Phys.*, **22**, 1951, p. 1085.
(3) *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1946, p. 870.

D'autre part, après avoir expérimenté sur le polytétrafluoroéthylène ordinaire (initial), nous avons soumis à l'analyse thermique différentielle un échantillon chauffé quelques heures à 360° puis trempé dans l'eau glacée (dans l'espoir d'obtenir un produit moins cristallin) et un échantillon recuit pendant 300 h à 300° pour accentuer au contraire la cristallisation.



Les courbes obtenues montrent que ces traitements ne déplacent pas sensiblement les points de transformation, mais que l'importance de l'accident sur les courbes d'échauffement est nettement diminuée aussi bien par le recuit que par la trempe. Nous réservons pour l'instant l'interprétation de ces observations.

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE. — *Chromatographie sur alumine et sur papier de cétostéroïdes à l'état de 2.4-dinitrophénylhydrazones.* Note de MM. **Georges Zwingelstein**, **Henri Pachéco** et **Jacques Jouanneteau**, présentée par M. Maurice Javillier.

Des cétostéroïdes extraits de glandes surrénales ont été transformés en 2.4-dinitrophényl-hydrazones et soumis à un fractionnement chromatographique sur alumine et sur papier. Ces techniques ont permis d'identifier dans le mélange la désoxycorticostérone.

Les techniques de chromatographie utilisées pour la séparation, l'identification et le dosage des hormones stéroïdes sont nombreuses et variées ([1]). Le fractionnement est opéré soit sur les stéroïdes eux-mêmes, soit sur des dérivés caractéristiques de ces hormones.

De nombreux auteurs ont utilisé la chromatographie des 2.4-dinitrophénylhydrazones préconisée par Strain ([2]) pour caractériser et doser les cétones, aldéhydes et acides cétoniques dans les milieux biologiques. Ces travaux nous ont incités à effectuer la séparation d'un mélange de cétostéroïdes sous forme de 2.4-dinitrophénylhydrazones, en vue du dosage des différents constituants. La couleur orangée dans le visible et brune en lumière de Wood de ces dérivés facilite leur détection sur le chromatogramme.

Nos essais ont porté sur un extrait de glandes surrénales préparé suivant la technique générale ([3]) et purifié au réactif T de Girard. Cet extrait est soumis à la sublimation sous vide très poussé (10^{-4} mm de Hg) en vue d'éliminer les corps de poids moléculaire inférieur ou supérieur à celui des cétostéroïdes. Les 2.4-dinitrophénylhydrazones sont préparées par action d'une solution aqueuse de sulfate de 2.4-dinitrophénylhydrazine sur une solution alcoolique des stéroïdes à étudier ([4]).

La chromatographie de partage sur papier Schleicher et Schüll (2 045 *b*) avec le système de solvants benzène-éther de pétrole-éther humide dans les proportions 25 : 25 : 10, à la température de 22° C fournit les Rf suivants pour les corps purs :

		Rf.
2.4-dinitrophényl-hydrazones.	Désoxycorticostérone	0,72
	Acétate de désoxycorticostérone	0,78

La sensibilité de cette méthode est d'environ 20 γ.

Par chromatographie sur papier, avec le même système de solvants, des 2.4-dinitrophénylhydrazones de l'extrait des glandes surrénales, on obtient sept taches dont la répartition est la suivante :

Taches	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Rf	0	0,06	0,16	0,27	0,72	0,85	0,92

La tache n° 5 présente le même comportement chromatographique que la dinitrophénylhydrazone de la désoxycorticostérone. L'identification des autres spots est en cours.

Ces mêmes résultats sont reproductibles sur papier Whatman, avec, cependant, une netteté moins grande des taches.

([1]) *Voir* monographie de J. Asselineau, *Bull. Soc. Chim.*, 19 (5e série), 1952, p. 884.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 758.

([3]) Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 29 et 1107.

([4]) M. Mouton, *Thèse de Pharmacie*. Jouve et Cie, Paris, 1938.

Par chromatographie sur alumine Prolabo sans activation préalable, en utilisant comme solvant de développement le mélange benzène-éther de pétrole-éther sulfurique (10 : 80 : 5), le même extrait se décompose en neuf anneaux nettement séparés. Les éluats sont suffisamment colorés pour permettre un dosage spectrophotométrique. Par la méthode des trois tubes de Lederer ([5]), on peut montrer que l'anneau n° 7, en commençant par le haut de la colonne, est constitué de désoxycorticostérone. L'identification des autres zones par cette méthode est également en cours.

Ce mode opératoire peut donc permettre de séparer et de doser sélectivement les hormones stéroïdes d'une façon relativement simple.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Courbes d'ébullition et de rosée des systèmes binaires eau-phénol et eau-orthocrésol*. Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **José Gaynès**, présentée par M. Paul Pascal.

L'ébullition sous la pression atmosphérique normale des mélanges binaires d'eau et de phénol, et d'eau et d'orthocrésol a été étudiée avec un appareil à recyclage ([1]) pour le premier mélange, et avec un appareil dynamique ([2]) pour l'autre. Ce dernier se prête à l'étude des mélanges qui ne sont pas totalement miscibles même à température élevée.

Nous avons employé du phénol et de l'orthocrésol de la firme « Prolabo » de référence « pur ». Nous les avons purifiés par distillation fractionnée. Voici quelques-unes de leurs constantes :

	Phénol		Orthocrésol
Point d'ébullition...	182°, 1.	Point d'ébullition...	191°.
n_D^{40}	1,5384	n_D^{45}	1,5354
d_4^{40}	1,054	d_4^{45}	1,024

Nous avons choisi les deux méthodes suivantes d'analyse, préférables croyons-nous aux déterminations par la formation d'un dérivé bromé ou par la température de demixtion.

La solubilité réciproque de l'eau et du phénol à 40° C est de 10,4 et 66,8 %, et pour l'eau et l'orthocrésol elle est à 45° C de 3,1 et 85 %. Quand nous n'avons qu'une phase à la température d'analyse, nous effectuons nos dosages par la mesure de l'indice de réfraction, la température restant fixée au dixième de degré.

La variation de ces indices de réfraction avec la température est inférieure à 0,0005 par degré. L'erreur due aux variations de température est ainsi négli-

([5]) *Les caroténoïdes des plantes et des animaux* (*Actualités Scientifiques*, Hermann, Paris, 1934).

(*) Séance du 23 mars 1953.

([1]) Othmer, *Anal. Chem.*, n° 20, 1948, p. 764.

([2]) Cathalà et al., *Bull. Société Chimique*, 1950, p. 1129.

geable et la précision est donnée par la lecture de l'indice faite à deux unités près de la quatrième décimale; ce qui entraîne sur les concentrations évaluées entre 0 et 100 une erreur absolue de $\pm$ 0,05.

Quand le mélange est composé de deux couches, nous mesurons les densités et les volumes respectifs de chacune d'elles. Les volumes sont déterminés à 1/40 de centimètre cube. L'erreur absolue effectuée dans ce dosage est de $\pm$ 0,11 sur les concentrations.

Nous donnons également les résultats en pourcentage moléculaire et joignons les valeurs de γ_1 et γ_2, coefficients d'activité (tableau I et II).

TABLEAU I. — *Eau-Phénol.*

	% H_2O en poids.		H_2O (mol %).				
T°C.	Phase liquide.	Phase vapeur.	Phase liquide.	Phase vapeur.	γ_1.	γ_2.	$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.
100	100	100	100	100	1	–	
99,9	95,8	93,8	99,25	98,75	1,000	27,52	
99,87	94,05	92,35	98,79	98,44	1,001	21,76	
99,85	92,85	91,45	98,54	98,23	1,003	20,4	
99,80	91,65	91,20	98,29	98,19	1,003	17,85	
99,70	91,30	91,00	98,21	98,14	1,008	17,68	<1
99,6	90,8	90,80	98,1	98,1	1,01	17	
99,8	87,4	89,01	97,35	97,83	1,019	12,72	
100,1	81,12	88,92	95,74	97,63	1,023	10,88	
100,3	67,42	88,45	91,49	97,56	1,044	4,75	
100,7	44,3	88,23	80,47	97,51	1,16	2,02	
101,3	30,01	88,22	70	97,48	1,32	1,32	$=1$
101,8	10	84	36,8	96,2	2,4	1,09	
124	1,01	51	5,08	84,5	7,25	1,05	
150	0,32	24	1,5	58,9	9,5	1,05	>1
160	0,08	15	0,45	47,8	17,1	1,01	
169	0,05	7,5	0,2	30	20,03	1,01	
182	0	0	0	0	–	1	

TABLEAU II. — *Eau-Orthocrésol.*

	% H_2O en poids.		H_2O (mol %).				
T°C.	Phase liquide.	Phase vapeur.	Phase liquide.	Phase vapeur.	γ_1.	γ_2.	$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.
100	100	100	100	100	1	–	
99,8	99,5	98,1	99,9	99,65	1,007	84,40	
99,7	99,33	97,25	99,8	99,4	1,008	73,5	
99,4	96,01	89,1	99,31	97,98	1,009	69,9	<1
99,07	95,01	88,03	99,13	97,78	1,02	63,5	
99,07	88,03	88,03	97,78	97,78	1,03	24,9	
99,07	19,98	88,03	59,98	97,78	1,63	1,37	
102,5	12,5	82,5	46,2	96,59	1,91	1,35	
113	2,5	64,1	13,2	91,48	4,4	1,2	
140	0,15	24,1	0,9	65,7	18,4	1,1	>1
170,5	0,07	10,5	0,28	41,2	20,1	1,1	
191	0	0	0	0	–	1	

Le mélange d'eau et de phénol donne un azéotrope à 99°,6 et celui d'eau et d'orthocrésol un hétéroazéotrope à 99°,07. Ces mélanges s'écartent notablement de l'idéalité, ce qui est prévisible vu la légère ionisation des solutions et la contraction de volume lors de leur mélange.

Seules des études partielles du mélange eau-phénol avaient été publiées (3) et (4).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude aux rayons X des produits résultant de la deshydratation ménagée de l'hydrargillite et de la bayerite.* Note (*) de MM. **Robert Tertian** et **Denis Papée**, présentée par M. Paul Pascal.

Les travaux de Blanchin, Imélik et Prettre (1) sur la déshydratation ménagée de l'hydrargillite (par thermogravimétrie à vitesse infiniment lente de montée en température et éventuellement sous un vide poussé) ont conduit ces auteurs à admettre que la déshydratation faite dans ces conditions provoque dans une première étape, au-dessous de 300° environ, l'apparition d'une phase unique de composition voisine de Al_2O_3 0,5 H_2O qui se substitue à l'hydrargillite et qui présente aux rayons X le diagramme de diffraction de la boehmite. Cette boehmite, considérée comme lacunaire en raison de la teneur en eau, se décompose à son tour, si l'on élève la température, en alumine anhydre ou presque anhydre et en eau. Plus récemment ces mêmes auteurs (2) ont constaté que la phase de boehmite lacunaire était accompagnée d'une certaine fraction d'alumine anhydre.

En poursuivant le travail entrepris par l'un de nous (3) sur la déshydratation, nous avons été amenés à faire des expériences semblables à celles de Blanchin, Imélik et Prettre. Elles nous ont conduit toutefois à des conclusions d'ensemble nettement différentes, cette interprétation nouvelle ayant été rendue possible par deux faits :

a. la mise en évidence des possibilités de réhydratation massive des produits résultant de la déshydratation, soit partielle, soit presque totale, des hydrates;

b. l'introduction d'une nouvelle technique d'étude aux rayons X (analyse quantitative des hydrates) dont le principe a été décrit par ailleurs (4).

---

(3) Rhodes et al., *Ing. Eng. Chem.*, n° 17, 1925, p. 1200.

(4) Bogart et Brujes, *Chem. Eng. Progress*, n° 44, 1948, p. 95.

(*) Séance du 13 avril 1953.

(1) Blanchin, Imélik et Prettre, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1029; Blanchin, *Thèse*, Lyon, 1952.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1025.

(3) Papée, *Thèse*, Paris, 1953.

(4) R. Tertian, Mlle R. Houssemaine, C. Legrand et Mme L. Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 424.

Nous résumerons comme suit nos observations :

1° La déshydratation de l'hydrargillite Bayer dans des conditions excessivement ménagées (par exemple 57 h à 180° sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure) conduit à un produit de composition Al_2O_3 0,6 H_2O, dans le cas particulier, qui présente aux rayons X le diagramme de diffraction de la boehmite, aucune raie ou bande d'un autre constituant n'étant visible.

2° L'analyse microphotométrique du diagramme montre qu'il ne présente aucune différence, même de détail, avec celui de la boehmite ordinaire. On note toutefois que l'intensité générale est faible et que le fond présente un léger voile de diffusion, à vrai dire presque imperceptible. A ce stade, on présume qu'il peut exister dans le produit, à côté de la boehmite, une fraction d'alumine mal organisée pratiquement indécelable aux rayons X.

3° Si l'on soumet le produit déshydraté à un essai de réhydratation consistant simplement en une immersion pendant sept jours dans l'eau à 25°, l'analyse quantitative aux rayons X permet de constater qu'il s'est formé dans le produit une quantité massive de bayerite, Al_2O_3 3 H_2O, alors que la fraction de boehmite présente dans le produit initial (voisine de 25 %) est demeurée inaltérée.

4° Une étude parallèle au départ de la bayerite pure nous a conduits à des résultats analogues. Dans un exemple, la proportion de boehmite dans le produit déshydraté n'était que de 5 % environ; ce produit soumis à la réhydratation a néanmoins donné lieu à la formation d'une quantité très importante de bayerite ([4]).

5° Dans le cas de l'hydrargillite fine (1/10 de micron), nous sommes parvenus à obtenir un produit déshydraté rigoureusement exempt de boehmite et qui s'est révélé à nouveau capable d'une réhydratation intense en bayerite.

6° La phase d'alumine mal organisée isolée dans ce dernier cas a été étudiée aux rayons X en rayonnement rigoureusement monochromatique. Son diagramme présente trois bandes extrêmement diffuses dont la position paraît correspondre à l'orientation « khi »; on ne peut pour autant considérer cette alumine comme une alumine « khi » ordinaire.

Dans le cas de la bayerite, les bandes de la phase d'alumine mal organisée sont déjà nettement visibles sur le diagramme, même en présence de boehmite. Il semble que l'orientation soit différente de celle du cas de l'hydrargillite, bien que les propriétés de réhydratation soient très comparables dans les deux cas.

Le travail ainsi résumé nous a amenés à la conclusion que le solide résultant de la déshydratation ménagée de l'hydrargillite ou de la bayerite ne renferme, pas en général, une phase unique, mais bien deux phases, savoir une fraction de boehmite (par exemple 25 %) et une fraction beau-

coup plus importante d'alumine mal organisée qui, dans le cas de l'hydrargillite, est très difficilement décelable sur les diagrammes ordinaires de diffraction. Dans certains cas, on peut obtenir pratiquement une phase unique, mais c'est la phase d'alumine très mal organisée et éminemment réhydratable.

Les propriétés actives précédemment attribuées à la phase de boehmite lacunaire doivent être, selon nous, attribuées essentiellement à cette nouvelle phase.

CHIMIE MINÉRALE. — *Perfectionnements à la méthode de séparation des terres rares par échanges d'ions.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

La séparation des terres rares est un problème difficile à résoudre et l'on connaît les laborieux fractionnements qui sont nécessaires pour obtenir certains de ces éléments à l'état pur.

Dans ce domaine, l'emploi de résines échangeuses d'ions a conduit à de remarquables séparations qui représentent, par rapport aux méthodes classiques, un très grand progrès [1].

On sait qu'une séparation par échanges d'ions comporte :

1° La fixation, sur résine échangeuse, du mélange de produits à séparer;

2° L'élution, qui consiste à extraire de la résine, à l'aide d'un solvant approprié, les constituants du produit de départ.

Cette élution est sélective et, dans les conditions optima, peut permettre l'extraction successive de produits purs en une seule opération.

3° L'extraction de ces produits de la solution éluante.

Dans le cas des terres rares, l'élution est faite, en général, avec des solutions ammoniacales d'acide citrique qui entraînent les éléments sous forme très diluée.

Ceux-ci sont extraits, après concentration des solutions, par précipitation oxalique, ce qui exclut la possibilité d'un recyclage ultérieur des solutions d'acide citrique résiduaires. En outre, un seul traitement : fixation, élution et récupération des terres rares ne suffit pas toujours pour obtenir des séparations totales. Il faut donc remettre en circuit les fractions déjà obtenues pour procéder à une seconde séparation.

Dans l'ensemble, les traitements précédents sont longs et coûteux.

Pour préparer des quantités importantes de terres rares, nous avons tenté de simplifier les différents stades de chaque séparation. De plus, le mode opératoire préconisé permet une récupération de l'acide citrique

(*) Séance du 13 avril 1953.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2812.

mis en jeu pour l'élution, ce qui conduit à une économie considérable car l'acide citrique est un produit cher.

Les améliorations précédentes sont obtenues par une utilisation rationnelle des possibilités d'échanges, entre une résine et une solution éluante, des cathions à séparer.

On constate, en effet, qu'une solution ammoniacale d'acide citrique peut, lorsqu'elle est à un pH donné, céder en totalité à une résine les terres rares qu'elle contient sous forme de complexes citriques et, pour un autre pH, en général très peu différent du précédent, prendre à cette même résine toutes ses terres rares.

Par exemple, une solution à 5 % d'acide citrique, amenée à pH 3 par addition d'ammoniaque, élimine le praséodyme et le néodyme d'une colonne de résine type « Permutite 50 », ayant préalablement fixé ces éléments.

Cette même solution, dont le pH est abaissé à 2,7 par une faible addition d'acide chlorhydrique, cède en totalité à la résine les terres rares qu'elle avait précédemment extraites.

Si le pH de la solution citrique est situé entre les deux valeurs précédentes, on pourra obtenir des adsorptions ou des élutions sélectives.

Par contre, toujours dans le cas précédent, un pH nettement inférieur à 2,7 conduira à une adsorption brutale des terres rares par la résine; un pH supérieur à 3 permettra leur élution rapide à l'état relativement concentré dans les solutions citriques.

C'est sur les observations précédentes qu'est basé le mode opératoire que nous avons adopté. Les terres rares, se trouvant en solution citrique sous forme diluée, sont fixées sur la résine échangeuse, le pH choisi étant légèrement inférieur à celui qui permet l'extraction de l'élément le moins fortement adsorbé.

La fixation sera alors sélective et les terres rares se répartiront sur la colonne contenant la résine, dans l'ordre de leur pH d'élution, disposition qui augmente notablement l'efficacité de la séparation finale.

Après l'élution, les solutions très diluées doivent être concentrées; pour éviter une évaporation longue et coûteuse, les solutions éluées sont ramenées à un pH tel que les terres rares qu'elles contiennent soient fixées sur une très petite quantité de résine. Les solutions d'acide citrique ainsi débarrassées des terres rares par passage sur des colonnes auxiliaires de faible longueur peuvent être, après ajustage du pH, recyclées dans des opérations ultérieures. L'extraction des terres rares des colonnes auxiliaires se fait avec des solutions citriques à pH élevé, ce qui permet d'obtenir des solutions environ dix fois plus concentrées, que l'on peut traiter directement par précipitation oxalique.

En utilisant les dispositions précédentes, nous avons pu séparer, dans

des conditions relativement économiques, des quantités importantes de terres rares, de l'ordre de 1 kg par opération et obtenir des produits de bonne pureté.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle synthèse d'acyl-10 phénothiazines. Réaction avec le N-méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore.* Note (*) de Mlle **Germaine Cauquil** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

a. Quelques acyl-10 phénothiazines ont été synthétisées à partir d'halogénure de 10-phénothiazyl magnésium.

b. Les produits de leur réaction avec le N-méthylformanilide en présence d'oxychlorure de phosphore ont été ensuite étudiés.

A. L'action des chlorures d'acides sur un halogénure de 10-phénothiazyl magnésium paraît présenter un caractère général dans l'obtention des acyl-10 phénothiazines.

Halogénure de 10-phénothiazyl magnésium. — A la solution éthérée d'halogénure d'alcoyl magnésium, refroidie à zéro degré, on ajoute par petites fractions, la phénothiazine en poudre fine et sèche, (molécule à molécule). L'halogénure de 10-phénothiazyl magnésium cristallise partiellement. L'addition à cette suspension du chlorure d'acyle (1 mol) permet de libérer après le traitement habituel, l'acyl-10 phénothiazine correspondante, que l'on purifie par cristallisation fractionnée dans des solvants appropriés. Les rendements sont presque quantitatifs. Ces substances ne donnent ni oximes, ni semicarbazones, ni thiosemicarbazones, ni phényl-hydrazones; toutes régénèrent par action de la potasse alcoolique chaude la phénothiazine.

Acétyl-10 phénothiazine ($C_{14}H_{11}ONS$) [1], prismes incolores dans l'éthanol, F 198°, peu soluble dans l'éther, le benzène, plus soluble dans l'éthanol et le propanol.

Chloroacétyl-10 phénothiazine ($C_{14}H_{10}ClONS$), plaques rectangulaires incolores, F 112° dans l'éthanol et dans l'éthanol-benzène. Dosage d'azote trouvé %, N, 5,11, calculé, 5,08.

Propionyl-10 phénothiazine ($C_{15}H_{13}ONS$) petits grains, F 89° dans l'éther de pétrole-benzène et dans l'éthanol. Très soluble dans les solvants organiques courants. Dosage d'azote trouvé %, N 5,49, calculé, 5,45.

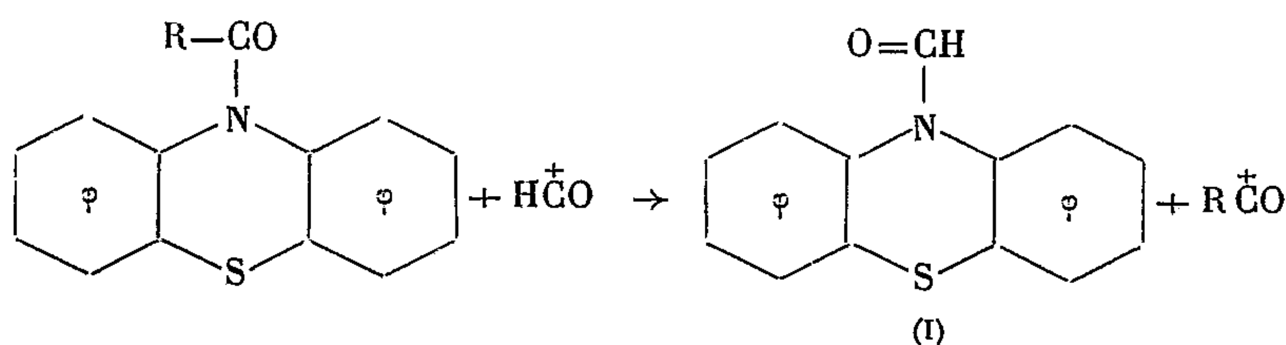
Butyryl-10 phénothiazine ($C_{16}H_{16}ONS$), petits cristaux tabulaires, F 94°, dans l'éther de pétrole-benzène, puis l'éthanol à 95°. Dosage d'azote, trouvé % N, 4,94, calculé, 5,20.

(*) Séance du 8 avril 1953.

(1) Bernthsen, *Ann. der Chemie*, 230, 1885, p. 95.

Benzoyl-10 phénothiazine ($C_{19}H_{13}ONS$), aiguilles incolores dans l'éthanol à 95°, F 174°. Rendement 86 %. Dosage d'azote, trouvé N %, 4,52, calculé, 4,62. Fraenkel ([2]) donne F 170°, pour le produit obtenu par une autre voie.

B. Réaction avec le N-méthyl formanilide en présence d'oxychlorure de phosphore. La réaction du N-méthyl formanilide sur la phénothiazine et un certain nombre d'acyl-10 phénothiazines, a été étudiée. Elle est d'un type analogue à l'acylation par Friedel et Crafts; en effet dans le cas général, l'acylation par Friedel et Crafts, et la réaction du N-méthyl formanilide peuvent se représenter par l'équation : $ArH + R\overset{+}{C}O \rightarrow ArCOR + H^+$, avec R = aryl ou alkyl dans la réaction de Friedel et Crafts, et R = H dans la réaction du N-méthyl formanilide. La réaction du N-méthyl formanilide avec les acyl-10 phénothiazines, suit un cours différent :



Son rendement en formyl phénothiazine doit dépendre de la force acide du cation $R—\overset{+}{C}O$, comparativement au cation $H\overset{+}{C}O$; et aussi, de l'encombrement spatial du substituant acylé, dans la mesure où il peut gêner l'approche de l'ion formylium. Sur la base de cette hypothèse, les acyl-10 phénothiazines soumises à l'expérience, ont été choisies dans les trois groupes suivants :

a. Le substituant acyl dérive d'un acide plus fort que l'acide formique.

b. Le substituant acyl dérive d'un acide plus faible que l'acide formique.

c. Le substituant acyl dérive d'un acide plus faible que l'acide formique, mais il a un encombrement important.

Dans chaque cas la réaction est effectuée dans l'*o*-dichlorobenzène comme solvant, et pour obtenir des résultats comparables on a maintenu constants les rapports

$$\frac{[\text{N-méthylformanilide}]}{[\text{Acyl-10 phénothiazine}]} = 1,1 \quad \text{et} \quad \frac{[\text{oxychlorure de phosphore}]}{[\text{N-méthylformanilide}]} = 1,$$

ainsi que la température et le temps de réaction. Quand ce temps est atteint, on ajoute de la glace et une solution glacée d'acétate de sodium, puis on extrait rapidement à l'éther-benzène. La solution éthéro-benzénique abandonne un résidu qui est distillé sous vide.

1° *Avec la phénothiazine* la distillation permet de séparer deux fractions, l'une $É_2$ 50-110°, qui est l'*o*-dichlorobenzène et la N-méthylaniline,

([2]) *Ber. der. Chem. Gesells.*, 18, 1885, p. 1844.

l'autre $É_2$ 50-210°, dont la cristallisation dans l'alcool a 95° sépare la phénothiazine qui n'a pas réagi de la formyl-10 phénothiazine (I), aiguilles soyeuses blanches, F 145°. Rdt 65 %. Dosage d'azote trouvé %, N 6,45, calculé 6,17.

2° *Avec quelques acyl-10 phénothiazines.* — Les conditions expérimentales restant identiques dans tous les cas examinés, on retrouve dans la fraction $É_2$ 160-210° la formyl-10 phénothiazine, F 145° identifiée par son point de fusion, et par point de fusion mélangé avec un échantillon de formyl-10 phénothiazine pure. Cette formyl-10 phénothiazine est toujours souillée d'une petite quantité de phénothiazine, F 181°. Cependant si l'on exprime le rendement en formyl-10 phénothiazine obtenue, par la fraction molaire de la formyl-10 phénothiazine dans le mélange, on observe que le rendement augmente dans l'ordre : chloracétyl-10 phénothiazine, acétyl-10 phénothiazine, butyryl-10 phénothiazine, propionyl-10 phénothiazine.

Dans le cas de la benzoyl-10 phénothiazine on n'a pu mettre en évidence dans le produit distillé la présence de formyl-10 phénothiazine, la benzoyl-10 phénothiazine de départ restant inattaquée.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Crotonisation d'une cétone cyclique, la cyclohexanone, par l'intermédiaire des échangeurs d'ions.* Note de M. **Georges Durr**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, l'auteur met en évidence l'action des échangeurs d'ions dans la condensation de la cyclohexanone sur elle-même ou avec la benzaldéhyde.

Nous avons montré (1) que la condensation des aldéhydes aliphatiques pouvait être effectuée à l'aide des échangeurs d'anions. Nous avons étendu notre travail à la condensation d'une cétone cyclique, la cyclohexanone, soit sur elle-même, soit sur la benzaldéhyde.

1. *Condensation de la cyclohexanone sur elle-même.* — Contrairement à ce qui se produit dans le cas des aldéhydes linéaires, les échangeurs d'anions n'ont donné aucun résultat. Nous avons alors employé un échangeur de cations : Amberlite IR-120 (résine à fonction SO_3H^-).

Le mélange cyclohexanone (100 g) + échangeur de cations (10 g) a été maintenu pendant 2 h à la température de 130-140° C. Il se forme de l'eau que l'on élimine au fur et à mesure à l'aide d'un décanteur. On sépare l'échangeur par filtration et l'on distille. On obtient : 1° de la cyclohexanone n'ayant pas réagi; 2° une huile distillant à 137-139° C sous 10 mm. Cette huile donne avec l'hydroxylamine une oxime dont le point de fusion est F 146-148° C. Ces caractéristiques permettent d'identifier le cyclohexylidène-1 cyclohexanone-2; 3° un résidu assez abondant que l'on

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1038, 1314 et 1402.

essaie de fractionner. La distillation sous vide de 10 mm commence à 180° C et se poursuit sans palier jusqu'à 250° C. Le distillat se présente sous forme d'une huile très visqueuse de couleur jaune-clair. Il semble que cette huile soit un mélange de polymères de la cyclohexanone, la polymérisation augmentant avec l'élévation de température. Enfin dans le ballon il reste une masse noire, solide, brillante, très dure (résines).

La crotonisation de la cyclohexanone se fait donc en présence d'échangeurs de cations; le principal produit de condensation est la cyclohexylidène-1 cyclohexanone-2. Les rendements sont assez faibles de l'ordre de 20 %, surtout à cause de la polymérisation et de la résinification de la cyclohexanone, difficiles à éviter.

2. *Condensation de la cyclohexanone sur le benzaldéhyde.* — Cette condensation peut se faire soit avec les échangeurs d'anions, soit avec les échangeurs de cations.

1° *Avec un échangeur d'anions : Amberlite* I R-4B (*résine aminée*). — On fait réagir 100 g de benzaldéhyde sur 100 g de cyclohexanone en présence de 10 g d'échangeur. On maintient la température entre 120 et 130° C pendant 2 h. Après avoir séparé l'échangeur, on distille sous pression ordinaire pour séparer le benzaldéhyde et la cyclohexanone non entrés en réaction. Le résidu est distillé sous vide et donne comme produit principal une huile jaune (E_{20} 185-195° C) qui se solidifie en masse pâteuse. On dissout dans l'alcool chaud; par refroidissement on a des cristaux jaunes (F 116,5° C). Une recristallisation dans l'alcool donne F 117,5°. Ces cristaux sont la dibenzylidène-1-3 cyclohexanone-2.

Analyse. — Théorie %, C 87,6; H 6,6; trouvé %, C 87,95; H 6,3.

Dans un essai semblable réalisé à température plus élevée (entre 130 et 140° C), on a obtenu une huile assez visqueuse qui laisse déposer des cristaux de dibenzylidène-1-3 cyclohexanone-2. L'huile résiduelle est soumise à la distillation fractionnée. Une fraction passe à 174-176° C sous une pression de 10 mm et se solidifie par refroidissement. Ces cristaux sont très solubles dans l'alcool même froid; on les purifie par recristallisation dans le toluène. Leur point de fusion est F 55° C (non cor.). Ce sont des cristaux de benzylidène-1 cyclohexanone-2.

Analyse. — Théorie %, C 83,87; H 7,53; trouvé %, C 82,93 ; H 7,04.

Dans ces deux essais nous avons obtenu une proportion assez importante de polymères et de résine dus vraisemblablement au chauffage prolongé de la cyclohexanone.

2° *Avec un échangeur de cations : Amberlite* IR-120 (*résine sulfonée*). — Cet essai a été fait dans les mêmes conditions de température. Les résultats sont semblables à ceux des expériences précédentes; toutefois nous avons obtenu une proportion plus forte de dibenzylidène-1-3 cyclohexanone-2, une proportion très faible de benzylidène-1 cyclohexanone-2;

de plus nous n'avons pas obtenu de cyclohexylidène-1 cyclohexanone-2 qui se produit normalement lorsqu'on traite la cyclohexanone par un échangeur de cations.

Pour éviter la formation de polymères et de résines nous avons imaginé de laisser tomber goutte à goutte la cyclohexanone dans le mélange benzaldéhyde-échangeur préalablement porté à la température de réaction. Cet essai ne nous a pas donné de meilleurs résultats.

Conclusion. — La condensation du benzaldéhyde et de la cyclohexanone peut se faire en présence d'échangeurs d'anions ou de cations; le produit principal est la dibenzylidène-1-3 cyclohexanone-2; on obtient aussi une faible proportion de benzylidène-1 cyclohexanone-2 et une assez forte proportion de produits mal définis : polymères et résines dus à la cyclohexanone.

Au contraire, la condensation de la cyclohexanone sur elle-même ne se fait qu'en présence des échangeurs de cations. On obtient seulement le cyclohexylidène-1 cyclohexanone-2 comme produit de condensation.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les réactifs et les produits de cyclisation des pseudoionones.* Note de M. **Yves-René Naves**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation des pseudoionones peut conduire, non seulement aux ionones, mais encore et parfois exclusivement à des substances à squelette isoiononique (*p*-menthanyl 1-propanique).

Depuis près de 60 ans, la cyclisation des pseudoionones n'a été envisagée qu'en termes de production d'ionones α et β [1], [2]. On a toutefois signalé, de divers côtés, que celles-ci sont accompagnées par des proportions plus ou moins fortes d'autres produits de cyclisation ou de transformation dont l'ensemble est qualifié de « terpènes » [3].

J'ai étudié ces prétendus « terpènes », avec l'assistance expérimentale de MM. Vladimir Grampoloff, Pierre Bachmann, Robert Wahl, Pierre Ardizio et Claude Favre notamment et nous avons reconnu, qu'en outre de la tricycloionone déjà décrite [3], ils comprennent principalement des oxydes $C_{13}H_{20}O$, des cétones isomères auxquelles nous réserverons le nom d'*isoionones*, ainsi que des hydrates $C_{13}H_{22}O_2$ aisément transformables en oxydes et, par l'intermédiaire de ceux-ci, en isoionones.

Déjà, l'an dernier, Ardizio et moi avons rencontré parmi les produits

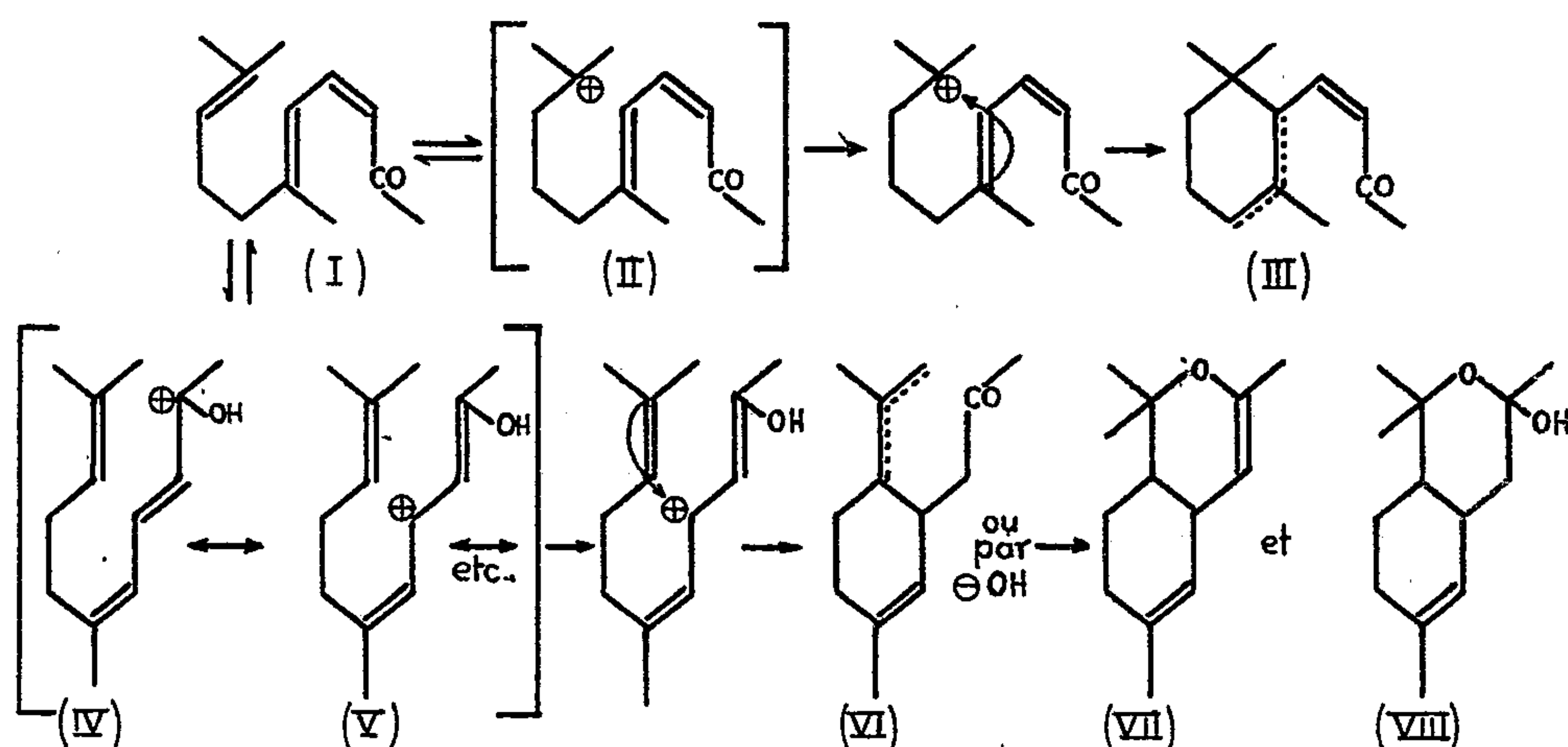
(1) *Voir* Simonsen et Owen, *The Terpenes*, 2e édit., Cambridge, 1947, 1, p. 122.

(2) Bedoukian, *Perfumery synthetics and isolates*, New-York, 1951, p. 249.

(3) Naves et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 645.

de cyclisation de pseudoirones (méthyl-3 pseudoionones) par BF_3, des oxydes $C_{14}H_{22}O$ ([4]). Nous avons reconnu depuis que ces oxydes sont eux-mêmes accompagnés des homologues, qui seront décrits plus tard, des isoionones et des hydrates $C_{13}H_{22}O_2$.

Tandis que l'on peut rapporter la production des ionones α et β (III) à l'attaque intramoléculaire de l'ion carbonium (II), formé par les pseudo-ionones (I) au contact d'un acide, par la liaison insaturée en 6, celle des isoionones (VI), des oxydes (VII) et des hydrates (VIII) peut résulter de l'attaque de l'ion carbonium (V), correspondant à l'une des structures de I mésomères, par la liaison insaturée en 2.



J'ai constaté que les rendements en ionones d'une part, et en dérivés isoiononiques d'autre part *dépendent du réactif de cyclisation.* Les acides de Lewis les plus forts conduisent aux ionones alors que les autres (parmi lesquels nous comprendrons l'eau) donnent d'autant plus de substances isoiononiques qu'ils sont plus faibles, ce qui va même jusqu'à l'absence d'ionones. On peut attribuer *ce privilège des acides forts* soit à la production d'un ion carbonium IV, soit à la formation aisée d'un complexe cétonique covalent. *L'aptitude particulière de* BF_3 *à la production d'un tel complexe expliquerait le rendement élevé en ionones que livre l'emploi de ce réactif.*

Le tableau suivant indique la composition approchée des produits de cyclisation $E_4 < 118°$, les modes opératoires de cyclisation étant tirés de la littérature. Les analyses ont été déduites de mesures physiques (E, d, n, spectres ultraviolets et infrarouges) et de données chimiques (productions de dérivés) dans des conditions qui seront rapportées ailleurs. Les produits isoiononiques peuvent exister comme isomères insaturés en 6 au lieu de 1.

([4]) Naves et Ardizio, *Comptes rendus,* 235, 1952, p. 579.

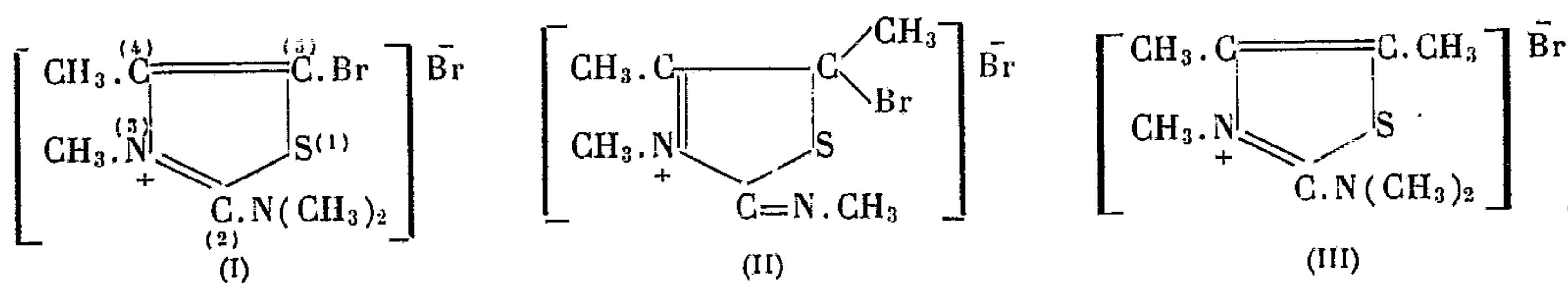
Réactif.	Ionones.	Oxydes.	Isoionones et $C_{13}H_{22}O_2$.
BF_3 (5)	90	4	4
H_2SO_4, 62,5 % (6)	78	8	6
H_3PO_4, 85 % (6)	78	8	6
HCO_2H, 98 % (6)	72	8	12
$AlCl_3$, CS_2 (6)	15	60	15
$ZnCl_2$, CH_3CO_2H (6)	15	55	20
$CH_3.CO_2Na$, Aq (7)	–	60	30
p-crésol (8)	–	40	50
Acide salicylique (8)	–	10	70
H_2O (7)	–	–	75

Je me bornerai à signaler ici que plusieurs des oxydes sont identifiables par les semicarbazones des hydroxydihydroisoionones correspondantes, F 210-211°; 175-175°,5; 159,5-160°; que les isoionones le sont par leurs phényl-4 semicarbazones, F 168-169° (D. N. P., F 101-102°); 158-159° (semicarbazone, F 190-191°); 137-138° (D. N. P., F 102-103°; semicarbazone, F 161-162°), que les hydrates sont aisément convertibles en oxydes et en isoionones et que toutes ces substances ont été parfaitement caractérisées par leurs spectres infrarouges.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action du brome sur trois nouveaux dérivés méthylés de l'amino-2 thiazol.* Note de Mlle **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le bromure de diméthylamino-2 diméthyl-3.4 bromo-5 thiazolium (I), le brome est inerte. Dans celui du méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 bromo-5 thiazolinium (II), le brome est négatif, mais a une labilité diminuée. Le bromure de diméthylamino-2 triméthyl-3.4.5 thiazolium (III) ne peut être bromé. Ces trois composés, sels de bases fortes, donnent une combinaison d'addition avec le brome.

J'ai terminé l'étude des produits résultant de l'action du brome sur l'amino-2 thiazol et sur tous ses dérivés mono et polyméthylés, par celle du bromure de diméthylamino-2 diméthyl-3.4 bromo-5 thiazolium (I); du bromure de méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 bromo-5 thiazolinium (II) et du bromure de diméthylamino-2 triméthyl-3.4.5 thiazolium (III).



(5) Kitchens (Givaudan et Cie), brevet français n° 975 444, 1948.

(6) Earl Royals, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 1946, p. 548.

(7) Alexander, brevet allemand n° 137 647 (Friedländer, 7, 1902-1904, p. 735).

(8) Schultz et Göttelmann, brevet allemand n° 288 688 (Friedländer, 12, 1914-1916, p. 561).

Pour obtenir le composé (I), on commence par préparer le chlorure de diméthylamino-2 diméthyl-3.4 thiazolium [$C_7H_{13}N_2S, Cl$] par action de la triméthyl-thiourée sur la monochloracétone.

Les cristaux formés, à la glacière, essorés par centrifugation sont très solubles dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, solubles dans l'acétone à chaud, dans le dioxane, insolubles dans le chloroforme.

Après transformation du chlorhydrate en bromhydrate, on traite par le brome en milieu bromhydrique. Un précipité jaune-orangé se forme, produit d'addition du bromure de diméthylamino-2 diméthyl-3.4 bromo-5 thiazolium et d'une molécule de brome [$C_7H_{12}N_2SBr_2 + Br_2$]. Ce composé d'addition est insoluble dans l'eau, soluble dans les alcools méthylique et éthylique, l'acétone; peu soluble dans le chloroforme; insoluble dans l'éther et le benzène. Il est stable à l'air, recristallise dans l'alcool méthylique, ne perd pas de brome à 100°, se décompose au-dessus de 120°.

Après dissolution dans l'alcool méthylique et traitement par l'amylène, on obtient le bromure de diméthylamino-2 diméthyl-3.4 bromo-5 thiazolium [$C_7H_{12}N_2SBr_2$], (I), F 95°, très soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme; soluble à chaud dans l'acétone, insoluble dans le benzène et l'éther.

Le brome, situé en position (5), est inerte et stable, on peut chauffer la solution aqueuse sans qu'il y ait perte de brome substitué, alors que dans le composé analogue non méthylé sur l'azote (3), le brome était positif et labile [1].

Le bromure de méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 bromo-5 thiazolinium, [$C_7H_{12}N_2SBr_2$], (II), est préparé par action du brome sur le bromure de méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 thiazolinium, [$C_7H_{13}N_2SBr$], en solution bromhydrique; la synthèse de ce dernier (aiguilles F 103°), étant effectuée à partir de la diméthyl-thiourée symétrique et de la méthyléthylcétone monobromée.

Ce que l'on obtient après bromuration du bromure de méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 thiazolinium, c'est un composé d'addition d'une molécule de bromure de méthylimino-2 triméthyl-3.4.5 bromo-5 thiazolinium et d'une molécule de brome, [$C_7H_{12}N_2SBr_2 + Br_2$]. Ce composé d'addition orangé se présente sous forme d'aiguilles, insolubles dans l'eau froide, se décomposant dans l'eau chaude; très solubles dans l'alcool méthylique chaud (recristallisation); solubles à froid dans l'alcool éthylique et le chloroforme; insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. Dans l'acétone, à froid, il perd son brome d'addition, ainsi que lorsqu'on le traite par l'amylène en solution méthylique. On a alors le composé bromé en (5), (II), qui possède des propriétés tout-

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 847.

à-fait analogues à celles décrites ([2]) pour le dérivé non méthylé sur l'azote lié au carbone (2).

Le brome reste négatif, mais sa labilité est très diminuée.

Quant au bromure de diméthylamino-2 triméthyl.3.4.5 thiazolium [$C_8H_{15}N_2S$ Br], (III), préparé par action de la triméthylthiourée sur la méthyléthylcétone monobromée, il est très hygroscopique et soluble dans tous les solvants usuels sauf l'éther de pétrole.

Traité par le brome, en milieu bromhydrique, il ne donne pas de produit de substitution bromé, puisqu'il ne peut pas prendre la forme imino-2 thiazoline ([3]), mais seulement une combinaison d'addition [$C_8H_{15}N_2SBr + Br_2$], cristallisée en aiguilles, elle est insoluble dans l'eau froide, se décompose dans l'eau chaude, très soluble à chaud dans l'alcool méthylique, moins à froid; insoluble dans l'alcool absolu froid, très soluble à chaud (recristallisation), soluble à froid dans le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Le brome d'addition peut être éliminé par simple dissolution dans l'amylène ou l'acétone à froid et, par évaporation, c'est alors le produit initial, cristallisé en lamelles, qui est récupéré.

Les composés (I), (II) et (III) se comportent comme des sels de bases fortes, dont la solution aqueuse prend un pH élevé par addition d'une très petite quantité de soude, ce qui est bien d'accord avec les formules proposées, qui contiennent un azote quaternaire.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les possibilités de détermination directe des paramètres d'organisation cristalline.* Note (*) de M. **Jacques Mering** et Mme **Jacqueline Longuet-Escard**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué que l'organisation d'un élément cristallin peut être statistiquement décrite par une fonction $g(\vec{\rho})$, déduite de la mesure des intensités des rayons X diffusés. Cette détermination suppose la possibilité d'explorer l'espace réciproque dans toute son étendue, condition réalisée seulement lorsque l'ensemble de la substance adopte la forme d'un macrocristal mosaïque. (Nous laissons de côté les questions de convergence, et de limitation, par la longueur d'onde utilisée, du domaine mesurable). Toutefois le système étudié se présente fréquement à l'état d'ensembles polycristallins désorientés. L'intensité diffusée, dans une direction donnée, est alors la moyenne des intensités interceptées, dans l'espace réciproque, par la sphère de

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 965.
([3]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 964.

(*) Séance du 13 avril 1953.
([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1501.

rayons $|s|$. Dans certains cas simples, on peut déterminer quelques caractéristiques essentielles de la fonction $G(\vec{s})$.

Lorsque l'intensité (et par conséquent la fonction G) est concentrée au voisinage d'une rangée passant par l'origine du réseau réciproque, la photométrie, en fonction de $|s|$, des réflexions appartenant à cette rangée, peut être assimilée (au facteur de normalisation près), à la fonction $G'(Z)$ définie par

$$G'(Z) = \int G(\vec{s})\, d\sigma,$$

Z est la projection du vecteur de diffusion sur la rangée considérée, et $d\sigma$ un élément du plan qui lui est perpendiculaire; l'intégration est limitée évidemment au domaine étroit où G garde une valeur appréciable autour de la rangée. Considérons maintenant, dans l'espace de la fonction $g(\vec{\rho})$ [1], un axe z, parallèle à la direction de la rangée du réseau réciproque, pour laquelle la fonction $G'(Z)$ a été mesurée : l'axe z traverse une succession de plans qui lui sont perpendiculaires, chacun portant un ensemble de nœuds diffus. Dans chaque plan, projetons sur l'axe z le nœud qui lui est le plus voisin et soit $g'(z)$ la fonction définie par cette projection. On peut facilement démontrer que $g'(z)$ s'obtient par une transformation de Fourier de $G'(Z)$. La fonction $g'(z)$ fournit une représentation statistique des paramètres d'organisation, perpendiculairement à la direction du plan considéré. Ce résultat s'apparente étroitement à celui que Warren et Averbach [2] ont énoncé pour le réseau cubique, mais la relation entre g' et G' est valable pour n'importe quel système cristallin.

Si $g'(z)$ se présente comme une succession de maxima diffus séparés par l'équidistance des plans considérés, la forme des maxima donne une description de la distorsion, et la décroissance de leurs contenus conduit à la représentation statistique des dimensions des éléments cristallins, dans la direction choisie. L'exploration de plusieurs rangées passant par l'origine peut donc fournir une description de l'organisation cristalline dans plusieurs directions.

La fonction $G(\vec{s})$ peut être concentrée, dans l'espace réciproque, autour de rangées parallèles, mais ne passant pas par l'origine : c'est notamment ce qui a lieu pour les édifices en couches, et pour les édifices comportant des « erreurs d'empilement » ou des macles. Soit s_0 la distance d'une rangée à l'origine de l'espace réciproque : la fonction $G'(Z)$ est alors donnée (au facteur de normalisation près), par la transformation de Laue-Warren [3].

$$G'(Z) = \frac{I(|s|)}{|F(Z)|^2}|s|(|s|^2 - |s_0|^2)^{\frac{1}{2}}.$$

---

[2] *J. appl. Phys.*, **21**, 1950, p. 595; **23**, 1952, p. 497 et **23**, 1952, p. 1059.
[3] *Phys. Rev.*, **59**, 1941, p. 693.

Cette transformation n'est valable que pour $s \gg s_0$. Dans la région de $s \simeq s_0$, on peut employer le mode de calcul de Brindley et Mering ([4]), qui donne alors des renseignements sur la structure transversale des rangées.

En résumé, la méthode exposée consiste à reconstituer, dans la mesure du possible, les éléments essentiels de l'espace réciproque, à partir des données de diffraction de substances polycristallines. Ces éléments peuvent alors être exploités en appliquant les principes indiqués dans la Note précédente ([1]).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Structure des cristaux de soude à sept molécules d'eau.* Note de M. **Philip Hemily**, transmise par M. Charles Mauguin.

$NaOH\,7H_2O$ fond à $-20°$ C environ. Pour la préparation et le transport des cristaux nous avons employé la technique expérimentale de M. L. Bouttier ([1]) modifiée par V. Luzzati ([2]). Les cristaux que nous avons obtenus se présentent sous la forme d'aiguilles parallèles à l'axe cristallographique *c*.

Au moyen de la chambre de Weissenberg nous avons exploré tout l'espace réciproque accessible au rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

$NaOH\,7H_2O$ cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie $P2_1/C(C_{2h}^5)$. La maille élémentaire contient $4(NaOH\,7H_2O)$: elle est définie par les paramètres : $a = 7{,}32$ Å ; $b = 16{,}38$ Å ; $c = 6{,}88$ Å, $\beta = 92°55'$.

La structure a été résolue par l'interprétation de la fonction de Patterson calculée dans l'espace à trois dimensions. Les coordonnées définitives ont été mesurées sur les projections XY et YZ de la densité électronique, calculée au moyen des séries de Fourier.

Les coordonnées atomiques sont portées sur le tableau suivant :

	Na.	OH.	O_1.	O_2	O_3.	O_4.	O_5.	O_6.	O_7.
$\frac{x}{a}$	0,541	0,180	0,755	0,309	0,537	0,547	0,228	0,854	0,056
$\frac{y}{b}$	0,244	0,071	0,241	0,227	0,109	0,108	0,040	0,078	0,150
$\frac{z}{c}$	0,529	0,100	0,296	0,264	0,996	0,619	0,500	0,190	0,780

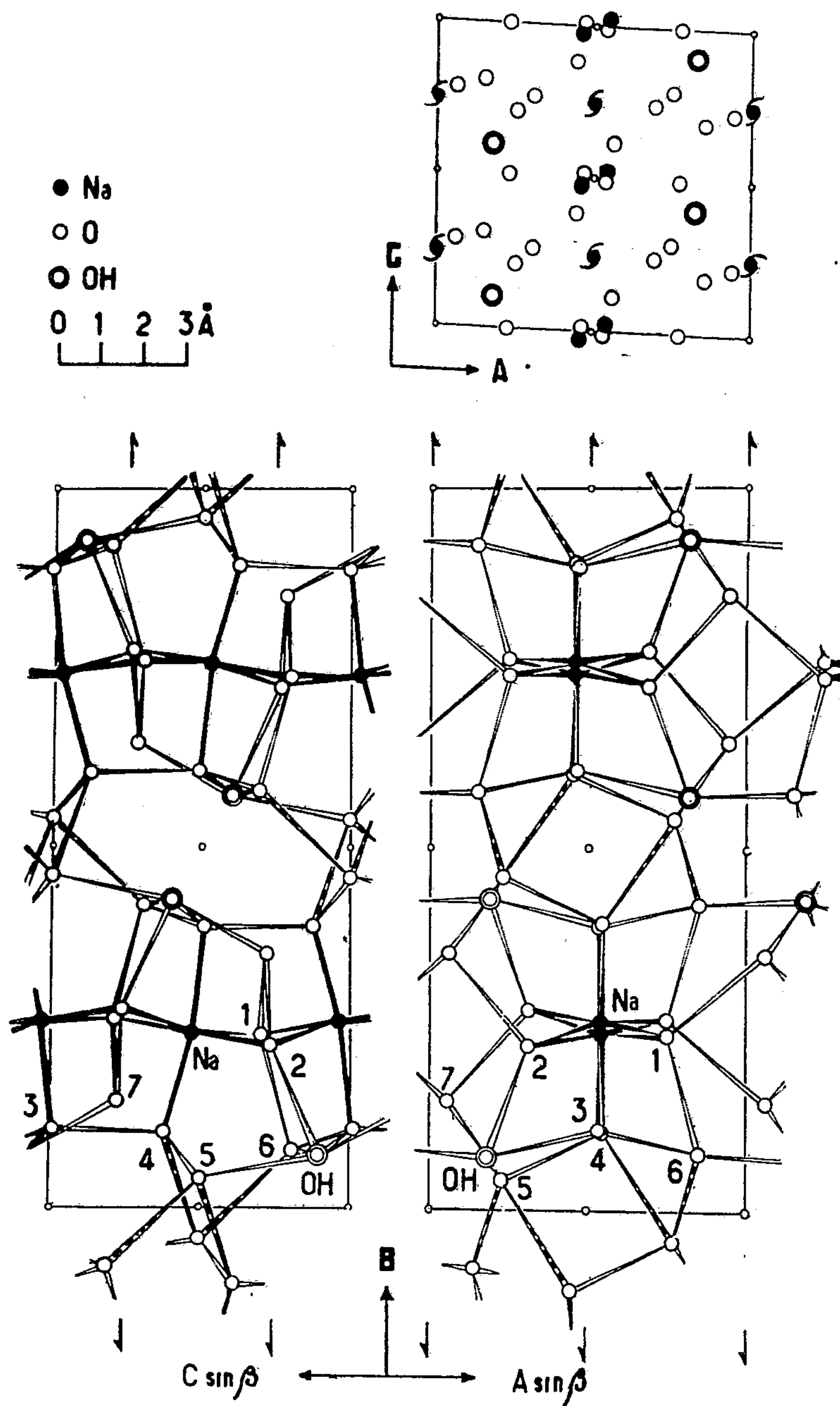
Les trois projections de la maille élémentaire, avec l'emplacement des atomes et des éléments de symétrie, sont représentées dans la figure 1. Nous avons indiqué par un trait plein les distances interatomiques sodium-oxygène les plus courtes. Les liaisons hydrogène entre les atomes d'oxygène ont été indiquées par un double trait. Les autres distances interatomiques oxygène-

([4]) *Acta Crystal.*, 4, 1951, p. 441.

([1]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1419.

([2]) *Acta Crystallographica*, 6, 1953, p. 152.

oxygène comprises entre 2,95 et 3,10 Å, plus longues que les liaisons hydrogène normales ont été indiquées par un trait interrompu.



Autour de chaque atome de sodium se trouvent six atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,29 et 2,46 Å, et formant un octaèdre légèrement déformé.

Chacun des atomes O_5 et O_6 se trouve au centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène (disposition similaire à celle qui existe dans la glace) et échange des liaisons hydrogène avec chacun des oxygènes des sommets à condition de considérer les deux liaisons plus longues (2,96 Å) et (3,06 Å) comme des liaisons hydrogène.

Chacun des atomes O_3 et O_4 se trouve au centre d'un tétraèdre formé par trois atomes d'oxygène, avec lesquels ils échange des liaisons hydrogène [à condition de considérer la liaison plus longue (3,06 Å) comme une liaison hydrogène], et par un atome de sodium.

Chacun des atomes O_1 et O_2 se trouve aussi au centre d'un tétraèdre, défini par deux atomes d'oxygène avec lesquels ils échangent des liaisons hydrogène, et par deux atomes de sodium situés à des distances comprises entre 2,29 et 2,46 Å.

L'atome O_7 est pratiquement équidistant des trois atomes O_1, O_2, OH avec lesquels il échange des liaisons hydrogène.

On peut distinguer le groupe OH des oxygènes par la disposition différente des atomes qui l'entourent; il échange cinq liaisons hydrogène [disposition similaire à celle qui existe dans la soude à 4 molécules d'eau ([3])].

MINÉRALOGIE. — *Sur une montmorillonite à texture fibreuse*. Note de Mlle **Simonne Caillère**, Mme **Agnès Oberlin Mathieu-Sicaud** et M. **Stéphane Hénin**, transmise par M. Charles Mauguin.

Dans les cryptes de la pegmatite de Maharitra (Madagascar), A. Lacroix a recueilli un minéral d'un jaune chamois onctueux au toucher, recouvrant des cristaux drusiques. Malgré une analyse un peu anormale, l'aspect fibreux de l'échantillon avait conduit cet auteur à le classer provisoirement dans le groupe des palygorskites ([1]). A. Fersman ([2]) n'a pas confirmé ce diagnostic sans toutefois pouvoir rattacher le minéral à une espèce connue.

Nous avons repris cette étude en effectuant l'examen aux rayons X d'une fibre prélevée avec précaution. Le cliché obtenu est celui d'une fibre, mais ne correspond pas au diagramme de la palygorskite. En particulier, un ensemble de raies de la ligne équatoriale s'identifie à la série (00 l) d'une montmorillonite. La fibre imbibée de glycérol montre le gonflement intrastructural de ce minéral.

([3]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2085.

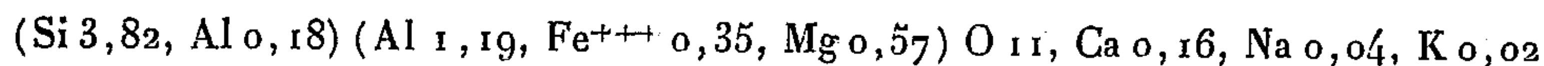
([1]) A. Lacroix, *Minéralogie de Madagascar*, **1**, Paris, 1922, p. 493.

([2]) *Les palygorskites* (en russe) (*Mémoires Acad. Sc. de Saint-Pétersbourg*, 1913, p. 1-430.)

Après chauffage à 300° la série ($00l$) se réduit aux trois raies de 1er, 2e et 3e ordre avec une équidistance principale de 9,5 Å. Il est donc hors de doute que le minéral est une montmorillonite. C'est d'ailleurs ce que viennent confirmer la courbe d'analyse thermique différentielle et le diagramme thermopondéral.

Enfin l'analyse chimique a fourni les résultats suivants, un peu différents de ceux obtenus par M. Arsandaux [1] : SiO_2, 50,40; Fe_2O_3, 6,--; Al_2O_3, 15,30; CaO, 1,90; MgO, 5,--; K_2O, 0,15; Na_2O, 0,30; $H_2O^{\pm}$ 21,20; total : 100,25.

Le minéral de Maharitra a donc la formule structurale suivante :



(Si 3,82, Al 0,18) (Al 1,19, Fe^{+++} 0,35, Mg 0,57) O 11, Ca 0,16, Na 0,04, K 0,02

correspondant à une capacité d'échange de cations de 110 milliéq. pour 100 g de produit sec et l'on a vérifié par un essai direct que le potassium, le sodium et une partie importante du calcium étaient remplaçables par NH_4 d'une solution d'acétate d'ammonium.

Une fraction du minéral a été triturée dans une solution de citrate de sodium, dispersée puis examinée au microscope électronique. On a pu constater, après ombrage de la préparation, que les cristallites avaient l'aspect de rubans analogues à ceux de la saponite et de certaines nontronites.

La nature montmorillonitique de l'échantillon se trouvant ainsi établie, il restait à chercher l'origine de sa texture fibreuse. Dans ce but, une petite quantité de matériel a été dispersée puis déposée par évaporation dans une capsule à fond plat. Le dépôt ainsi obtenu a été gratté avec une lame de rasoir faisant un angle aigu avec sa surface. Il s'est détaché un mince copeau qui s'enroulant sur lui-même a pris l'allure d'une fibre. Examinée aux rayons X, cette « fibre artificielle » donne deux diagrammes superposés. L'un correspond à celui d'une plaquette de montmorillonite montrant une série ($00\,l$) orientée, l'autre à un diagramme de Debye et Scherrer limité à la série (hk). Si l'on superpose un tel diagramme à celui de la fibre naturelle, on constate que toutes les traînées et les taches de ce dernier se situent respectivement sur les lignes ou les taches du premier. En particulier, on observe sur la ligne équatoriale du cliché de la fibre naturelle trois interférences attribuables à (02), (04) et (06) qui se situent exactement sur le diagramme de Debye de la « fibre artificielle ». La présence de ces taches sur la ligne équatoriale montre que la fibre est probablement formée par un empilement des feuillets enroulés parallèlement à l'axe (10) Cette disposition est possible puisque nous savons que le minéral de Maharitra est constitué par des feuillets allongés. Une telle interprétation est confirmée par le fait que l'équidistance déduite des intervalles entre les lignes du cliché est de 5,15 Å correspondant à a du minéral. Comme on

peut le prévoir d'après cette explication, le gonflement et le chauffage ne modifient ni les intervalles entre les lignes, ni la position des traînées ou taches sur ces lignes, exception faite pour celles correspondant à la série (00 *l*) d'ailleurs toutes situées sur la ligne équatoriale. L'intérêt essentiel de ce diagramme vient de ce qu'il permet de dissocier et d'étudier séparément les réflexions (*ok*) qui donnent des lignes très fines, alors qu'elles sont habituellement confondues sur le diagramme de Debye et Scherrer avec les réflexions (*hk*) généralement étalées.

C'est le deuxième exemple de minéral montmorillonitique à texture fibreuse que nous signalons, puisque des saponites ([3]) avaient donné des diagrammes ayant déjà les mêmes caractères, bien que moins nets.

MINÉRALOGIE. — *Minéralogie des apatites calciques. Facteurs de solubilité.* Note de M. **Léon Visse**, transmise par M. Charles Mauguin.

On a étudié le minéral phosphocalcique apatitique de nombreux phosphates naturels de divers types pétrographiques (massifs, concrétionnés, coprolithiques et pseudoolithiques), et d'origine différente (sédimentaire et éruptive), séparé, quand cela fut nécessaire, des minéraux stériles d'exogangue et d'endogangue ([1]), des matières organiques et éventuellement des débris osseux.

1° La détermination des paramètres cristallins, effectuée d'après les diagrammes de rayons X (rayonnement monochromatique $K\alpha$ du Cu) permet de distinguer trois groupes principaux d'apatites calciques : l'hydroxyapatite ($a = 9{,}40$ Å $\pm 0{,}01$; $c/a = 0{,}730$), la fluorapatite ($a = 9{,}36$ Å $\pm 0{,}01$; $c/a = 0{,}733$), et un troisième groupe, constitué par le minéral « banal », plus ou moins fluoré (fluocollophanite) des phosphates d'origine marine (Maroc, Algérie, Tunisie, Sénégal, Floride, etc. et par la francolite (staffélite des minéralogistes). Il se distingue des précédents par des valeurs de *a* généralement comprises entre 9,32 et 9,34 Å, et par de très nettes modifications de position de certaines raies de diffraction, telle que 034 qui peut se dédoubler, et par un élargissement très marqué des doublets 160-161 et 261-145.

J'interprète les caractéristiques de ce troisième groupe comme la preuve de l'existence des fluorapatites carbonatées ([1]), démontrée par :

a. L'existence de CO_2 résiduel ([2]) ([3]), après destruction, par des solutions bouillantes de sels ammoniacaux (nitrate par exemple), des inclusions de CO_3Ca (endocalcite), presque toujours présentes dans les produits étudiés et vérification de leur disparition, au microscope, ou par l'absence de CaO libre dans les produits soumis à la calcination (1000°), ou par

([3]) S. Caillère et S. Hénin, *Clay Min. Bull.*, n° 4, 1949, p. 138-144.

([1]) L. Visse, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 18, 1948, p. 676.
([2]) L. Visse, *C. R. S. S. G. F.*, 1949, p. 251.
([3]) L. Visse, *C. R. S. S. G. F.*, 1949, p. 376.

l'analyse thermique différentielle (disparition du crochet exothermique de l'endocalcite). Les teneurs en CO_2 résiduel sont généralement comprises entre 1,3-1,6 % (Sénégal, Soudan, Maroc, Floride) et 2,2-2,5 % (Metlaoui, Dj. Kouif, Dj. Onng, etc.).

b. L'allure des courbes thermo-gravimétriques de dissociation des produits débarrassés de leur endocalcite, qui sont différentes de celles des mélanges apatite + CO_3Ca et qui présentent notamment un point d'inflexion à 840° qui laisse supposer l'existence de deux modes de liaison du CO_2.

c. Les modifications qu'enregistrent les clichés de Rayons X après élimination thermique du CO_2 résiduel : changement de position plus ou moins accusé des raies 321, 410, 402 et 034, et rétrécissement des doublets 160-161 et 261-145, modifications qui assurent la similitude de ces diagrammes avec ceux de la fluorapatite.

d. La non-concordance rigoureuse des diagrammes de Rayons X relatifs aux fluorapatites carbonatées extraites de phosphates naturels pétrographiquement identiques (Maroc, Tunisie, Sénégal et Soudan par exemple), dont les différences résident dans la variabilité de l'élargissement du doublet 261-145, et dans les déplacements des raies 321, 410 et 402 par rapport aux raies 213 et 004. Ces particularités paraissent liées aux variations des teneurs en CO_2 résiduel, malgré l'influence des proportions respectives en ions F^- et OH^-.

Ces phosphates sont donc constitués par des fluorapatites carbonatées ou par des fluorapatites carbonatées mixtes, faiblement (Gafsa) ou fortement hydroxylées (Soudan). Dans ce dernier cas, on enregistre une augmentation très nette des valeurs de *a*.

Certaines des constatations précédentes s'appliquent également à quelques minéraux du groupe I, d'origine continentale : présence de CO_2 résiduel et allure des courbes thermo-gravimétriques. Elles précisent l'existence des hydroxyapatites carbonatées, « Dahlite », « Collophanite », etc. Néanmoins, vis-à-vis des diagrammes d'hydroxyapatite, on n'enregistre aucune modification sensible de position des raies (034), ni d'écartement de doublets (160-161, 261-145); par décarbonatation, on observe une simple réduction des valeurs paramétriques.

II. Les essais de solubilité démontrent que celle-ci dépend du *degré de cristallinité* du produit naturel plutôt que de son appartenance aux groupes minéralogiques énoncés ci-dessus. J'ai distingué trois types de cristallisation : *cristallin*, *microcristallin* et *cryptocristallin* ([1]).

Dans les mêmes conditions expérimentales de finesse ($< 43\ \mu$), de temps et de teneurs en P_2O_5, et en utilisant, par exemple, la méthode de Robertson, les phosphates cristallins [fluorapatite de Kola, fluorapatite carbonatée de Ker Mamour (« staffelite ») (Sénégal,) etc.] sont peu solubles (10 à 35 %) et les phosphates microcristallins moyennement solubles (35-60 %).

La solubilité généralement élevée (60-100 %) des phosphates cryptocristallins dépend de la dimension des cristallites, et peut-être aussi de la fréquence des formes hexagonales déterminée par microscopie électronique.

Elle varie assez peu pour l'ensemble des apatites nord-africaines extraites des phosphates exploités; la dimension des cristallites est voisine de 0,01 μ; elle est sensiblement

plus élevée (97 %) pour les produits de Gafsa ($d \leq 0,01\ \mu$ et formes hexagonales peu fréquentes) que pour la fluorapatite carbonatée marocaine (93 %), caractérisée par une dimension moyenne des cristallites légèrement supérieure à 0,01 μ et par la fréquence relative des formes hexagonales. Les valeurs de solubilité sont nettement plus faibles (70 à 80 %) pour la fluorapatite carbonatée de Floride ($d = 0,1\ \mu$), l'hydroxyfluorapatite carbonatée du Soudan ($d = 0,01\ \mu$) et les hydroxyapatites carbonatées du Quercy (75 à 80 %).

La dissociation thermique des apatites carbonatées abaisse ces valeurs de solubilités, cette réduction étant liée à une augmentation de taille des cristallites, favorisée par la présence de fluor.

Les vitesses de solubilisation dépendent également du degré de cristallinité, et l'individualisation de paliers qui se manifestent dans le tracé des courbes de solubilité rend compte généralement de la présence de deux phases, cryptocristalline et cristalline par exemple, cette dernière pouvant être représentée, dans les phosphates nord-africains, par des débris osseux ou par des fibres de staffélite [1].

Dans tous les cas, la solubilité est indépendante de la dureté du minerai, de son type minéralogique, de son mode de genèse et de son âge géologique.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de laves anciennes et de roches intrusives associées dans la péninsule Courbet (Archipel de Kerguelen).* Note de M. **Edgar Aubert de La Rüe**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Dans une Note antérieure [1], j'ai signalé l'abondance des blocs de roches grenues parmi les moraines étalées sur les plaines de la péninsule Courbet. Une reconnaissance générale de cette région, réalisée de décembre 1951 à janvier 1953, m'a permis de découvrir leur origine. Elles forment des affleurements chaotiques étendus, d'au moins 2 km de long, sur les pentes orientales des Montagnes Vertes (750 m) et d'autres plus restreints sur le versant Sud des Mamelles (650 m), au centre du secteur montagneux occupant la partie ouest de la péninsule citée.

Ces reliefs sont formés par des laves fortement modifiées en général, chloritisées, épidotisées, silicifiées et parfois finement pyriteuses, comparables aux spilites. Elles paraissent dériver, le plus souvent, d'andésites et de basaltes porphyriques et sont accompagnées de brèches volcaniques et de conglomérats de même nature, dont les éléments sont parfaitement roulés. L'altération spéciale de toutes ces roches leur communique une teinte verdâtre caractéristique, qui les distingue aisément sur le terrain des épanchements basaltiques fissuraux environnants. Ces derniers contiennent,

---

(1) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 765.

dans les hauteurs immédiatement au Nord-Nord-Ouest des Montagnes Vertes, en particulier sur les pentes de la vallée aboutissant à la baie Bailey, de minces intercalations de lignite et l'on peut les considérer comme miocènes.

Les laves à faciès de spilite, observées ici pour la première fois en place, sont très semblables à celles que j'ai rencontrées autrefois, à l'état erratique, en divers points du Sud de l'archipel. Elles représentent les roches les plus anciennes du pays, sans que l'on puisse préciser leur âge, qui est en tous cas anté-miocène.

Cette série de laves anciennes a été envahie par des sills de roches intrusives grenues, grises en général, demeurées très fraîches et visibles entre la cote 500 et le sommet des Montagnes Vertes. Parmi celles-ci les granites sont totalement absents et aucune ne contient du quartz. Les roches dominantes sont des syénites, habituellement riches en grands cristaux de lanéite, entourés d'une auréole de minuscules grains de magnétite. Elles sont accompagnées de monzonites, de diorites augitiques et de gabbros à augite et olivine. Ces divers types, qui paraissent passer graduellement les uns aux autres, sont relativement riches en biotite, magnétite et apatite aciculaire. Ils ont subi dans certains cas des déformations structurales. Plusieurs filons de trachyte, de direction générale NNE-SSW, les recoupent, ainsi que les laves encaissantes et se retrouvent plus au Sud parmi les basaltes stratoïdes du mont Crozier.

L'âge de ces intrusions demeure problématique, mais elles sont vraisemblablement récentes, antérieures cependant aux éruptions basaltiques fissurales formant la plus grande partie de la péninsule et considérées comme miocènes, basaltes qu'elles ne recoupent nulle part. Je dois simplement signaler la présence de gabbros, mais à l'état d'enclaves, accompagnant des fragments anguleux de trachyte, dans une lave très vitreuse, sans doute une limburgite ou une basanite, remarquable par la présence de grandes lamelles hexagonales de mica noir, pouvant atteindre 5 cm de diamètre et celle de gros cristaux de hornblende brune, qui traverse les basaltes horizontaux de ce même secteur, à moins de 1 km au Nord de l'extrémité orientale du lac Studer.

Ces roches grenues de la péninsule Courbet s'apparentent étroitement à celles que j'ai pu observer précédemment en place dans le Sud-Ouest de l'île, sans pouvoir toutefois reconnaître leur relation avec les formations volcaniques voisines. Les récentes observations montrent donc que les syénites, monzonites, diorites et gabbros généralement associés, connus en divers points de l'archipel, ne forment nullement le socle de celui-ci, mais sont bien intrusifs dans une série de laves anciennes dont l'existence en place vient d'être reconnue.

GÉOLOGIE. — *Précisions sur les caractères de sédimentation des niveaux phosphatés et leur relation avec la radioactivité dans le gisement des Ouled Abdoun (Maroc central).* Note de M. **Charles Bizard**, présentée par M. Paul Fallot.

L'uranium se concentre de préférence dans les niveaux de sables phosphatés homogènes, d'épaisseur relativement faible. Il existe des régions privilégiées du bassin où des zones plus radioactives se superposent. Les changements d'épaisseur des couches ainsi que les variations latérales des teneurs en uranium et en phosphate tricalcique sont d'autant plus brutales que les niveaux sont plus anciens.

Des enduits jaunes de vanadate d'uranium, tapissant les fissures des bancs calcaires et siliceux des formations phosphatées d'El Borouj et de Louis-Gentil furent découverts et étudiés en 1934, par MM. C. Arambourg et J. Orcel (1). En 1952, MM. A. Lenoble, H. Salvan et V. Ziegler (2) attribuaient l'origine de ces enduits au lessivage des niveaux phosphatés où ils constataient l'existence d une forte radioactivité due à la présence de l'uranium. Ils indiquaient en outre que les teneurs en ce métal augmentaient avec l'ancienneté des couches.

Ces découvertes ont motivé une étude détaillée de la radioactivité des séries phosphatées dans le bassin de Khouribga-Oued Zem, faite avec le concours de l'Office Chérifien des Phosphates. Les relations précédentes ont été confirmées et de nouvelles observations ont pu être effectuées d'une part sur les caractères de sédimentation, d'autre part sur le mode de répartition de l'uranium à l'intérieur des couches.

Les niveaux phosphatés, rappelons-le, appartiennent ici au sommet du Crétacé et à la base de l'Éocène. Avant de préciser certains de leurs caractères de sédimentation, il est nécessaire de souligner que le passage d'une époque à l'autre s'accompagne d'un changement de la nature des terrains qui de sablo-marneux deviennent sablo-calcaires.

Dans la série éocène, lorsque les contacts de l'une des couches de phosphate sont plus francs par rapport aux intercalaires stériles, ce caractère apparaît au même endroit dans toutes les couches superposées.

Cette meilleure individualisation s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur totale de la série; la puissance comptée depuis le toit des phosphates yprésiens jusqu'au mur des phosphates thanétiens décroît ainsi de 13 à 6 m du Nord-Est au Sud-Ouest du gisement. Cet amincissement affecte d'ailleurs surtout les étages les plus anciens de la série éocène, à savoir le Thanétien et peut-être le Montien.

Au contraire des précédents, les caractères de sédimentation des niveaux

(1) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1635.
(2) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 976.

du Crétacé supérieur sont beaucoup plus uniformes dans le sens vertical. Pour chacune des deux couches minéralisées, la phosphatisation débute brutalement sur un niveau marneux ou un bone-bed calcaire et le passage aux marnes du toit se fait graduellement sur 0,5 m environ.

Si l'on considère l'ensemble des terrains phosphatés, les variations d'épaisseur des couches sont, d'une façon générale, d'autant plus brutales que celles-ci sont plus anciennes.

On assiste à un phénomène analogue en ce qui concerne les variations de la teneur en phosphate tricalcique : les maxima restent approximativement constants et voisins de 80 % dans toutes les couches alors que les minima sont d'autant plus faibles que l'on descend dans l'échelle stratigraphique. Les variations latérales deviennent corrélativement de plus en plus brutales.

Les teneurs en uranium, comme celles en phosphate tricalcique, subissent des variations latérales d'autant plus importantes et rapides que les couches sont plus anciennes.

Si une correspondance entre les deux teneurs existe à l'état d'ordre de grandeur et à l'échelle du gisement, on ne peut mettre en évidence aucune relation entre elles au sein d'une même couche. On remarque, en outre, que leurs variations, suivant une même coupe verticale à travers l'ensemble de la série, s'effectuent en sens inverse.

La nature pétrographique des épontes paraît influencer dans une certaine mesure la teneur en uranium. Ainsi, dans le domaine des faibles teneurs en phosphate, les niveaux argileux paraissent plus favorables à la présence de l'uranium que les niveaux calcaires.

D'une façon générale, les conditions de concentration de ce métal semblent être d'autant meilleures que la phosphatisation présente de caractères plus prononcés de régularité et d'individualisation par rapport aux intercalaires stériles. Ce trait est davantage apparent dans les niveaux encaissés parmi les calcaires, du fait des variations notables de leur épaisseur et de l'hétérogénéité relative de leur constitution pétrographique. Le Thanétien en est un exemple typique.

La puissance des couches semble être également un facteur important dans la concentration de l'uranium. Ainsi les teneurs de la série éocène inférieure sont généralement d'autant plus fortes que la puissance totale de cette série est plus faible. Pour chacune des couches de cet étage, les conditions optima paraissent réalisées lorsque l'épaisseur est comprise entre 1,5 et 3 m; au-dessus de la limite supérieure il se produirait une dilution d'une même quantité d'uranium dans une quantité croissante de matière. Dans les phosphates maestrichtiens les teneurs augmentent avec l'épaisseur de la couche, jusqu'à une valeur limite voisine de 3 m, après quoi elles se stabilisent.

Il apparaît donc que l'uranium s'est concentré de préférence dans les régions où la sédimentation phosphatée s'est effectuée d'une façon régulière, tranquille et sous un taux relativement bas.

On observe enfin qu'il existe dans l'ensemble du gisement, des zones où l'on retrouve à chaque étage une concentration notable d'uranium comme si des conditions privilégiées pour la fixation de ce métal s'y étaient reproduites à travers les âges. Cette remarque est à rapprocher de la répétition du mode de sédimentation des niveaux phosphatés éocènes suivant certaines coupes verticales.

Il serait souhaitable que les résultats mentionnés ci-dessus soient comparés à des observations faites dans d'autres gisements. Les règles qui apparaîtront peu à peu aideront notre compréhension des bassins phosphatés et préciseront nos connaissances sur les concentrations uranifères dans les terrains sédimentaires.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Pliocène marin dans la région d'Ajaccio.* Note de M. **François Ottmann**, présentée par M. Paul Fallot.

Le golfe d'Ajaccio est creusé dans une granite porphyroïde très arénisé. Il est remblayé par des formations torrentielles, en amont, et par des formations marécageuses derrière le cordon littoral qui ferme le golfe.

J'ai découvert, pendant l'été 1952, des gisements de Pliocène marin qui présentent un double intérêt :

par suite de leur présence au cœur même de la région granitique, très au Nord des régions Miocènes de Bonifaccio;

par suite de leur identité de faciès avec les formations de même âge des littoraux provençal et italien.

Le premier gisement fait l'objet d'exploitation comme terre à poteries. Il se trouve à l'Est de la Pointe d'Aspreto, au croisement de la voie ferrée Ajaccio-Bastia et de la route qui mène au terrain d'aviation. Il remplit une gorge qui s'enfonçait profondément dans le massif granitique. Son épaisseur est de l'ordre de 40 m dont 25 à 30 ont été reconnus, par sondages, sous le plancher de l'exploitation.

La coupe est la suivante :

4. Arène granitique récente.

3. Conglomérats et alluvions torrentielles avec des intercalations d'arène.

2. Marnes grises, avec des rubéfactions d'oxyde de fer témoignant d'une oxydation intense des marnes supérieures.

1. Ensemble de marnes grises (bleues, si elles sont humides) analogues à celles de Provence.

De gros rognons de calcaire bleu noir, silicifiés, s'intercalent dans ces marnes. L'ensemble a un pendage de 15° vers le Sud, c'est-à-dire vers le centre du golfe.

Pétrographie. — La couche 1 correspond à une argile plastique, pauvre en éléments grossiers c'est-à-dire supérieurs à 50 μ (12 à 13 % de l'ensemble brut). Cette fraction grossière, très pauvre en éléments planktoniques, est constituée par un fin sablon de dimension très homogène (0,05 à 0,1 mm) avec quelques minéraux lourds.

La fraction fine est très peu calcaire (6 %). Ceci s'expliquerait peut-être par la très faible quantité d'éléments planktoniques, d'une part, et d'autre part, par l'abondance des minéraux de l'argile, résultant de la décomposition des granites.

Outre les coquilles, ou leurs moules, d'Huîtres et de Pectinidés indéterminables, on trouve quelques foraminifères (abondance des Lagénidés).

Le deuxième gisement est situé au Sud du golfe, à la limite des collines granitiques et des marécages, au bord de la route de Fallacioli, peu avant la Pointe de Porticcio. Ce gisement, très peu épais, repose directement sur le granite et il est recouvert d'arène.

Pétrographie. — Il est beaucoup plus riche en éléments grossiers (35 %) comprenant cette fois une forte proportion d'éléments planktoniques. La fraction minérale (après attaque à HCl) est de 20 %. Elle est formée de grains de sable avec des grains bien roulés, et de très gros grains de quartz anguleux, granitique et filonien, des feldspaths de l'arène, des micas blancs et noirs.

On trouve aussi de nombreux fragments de coquilles, des piquants d'Oursins, des fragments de Bryozoaires, des plaques d'Holothuries, et de nombreux foraminifères.

La fraction fine (< 50 μ) a une teneur en calcaire de 30 % en moyenne.

La position topographique de ce gisement est plus élevée (30 à 35 m) que celle du premier, dont le toit n'est qu'à une vingtaine de mètres par rapport à la mer actuelle. Ce fait, joint aux conditions de gisement, permet de penser qu'il est stratigraphiquement au-dessus.

M[me] Le Calvez a déterminé la microfaune de ces deux formations. Elle est caractérisée par *Siphonia plano-convexa*, petite forme qui n'a jamais été trouvée au-dessus du Pliocène inférieur. D'autre part, cette microfaune est identique à celle des marnes grises de la région d'Antibes, d'un âge Plaisancien certain, datées par la faune abondante qui y est récoltée. Ainsi, en l'absence de faune déterminable, nous pouvons en nous appuyant sur la microfaune, attribuer à ces deux gisements un âge Plaisancien, ce que suggérait l'analogie de faciès.

Le second dépôt présente des caractères particuliers, littoraux et plus chauds que les conditions de la Méditerranée actuelle : on y relève la pré-

sence d'Amphistégines actuellement confinées dans les mers tropicales. On peut donc penser, ici comme à Antibes, que la transgression marine du Pliocène s'est arrêtée vers la fin du Plaisancien et que la période de calme qui lui a succédé était caractérisée par des faciès peu profonds, plus chauds (¹).

L'oxydation des marnes superficielles s'est faite au cours de l'émersion, pendant la régression post-plaisancienne.

Cette analogie avec la Provence méritait d'être signalée, car elle témoigne, une fois de plus, de la constance des faciès du Pliocène marin en Méditerranée occidentale.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la variation de la rotation de la Terre et l'inversion de la polarité du champ magnétique terrestre.* Note de M. **Nicolas Stoyko**, présentée par M. André Danjon.

De nombreuses recherches (Brunhes, Hospers, Roche, Thellier, etc.) portant sur le champ magnétique terrestre durant les diverses époques géologiques ont montré que quelques laves et les sédiments inclus ont une aimantation rémanente en sens inverse du champ magnétique terrestre actuel.

De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer cette inversion de la direction de l'aimantation rémanente de certaines coulées de laves. D'après Néel (¹) l'inversion de l'aimantation de certaines laves correspondrait à des caractères particuliers des constituants ferromagnétiques. Ces derniers provoqueraient pendant le refroidissement une aimantation rémanente de sens opposé au champ magnétique terrestre du moment.

D'autres auteurs croient que le champ magnétique terrestre a inversé sa direction plusieurs fois depuis le Miocène. D'après Hospers (²) la polarité persiste pendant une période de l'ordre de 500 000 ans, le temps nécessaire du changement de cette polarité étant de l'ordre de 1/10 de cette période.

Mes études sur la variation de la rotation de la Terre autour de son axe ont montré (³) qu'à chaque variation de la durée de rotation de la Terre correspond une variation du champ magnétique terrestre. Donc, si H_p est la force totale du champ magnétique au pôle et T la durée de la rotation de la Terre autour de son axe, nous avons

$$dH_p = -\alpha \frac{dT}{T}, \qquad (1)$$

où α est une constante.

(¹) Fr. Ottmann, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 2 mars 1953 (sous presse).

(¹) *Annales de Géophysique*, 7, 1951, p. 90.
(²) *The Observatory*, 72, 1952, p. 227.
(³) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1798.

La force totale du champ magnétique au pôle est actuellement égale à 0,66 gauss environ. Pour avoir un champ magnétique inverse de même intensité, il faut donc que la force totale du champ magnétique au pôle diminue de 1,32 gauss environ. Pour expliquer cette inversion de la polarité, il faut que la durée du jour augmente pendant 550 000 ans environ.

Actuellement la rotation de la Terre est ralentie par les frottements des marées. Ce ralentissement, s'il a la durée nécessaire, doit inverser la polarité du champ magnétique terrestre. D'après Spencer Jones l'allongement actuel de la durée du jour est de 0,00164 s par siècle. En supposant que cet allongement soit constant pendant la période nécessaire, nous trouvons pour l'allongement correspondant de la durée du jour au bout de 550 000 ans 9 s, donc

$$\frac{dT}{T} = 1,04.10^{-4}.$$

En introduisant cette valeur dans la formule (1), nous trouvons

$$\alpha = 12\,700,$$

valeur qui est en bon accord avec celle ($\alpha = 11\,554$), que nous avons trouvée précédemment ([4]). Ainsi, le ralentissement actuel de la rotation de la Terre, s'il continue, peut expliquer l'inversion prochaine du champ magnétique terrestre.

Mais comme on a constaté que, dans les temps passés, la direction du champ magnétique terrestre a été inversée plusieurs fois, il faut qu'il existe une cause qui puisse accélérer périodiquement la rotation de la Terre.

D'après Holmberg ([5]) qui a utilisé une suggestion de Lord Kelvin, cette cause peut être trouvée dans la coïncidence actuelle assez étroite entre la période de la rotation de la Terre et la période libre de résonance de l'atmosphère.

Il est possible qu'à l'origine la Terre ait tourné plus vite qu'actuellement. Les frottements dus aux marées océaniques l'ont retardée dans sa rotation autour de son axe, jusqu'au moment où la période de cette rotation a rejoint la période de résonance de l'onde semi-diurne de la marée atmosphérique. Si l'amplitude de cette onde augmente, elle exerce un couple qui devient progressivement plus effectif pour diminuer le retard produit par les marées océaniques. Ainsi, la combinaison de l'effet retardateur des frottements des marées avec l'effet accélérateur de la période libre de résonance de l'atmosphère peut nous donner les variations de la durée de rotation de la Terre par rapport à sa valeur moyenne, avec la période et l'amplitude nécessaires.

([4]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 122.

([5]) *Monthly Notices, Geophysical supplement*, **6**, 1952, p. 325.

Par conséquent, la variation périodique de la durée de rotation de la Terre, sous l'influence des deux causes mentionnées, peut expliquer les variations et les inversions multiples de la polarité du champ magnétique terrestre dans le passé.

GÉOPHYSIQUE. — *Variations d'intensité des raies* 6300 *et* 6364 Å *de l'oxygène au cours des crépuscules du matin et du soir.* Note (*) de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. L'exaltation des raies rouges de l'oxygène au crépuscule, découverte par H. Garrigue ([1]), a été étudiée surtout par J. Cabannes et H. Garrigue ([2]), puis par C. T. Elvey et Miss A. H. Farnsworth ([3]). Ces derniers auteurs ont bien mis en évidence la dissymétrie entre les phénomènes du matin et du soir déjà soupçonnée par Garrigue. Il n'était cependant pas inutile d'effectuer de nouvelles mesures photométriques avec un appareil beaucoup plus dispersif, permettant de tenir compte plus exactement du fond continu et de l'absorption par la bande de la molécule O_2 qui affecte l'intensité de la raie 6300 Å. Je me suis servi du spectrographe à deux prismes de flint, ouvert à F:0,65, construit par J. Cojan ([4]), dont la dispersion est environ 347 Å/mm à 6300 Å. Les poses, d'une durée de 5 à 20 m, suivant la dépression du Soleil au-dessous de l'horizon, sont faites par très beau temps, à l'Observatoire de Haute-Provence, sur plaques Eastman 103 *a*E, en visant à 78°,5 du zénith, dans l'azimut du Soleil levant ou du Soleil couchant. Les courbes de noircissement sont tracées au moyen d'un photomètre à pénombre ([5]).

2. Les graphiques obtenus en portant en abcisses la dépression solaire U, en ordonnées l'intensité des raies 6300 ou 6364 Å diffèrent sensiblement d'un jour à l'autre mais montrent toujours une dissymétrie importante entre les crépuscules du matin et du soir. La figure 1, reproduit, à titre d'exemple, les courbes relatives aux soirées du 16 mai et du 21 juin 1952 et aux matinées des 5 et 22 juin.

Le matin, la croissance débute vers $U = -22°$ ou 20° et elle est d'allure exponentielle jusqu'à $U = -13°$. Ensuite la courbe s'infléchit et tend vers le palier qui a déjà été observé le soir par J. Dufay et J. Gauzit ([6]) en visant à une hauteur peu différente. L'intensité de la raie devient constante lorsque toute la

(*) Séance du 5 janvier 1953.
([1]) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1807.
([2]) *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 484.
([3]) *Astrophys. J.*, 96, 1942, p. 451.
([4]) *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 33.
([5]) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, 17, 1944, p. 78.
([6]) *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 9, Lyon 1947, p. 245.

région de l'atmosphère contenant de l'oxygène atomique se trouve éclairée par le Soleil.

Le soir, la courbe est d'abord à peu près symétrique de celle du matin, puis la décroissance se ralentit, de sorte que, pour une même dépression solaire,

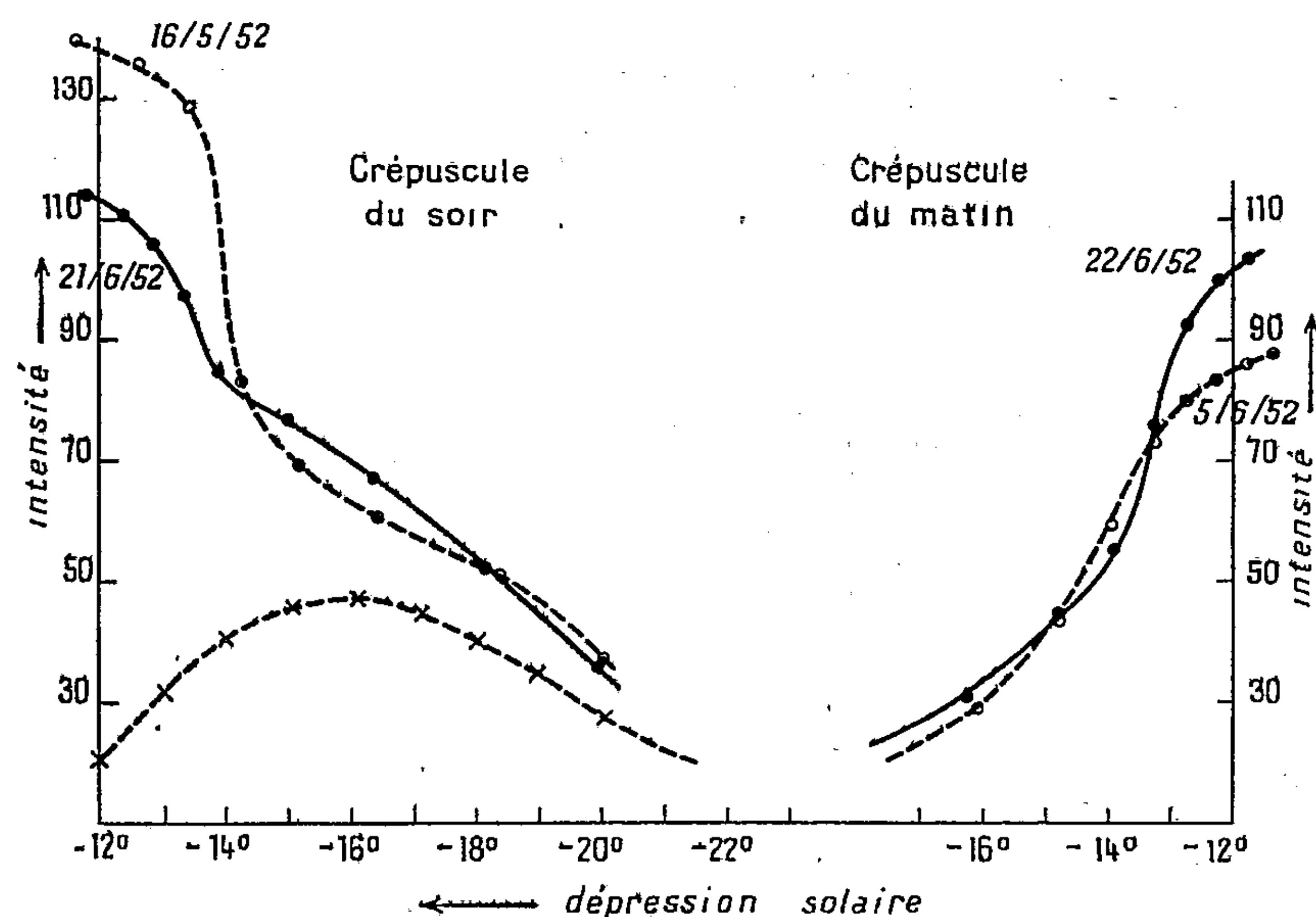


Fig. 1.

l'intensité est plus grande le soir que le matin. En retranchant, pour chaque valeur de U, l'intensité moyenne du matin de celle du soir, on obtient la courbe des « intensités supplémentaires » représentée figure 1 *b*. Elle diffère sensi-

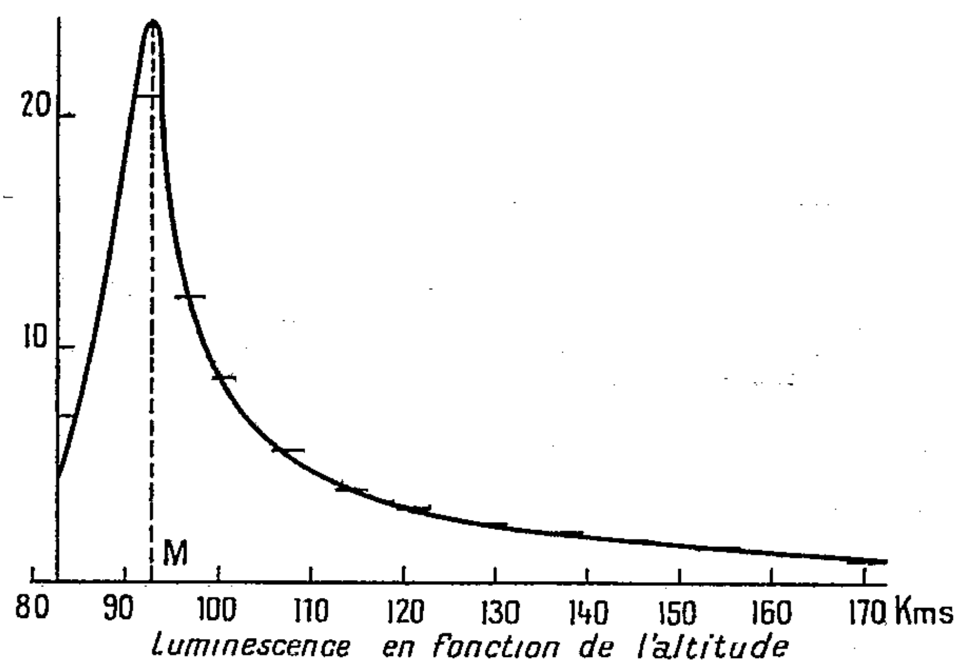


Fig. 2.

blement de la courbe constamment décroissante tracée par Elvey et Miss Farnsworth.

3. A partir des courbes du matin, on peut déterminer l'intensité de

l'émission à chaque altitude apparente. Le calcul effectué de la même façon que celui de Cabannes et Garrigue (²) conduit à la courbe représentée sur la figure 2, qui a même allure que celle tracée par ces auteurs. Toutefois, j'observe le maximum d'intensité entre 90 et 100 km.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude préliminaire sur la calcification et la décalcification des cystolithes.* Note (*) de Mlle **Nicole Pireyre**, présentée par M. Roger Heim.

Il existe deux catégories de plantes possédant des cystolithes. Les unes, comme les Urticacées et les Moracées, ont des cystolithes globuleux qui perdent leur calcaire à l'obscurité. Les autres, comme les Acanthacées ainsi qu'une Urticacée du genre *Pilea*, ont des cystolithes fusiformes qui ne subissent aucune décalcification par le manque de lumière. Chareyre (¹) expliquait ces différences de comportement en admettant que le calcaire est sous forme amorphe dans le premier cas, et sous forme cristallisée dans le second. Nos essais de vérification au microscope polarisant ont porté, d'une part sur une Moracée : *Ficus elastica* (Roxb.), d'autre part sur *Pilea Cadierii* (Guill.). Les cystolithes de *Ficus elastica* ne présentent aucune biréfringence (²) : le calcaire s'y trouve donc bien sous forme amorphe. Les cystolithes de *Pilea Cadierii* ont souvent une très forte biréfringence, ce qui explique l'interprétation de Chareyre. En réalité, cette biréfringence n'est pas altérée par l'acide chlorhydrique qui détruit le calcaire. De plus les franges de Becke, caractéristiques des corps cristallins, n'apparaissent pas à l'examen en lumière polarisée. Il faut donc conclure que cette biréfringence provient de la trame des cystolithes. Cette trame est en effet pecto-cellulosique, comme l'indiquent les réactifs de ces deux corps, et c'est à la cellulose qu'est due la biréfringence observée. La différence de comportement n'est donc pas liée à une différence de constitution des cystolithes, puisque les deux formes possèdent du CO_3Ca amorphe.

Nous avons émis l'hypothèse qu'une substance, présente chez les Urticacées et les Moracées, mais inconnue chez les Acanthacées et le *Pilea*, provoque la décalcification des cystolithes. Il doit donc être possible de décalcifier des cystolithes de *Pilea* en les mettant dans un jus de *Ficus*. Pour les commodités d'extraction nous avons employé la pariétaire : *Parietaria officinalis* (L.), à la place du *Ficus*. Les feuilles adultes ont été broyées dans un mortier pour en extraire le jus. Les cystolithes de *Pilea*

(*) Séance du 30 mars 1953.

(¹) *Rev. Sc. Nat.*, 3e série, 3, 1884, p. 523-602.

(²) Hiltz et Th. Pobéguin, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1049.

Cadierii ont été isolées par grattage dans l'alcool absolu et décantation selon la méthode de Th. Pobéguin ([3]). Nous avons fait alors plusieurs séries d'expériences dont voici les résultats :

Jus de feuilles adultes : pas de décalcification.

Jus de feuilles adultes maintenus à l'autoclave à 110° : décalcification en 2 jours.

Jus de feuilles adultes maintenus à la glacière à — 10° : pas de décalcification.

Jus de feuilles adultes + Dagenan (inhibiteur de certains enzymes comme toutes les sulfamides) : décalcification rapide.

Jus de feuilles adultes + peptone (activateur de certains enzymes) : pas de décalcification.

Nous avons essayé des réactions semblables avec des jus de *Pilea Cadierii* et des cystolithes de cette même plante. Nous avons noté :

Jus de feuilles adultes : pas de décalcification.

Jus de feuilles adultes maintenus à 50, 60 et 70° : décalcification en 3 jours.

Jus de feuilles adultes maintenus à 20 et 40° : pas de décalcification.

D'après cette série d'expériences nous voyons que, contrairement à notre première hypothèse, une substance présente dans les deux catégories de plantes empêcherait la décalcification des cystolithes. Cette substance serait, en partie tout au moins, détruite par le manque de lumière. Elle serait encore thermolabile puisqu'elle est détruite à des températures comprises entre 40 et 50°. Le froid, au contraire, ne la détériore pas. Toutes ces propriétés, jointes à l'action des sulfamides comme le Dagenan et de la peptone, nous ont fait penser à un enzyme. Des expériences sont en cours pour essayer de vérifier cette hypothèse et tenter de déterminer la nature de cet enzyme.

ALGOLOGIE. — *La méiose chez le* Sporochnus pedunculatus *C. A. Agardh* (*Sporochnale, Phéophycée*). Note (*) de M. **Francis Magne**, présentée par M. Roger Heim.

La méiose, qui se produit dans les sporocystes uniloculaires chez le *Sporochnus pedunculatus* ($n = 20$), montre que les Sporochnales possèdent vraisemblablement une alternance cytologique de phases, superposée exactement à l'alternance morphologique de générations, découverte par Sauvageau. Cependant, les genres *Neria* et *Carpomitra* semblent se comporter différemment, et appellent de nouvelles études.

Alors que nos connaissances sur la morphologie et le cycle de dévelop-

---

([3]) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, 4, 1943, p. 1-90.

(*) Séance du 30 mars 1953.

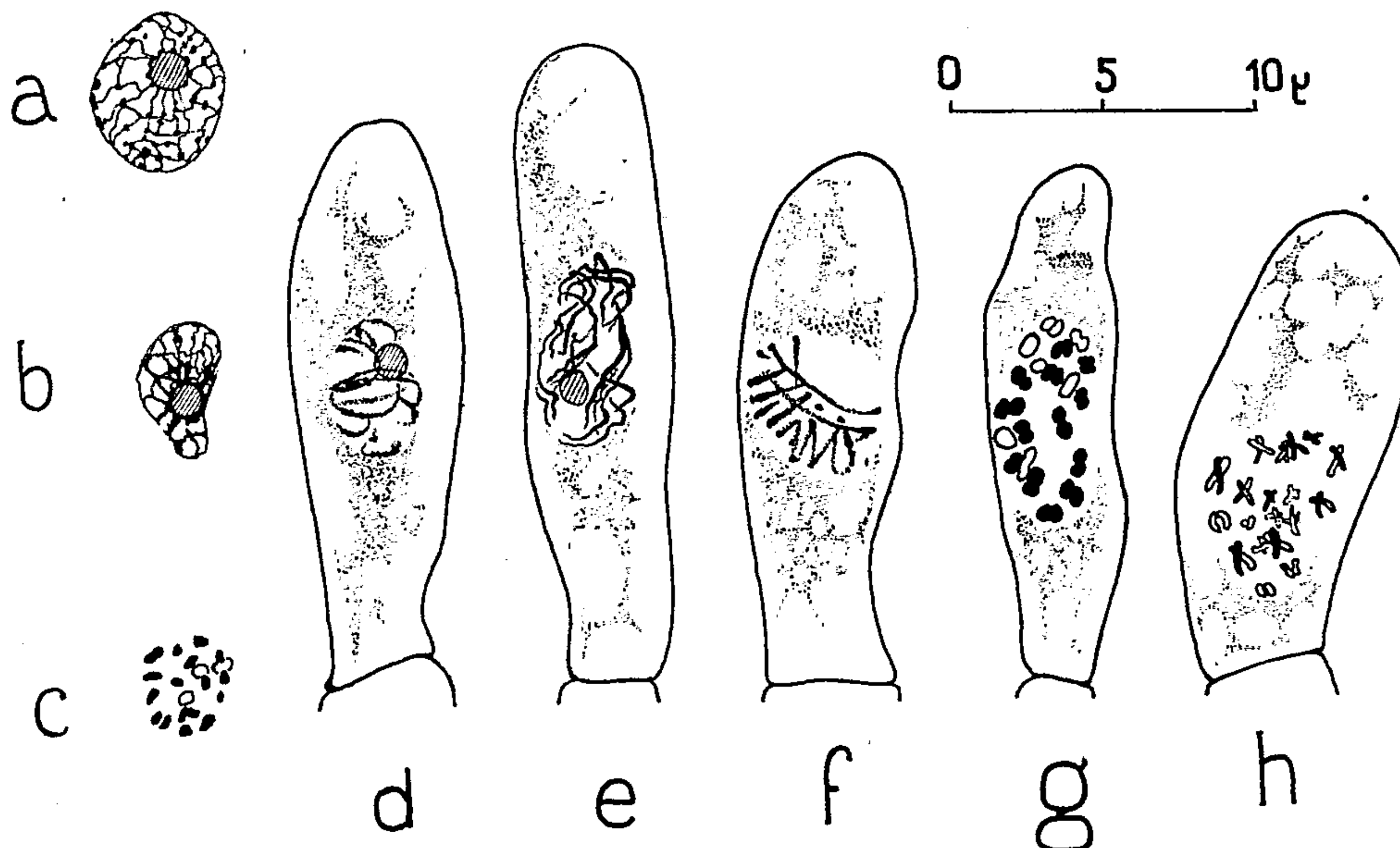
pement des Sporochnales sont assez avancées, grâce aux travaux de Kuckuck et surtout de Sauvageau, rien n'a été fait au point de vue caryologique sur les Algues de cet ordre.

J'ai étudié les phénomènes nucléaires chez le *Sp. pedunculatus* sur des réceptacles à sporocystes et des sommets végétatifs récoltés et fixés à Roscoff. Cette étude a montré que les sporocystes uniloculaires sont le siège d'une réduction chromatique survenant pendant les premières divisions préparatoires à la formation des zoospores.

Le noyau au repos du *Sp. pedunculatus* possède une structure réticulée typique et un nucléole.

La *mitose* se déroule selon les processus habituels.

La *méiose* prend place, dans le sporocyste uniloculaire, au cours des deux premières divisions nucléaires dont il est le siège. Le noyau primitif unique possède, à l'état interphasique, un réticulum très dense et très



a : noyau d'une cellule végétative en interphase, vu en coupe optique; *b* : noyau du sporocyste encore uninucléé, vu en coupe optique; *c* : fin de prophase au cours de la quatrième division préparatoire à la formation des zoospores; *d*, *e*, *f*, *g* et *h* : différents stades de la prophase de la première division dans le sporocyste, soit respectivement : leptotène, zygotène, pachytène, diplotène, diacinèse ($n = 20$). (Méthode de Feulgen.)

chromatique, qui se résoud en un système de filaments dès le début de la prophase; pendant celle-ci, on peut repérer tous les stades caractéristiques d'une division hétérotypique. C'est lors des deux derniers stades de cette prophase (diplotène et diacinèse) qu'on peut le plus facilement compter le nombre de chromosomes ($n = 20$), et aussi pendant les prophases des divisions suivantes dans le sporocyste; au cours des divisions végétatives,

en effet, le nombre élevé de chromosomes et leur très faible taille ne permettent qu'une détermination approchée.

Le cycle de développement des Sporochnales, d'après Sauvageau qui l'a étudié chez le *Carpomitra costata* Batt. (¹) et le *Nereia filiformis* Zan. (²) comporte l'alternance de deux générations morphologiquement différentes, constituées, l'une par les plantes délophycées productrices de zoospores, l'autre par des prothalles issus de ces dernières. Il est probable, comme Sauvageau le suppose, que c'est le cas de toutes les Sporochnales et en particulier celui du *Sp. pedunculatus*, qui n'a pas été étudié complètement à ce point de vue [Sauvageau n'a pu, en effet, qu'obtenir des prothalles stériles (³)]. Chez cette dernière espèce, la présence d'une méiose laisse prévoir une fécondation, et les places qu'occupent respectivement ces deux phénomènes dans le cycle prouvent qu'à l'alternance morphologique de générations se superpose très exactement une alternance cytologique de phases, la plante délophycée étant diploïde. Peut-on dire qu'il en est de même chez toutes les Sporochnales? Pas dans l'état actuel de nos connaissances.

En effet, chez *Neria* et *Carpomitra*, les deux seuls genres étudiés jusqu'à présent, Sauvageau n'a pas vu la fécondation, bien qu'il ait constaté sur les prothalles la présence d'anthéridies et de cellules fonctionnant comme oogones; selon lui, le développement de ces dernières en proembryons est apogamique. On est donc conduit à l'alternative suivante. Ou bien les observations de Sauvageau ont été faites sur du matériel se comportant de façon anormale; la fécondation se produirait alors ordinairement dans la nature chez toutes les Sporochnales et, chez toutes, la méiose aurait lieu dans les sporocytes uniloculaires. Ou bien le développement des cultures s'est fait selon le cas général et l'apogamie est la règle chez *Carpomitra* et *Neria*; il ne doit donc pas se produire de réduction chromatique, à l'inverse de ce qui se passe chez le *Sporochnus*.

Quoi qu'il en soit, de nouvelles recherches sont nécessaires pour éclaircir cette question.

MYCOLOGIE. — *Multiconjugaisons chez les Champignons levuriformes à pigment noir*. Note de M. **André Calandron**, présentée par M. Roger Heim.

Trois espèces proviennent de la mycothèque de Baarn : *Torula dematia* Berkhout, *Dematium species mycelium* forme Beijerinck, *Dematium nigrum* Link. Deux autres espèces isolées en Bretagne par nos soins, donnent

(¹) *Bull. Stat. Biol. Arcachon*, 23, 1926, p. 141.
(²) *Bull. Stat. Biol. Arcachon*, 24, 1927, p. 357.
(³) *Bull. Stat. Biol. Arcachon*, 28, 1931, p. 7.

aussi des multiconjugaisons : *Melanchlenus oligospermus* n. sp. et *Melanchlenus eumetabolus* n. sp. Ces cinq champignons placés dans des conditions vitales appropriées, édifient un appareil végétatif comportant des formes-levures disposées en arbuscule, ensuite un thalle dont les éléments cellulaires s'allongent et deviennent de moins en moins séparables, plus tardivement des cellules mycéliennes de largeur réduite (1 μ). Le bourgeon-

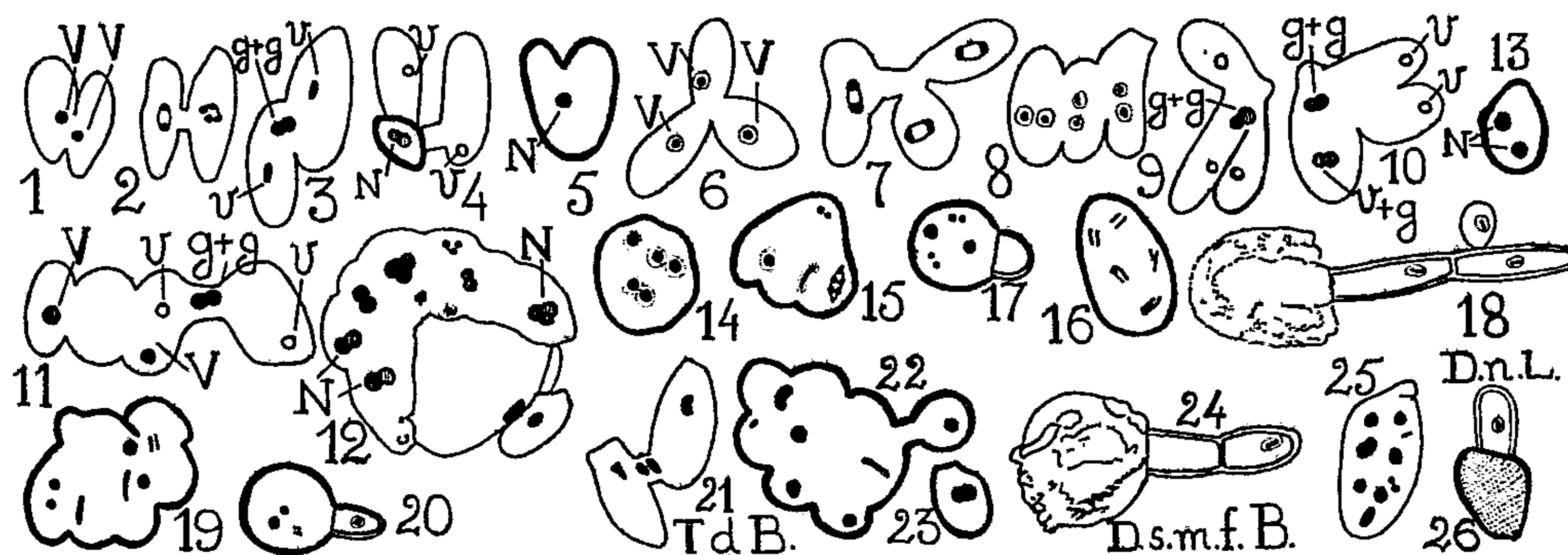


Fig. 1 à 18 : *Melanchlenus eumetabolus*. — 19 et 20 : *Melanchlenus oligospermus*. — 21 à 23 : *Torula dematia* Berkhout. — 24 : *Dematium* sp. *mycelium* forme Beijerinck. — 25 et 26 : *Dematium nigrum* Link. — *Conjugaisons* : de 2 cellules, 1 à 5 et 21; de 3 cellules, 6 à 10; de 4 cellules, 11; d'un nombre indéterminé, 12 et 22.

nement des formes-levures peut faire place à une multiplication par ectoconidies, chacune étant portée par un court stérigmate. Dans de bonnes conditions, une petite protubérance de la cellule végétative porte un bouquet de quatre à huit ectoconidies. Une seule espèce, *M. eumetabolus*, donne de typiques radulaspores (2,5-3 × 3-4 μ) groupées par douzaines sur une radula cylindrique (2,5-3,5 × 5-15 μ) terminant une partie basilaire ampulliforme. Ces radulaspores sont des ectoconidies très aptes à se conjuguer. Chaque cellule végétative, fructifère ou conidienne, offre un noyau ayant deux chromosomes et qui se divise par mitose. Ces ectoconidies, détachées ou non de l'appareil producteur, se conjuguent en nombre quelconque. L'isthme de conjugaison est court, souvent virtuel. Ce canal n'est pas indispensable : des cellules qui se touchent s'ouvrant largement aux zones de contact. Deux cellules conjuguées (*fig.* 1 à 5) émettent une fructification qui devient indépendante (*fig.* 4) où bien elles se réunissent en un tout (*fig.* 5). Lorsqu'un petit nombre de cellules se conjuguent il se forme, selon les conditions vitales, une ou plusieurs fructifications arrondies ou de formes variées. Lorsqu'un grand nombre de cellules se conjuguent, la masse se divise et donne des fructifications ayant soit 5 à 6 μ, soit 2 à 3 μ de diamètre. Quelque rare cellule conjuguée peut ne pas participer à l'élaboration de la fructification en raison d'une tardive conjugaison, d'une position excentrée défectueuse, ou de tout autre motif; cette cellule dégénère ou reprend difficilement sa vie végétative.

Les membranes des cellules conjuguées ont un rôle actif dans la construction de la paroi de la fructification; celle-ci, mûre, a une paroi bosselée, noire, épaisse.

Il n'a pas été trouvé de caractère + et — aux cellules. Les noyaux végétatifs des cellules conjuguées (noyaux V) se divisent une fois par mitose en donnant deux noyaux : l'un dénué d'affinité génitale dégénère (noyau v); l'autre possède une forte affinité génitale (noyau g). Les noyaux doués d'affinité génitale fusionnent deux à deux ($g + g$). Quelquefois un noyau v fusionne avec un noyau normalement doué d'affinité génitale ($v + g$) sous condition qu'ils ne soient pas « frères ». Un noyau végétatif, V, englobé dans la fructification et qui ne se serait pas divisé, dégénère, ou, parfois, fusionne avec un noyau pourvu d'affinité génitale ($V + g$). Une fusion de deux noyaux végétatifs ($V + V$) est possible, mais laborieuse. La formation de noyaux diploïdes est nette (noyaux N), mais quand la fructification s'épaissit et noircit, le processus devient moins discernable. Toutefois malgré ce motif et celui de la petitesse des noyaux, grâce à des artifices de technique, des figures variées de division nucléaire apparaissent; elles ne peuvent s'expliquer que par une méïose, car elles diffèrent trop des figures de mitose vraie vues dans la multiplication des cellules végétatives et dans la division du noyau V. Quoi qu'il en soit chaque cellule entrant en conjugaison a un noyau haploïde pourvu de deux chromosomes. La fructification mûre (*fig.* 13 à 20, 22 à 26) émet un tube germinatif (*fig.* 17, 18, 20, 24, 26) évoluant en un appareil végétatif tel qu'il fut décrit; chaque cellule de germination n'offre qu'un noyau à deux chromosomes comme on peut le constater lors de la mitose typique nécessaire aux multiplications végétatives des cellules de germination.

A notre connaissance, parmi d'autres espèces végétales, quelques descriptions de la conjugaison de trois ou quatre cellules ont été ébauchées : *Schizosaccharomyces* (Guilliermond), *Sacch. ludwigii* (Hansen), *Taphrina* (Wieben), *Eremascus* (Stoppel), *Spirogyra* (de Bary, Schmula, Cleve, Rose, Borge, Robertson, Montemartini, Andrews, Brown, Czurda, Lloyd, etc.). Les multiconjugaisons sont peut-être fréquentes dans la nature. En tout cas, l'union de plusieurs cellules n'entraîne pas forcément la fusion de plusieurs noyaux.

CHIMIE AGRICOLE. — *Le potassium et le sol : le potassium assimilable.* Note (*) de MM. **Joseph Clarens** et **Jean Lacroix**, transmise par M. Raymond Cornubert.

La plus grande partie du potassium assimilable d'un sol est engagée dans des combinaisons où sa mobilisation ne peut se faire directement par les acides (sécré-

(*) Séance du 30 mars 1953.

tions des végétaux, acide carbonique issu de décompositions, acide nitrique produit par nitrification, etc.), les ions H^+ agissent d'abord sur des combinaisons plus facilement attaquables où le potassium n'existe qu'en minime quantité.

Nous avons vu dans un travail antérieur (¹) que dans une terre exclusivement calcique la potasse se fixe principalement dans la première étape H_1; la fixation dans la deuxième étape H_2 très facilement attaquable par les acides, n'intervient d'une façon appréciable qu'après que le calcium de la première étape a été presque entièrement remplacé par du potassium. Cela est vrai, au moins approximativement, pour les terres dans lesquelles la chaux domine, ce qui est le cas général. Nous allons voir d'ailleurs sur un exemple particulier, qui sera fourni par la terre déjà étudiée dans la Note précédemment citée, comment peut se faire la détermination de la potasse de chacune des étapes H_1 et H_2. La potasse de l'étape H_1 ne sera pas solubilisée directement par les sécrétions acides des végétaux ou par l'acide carbonique des solutions du sol, la saturation de ces acides étant assurée d'abord par les bases de la deuxième étape; la mobilisation du potassium de la première étape sera un phénomène secondaire dû à l'action déplaçante des ions métalliques solubilisés. Pour effectuer la détermination, un échantillon de 100 g de la terre étudiée est traité par 200 cm^3 d'une solution N/50 de $(NO_3)_2Ca$ pendant 1 h, puis le potassium est dosé dans la solution; on trouve 1,12 de K, l'unité étant le centimètre cube de solution N/10. L'échantillon est débarrassé par lavage à l'eau distillée de la solution qui l'imprègne, traité à nouveau par un même volume (200 cm^3) de la solution de $(NO_3)_2Ca$, et agité pendant 1 h; la quantité de potassium déplacé est exprimée par 0,72. Cette opération est renouvelée une troisième fois, et l'on extrait 0,50 de K. Un quatrième traitement par la solution de $(NO_3)_2Ca$ produit le déplacement de 0,38 de K.

On peut construire une courbe en prenant comme abscisses les numéros d'ordre des opérations, comme ordonnées les quantités de K retirées de l'échantillon. Un premier point correspondant à un seul traitement par $(NO_3)_2Ca$ a comme abscisse 1, comme ordonnée 1,12; un deuxième point correspondant à deux traitements, a comme coordonnées 2 et $1,12 + 0,72 = 1,84$; le troisième point, 3 et 2,34; le quatrième point, 4 et 2,72. Ces points sont situés sur une courbe continue, coupant l'axe des ordonnées en un point très voisin de l'origine. L'ordonnée de ce point d'intersection mesure approximativement la quantité de potassium empruntée à l'étape H_2, déplacée très facilement, presque sans l'intervention de l'ion Ca^{++}. Cette quantité est extrêmement faible, de l'ordre de 0,1.

En appliquant au déplacement du potassium par le calcium l'équa-

(¹) J. Clarens et J. Lacroix, *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 787.

tion (1) de la Note déjà citée, en chaque point de la courbe le coefficient angulaire dy/dx de la tangente en ce point sera de la forme $k\ (h_1\ K)$, k étant une constante et $h_1 K$ la quantité de potassium subsistant encore dans l'étape 1 pour le point considéré. Pour $x = 0$, on a : $[dy/dx]_0 = 2,5 = k[h_1 K]_0$. Pour $x = 3$, on a : $[dy/dx]_3 = 0,9 = k\ ([h_1 K]_0 - 2,24)$. La résolution de ces équations permet de calculer la valeur de $[h_1 K]_0$, qui est la quantité de potasse contenue dans l'étape 1.

La détermination de $[h_1\ K]_0$ peut se faire en prenant tous les points deux à deux. Chaque système d'équations conduira à une valeur de k. On constate ainsi que les valeurs de k sont très voisines les unes des autres, ce qui vérifie la légitimité des considérations précédentes ([2]).

Il résulte de ce qui précède que la potasse assimilable dans la terre étudiée est contenue presque exclusivement dans la première étape qui en renferme très sensiblement 3,5 par 100 g, l'unité étant le centimètre cube de solution N/10. La très faible quantité de potasse contenue dans la deuxième étape est très facilement assimilable; son évaluation ne peut être faite qu'avec une erreur relative considérable et ne donne qu'un ordre de grandeur (0,1 par 100 g).

On peut aussi déterminer en bloc la quantité de potassium assimilable en traitant un certain poids de terre par un volume suffisant d'une solution diluée d'acide nitrique; le déplacement total de K est produit, soit par les ions métalliques passés en solution, soit par les ions H^+ en excès. En traitant 10 g de terre par 25 cm^3 de NO_3H N/20, on retire 0,37 cm^3 N/10 de K. La quasi identité des résultats constitue une nouvelle vérification des considérations développées.

PHYSIOLOGIE. — *L'intervention des centres nerveux dans l'anesthésie locale de la cornée.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **Paul Lechat**, transmise par M. Léon Binet.

Une succession d'anesthésies sur un œil atténue et même annule la sensibilité de la cornée à l'anesthésique; vraisemblablement par voie centrale, la même modification est transmise à l'autre oeil tenu à l'abri de tout contact avec l'anesthésique.

L'anesthésie de la cornée du Lapin, évaluée selon la méthode de Régnier ([1]), s'installe rapidement et décroît un peu plus lentement. La fin de l'anesthésie n'est pas due essentiellement à la migration de l'anesthésique, car on peut en retrouver sur la cornée alors que celle-ci est redevenue

---

([2]) L'intégration de l'équation (1) permet, au moyen de calculs simples, de retrouver ces résultats.

([1]) *Bull. Sc. Pharmacol.*, 30, 1923, p. 580.

immédiatement sensible; la procaïne peut être caractérisée par diazotation et formation d'un azodérivé rouge; de même, la cinchocaïne peut être caractérisée par précipitation du reineckate. Les larmes du Lapin étant nettement alcalines peuvent provoquer une certaine hydrolyse de la procaïne, mais ce phénomène ne joue pas dans le cas de la cinchocaïne et même pour la procaïne, la technique proposée par Hazard [2] permet de se rendre compte que l'anesthésique subsiste en grande partie non hydrolysé.

On peut invoquer aussi, pour expliquer la défervescence de l'anesthésie, la formation d'une combinaison inactive. L'inhibition de l'activité sur la cornée de la plupart des anesthésiques locaux par le glucose et diverses molécules hydroxylées [3], que nous venons d'observer aussi avec des holosides de poids moléculaire élevé (dextrine, glycogène), peut intervenir plus ou moins au sein des éléments nerveux; mais le phénomène principal doit être une réaction, au sens général du terme, de l'organisme, qui aboutit à protéger le système nerveux contre la perte de sensibilité. Cette réaction est facile à mettre en évidence.

Ayant réalisé sur un œil d'un lapin une anesthésie plus ou moins forte, nous avons, dès son achèvement, recommencé sur le même œil la même application de solution anesthésique; à chaque fin d'anesthésie, l'essai a été renouvelé; nous avons obtenu ainsi une série d'anesthésies décroissantes, l'importance de la réduction étant fonction de la nature de l'anesthésique et de la concentration de la solution.

Voici, par exemple, une observation faite avec une solution de chlorhydrate de cinchocaïne à 0,5 ‰, pH 6, température ambiante 18°. Le nombre total d'excitations supportées par la cornée a été : 1er essai, 194; 2e essai, 67; 3e essai, 19; 4e essai, 3; les durées respectives d'anesthésie se sont élevées à 50, 35, 20 et 5 mn.

Le même phénomène s'observe avec des anesthésiques locaux de types variés, puissants ou faibles vis-à-vis de l'anesthésie de surface : chlorhydrates de cocaïne, procaïne, lignocaïne, éthoxycaïne et cinchocaïne, sulfate de butacaïne.

L'atténuation progressive des possibilités d'anesthésie de l'œil soumis à l'expérience ne résulte pas d'une élévation d'un seuil ou d'un potentiel à la pénétration ou à la fixation. L'anesthésie dans la série d'essais rapportée sur la cinchocaïne, tombant d'une application à l'autre, environ au tiers de sa valeur, nous avons utilisé non plus la même solution, mais des solutions de titres croissant en progression géométrique de raison 3 : 0,5, 1,5 et 4,5 ‰; la décroissance des anesthésies n'a pas été moins rapide que dans la première expérience.

---

(2) *Presse Méd.*, **44**, 1948, p. 529.

(3) R. Charonnat et P. Lechat, *Ann. Pharm. franç.*, **10**, 1952, p. 246.

Dans tous nos essais, nous avons terminé l'observation par celle du second œil, tenu jusqu'alors à l'abri de la solution anesthésique; l'application de celle-ci, dans les conditions adoptées pour le premier œil, nous a révélé que le second avait subi la même évolution; ou bien il n'est presque plus anesthésiable, ou bien il ne montre plus qu'une faible possibilité d'anesthésie quand l'expérience a été arrêtée avant l'annulation complète de la courbe d'anesthésie du premier œil.

Il y a donc non seulement une réaction du système nerveux correspondant à l'œil expérimenté en premier lieu, mais cette réaction se transmet fidèlement à l'autre œil non soumis à l'action de l'anesthésique. Pour expliquer ce phénomène il faut envisager l'intervention des centres nerveux.

Le réflexe oculopalpébral mis en jeu dans ces expériences est un réflexe bulboprotubérantiel, qui emprunte pour son trajet sensitif le trijumeau (terminaisons cornéennes de la branche ophtalmique de Willis) et pour son trajet moteur le facial. Le noyau sensitif du trijumeau est relié au cortex cérébral après relais dans le thalamus; le noyau moteur du facial est relié de même au cortex par le faisceau géniculé.

Nos expériences suggèrent l'intervention du cerveau qui augmenterait peu à peu la réflectivité temporairement diminuée par l'anesthésique local. Cette action s'étend symétriquement aux deux arcs réflexes, à droite et à gauche. Un modificateur transmis par voie sanguine n'expliquerait pas aussi bien le parallélisme de l'effet sur les deux yeux.

L'intervention du cortex permet de comprendre l'effet des analgésiques centraux, telle la morphine, qui injectée à la fin d'une anesthésie locale, la rétablit dans une certaine mesure [4] : la morphine bloquerait le mécanisme de défense du cortex envisagé ci-dessus.

Dans le mécanisme d'action des anesthésiques locaux il devient dès lors insuffisant de considérer seulement ce qui se passe au niveau des terminaisons sensibles. Nous avions d'ailleurs attiré déjà l'attention [5] sur l'intervention probable du cerveau dans l'anesthésie locale, à propos des variations enregistrées en fonction de la température ambiante.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle d'une hormone sécrétée par les cellules α des îlots de Langerhans (« nésocrine ») dans l'étiologie du syndrome « obésité-hyperglycémie héréditaire »*. Note de M. **Jean Mayer**, présentée par M. André Mayer.

Les caractéristiques génétiques et métaboliques du syndrome obésité-hyperglycémie héréditaire de la Souris ont été résumées dans une Note

(4) O. Stender et C. Amsler, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 60, 1931, p. 195.
(5) R. Charonnat et P. Lechat, *Ann. Pharm. franç.*, 10, 1952, p. 575.

antérieure [1]. Les données relatives à l'hyperglycémie sont d'un intérêt tout particulier [2], [3]. La glycémie s'élève progressivement après la douzième semaine de vie extra-utérine; elle atteint un niveau de 250 à 300 mg par 100 cm³. La glucosurie atteint des valeurs de l'ordre de 3 à 5 g par 100 cm³. Cette forme de diabète est extrêmement résistante à l'insuline. Les souris obèses peuvent recevoir jusqu'à 1000 unités d'insuline par kilogramme de poids vif sans manifester de réaction d'intoxication et même sans que le niveau de leur sucre sanguin en soit particulièrement affecté. Par contre, le taux de la glycémie est très sensible à la nature du régime alimentaire. Le jeûne cause une chute rapide du sucre sanguin. Les rations ne comprenant pas d'hydrates de carbone exercent la même action. Les souris obèses sont très sensibles à l'action de l'hormone de croissance; une injection unique suffit pour précipiter l'apparition de l'hyperglycémie pendant la période pré-diabétique, et pour doubler le taux du sucre sanguin pendant la phase diabétique. (Cette propriété est la base d'une nouvelle méthode de détermination de l'hormone de croissance [4)]. L'hypophysectomie ramène la glycémie à un niveau normal.

L'importance du rôle du pancréas dans l'étiologie de ce syndrome est suggérée tout d'abord par le fait que cet organe est le seul qui présente une structure histologique anormale. Par comparaison avec le pancréas des souris non obèses, le pancréas des souris obèses-hyperglycémiques est caractérisé par la multiplication et l'hypertrophie des îlots de Langerhans. Les cellules α et β sont plus nombreuses que chez les souris non obèses. Les cellules β présentent moins de granulations qu'à l'état normal. La pancréatectomie est immédiatement fatale chez les souris obèses; elle est relativement bien supportée par les souris normales.

La démonstration par Kadota et Midorikawa [5] du fait que le diéthyldithiocarbamate de sodium (DEDTC) détruit les cellules α des îlots de Langerhans du lapin a permis l'utilisation de ce nouvel agent pour l'étude du rôle de ces cellules. Les travailleurs japonais ont démontré que plusieurs des lapins ainsi traités mouraient en hypoglycémie. Cette drogue, dissoute dans l'eau, fut administrée par voie sous-cutanée ou intraveineuse, et par doses de 0,2, 2 ou 15 mg, à des souris obèses et non obèses. Les deux doses supérieures se sont avérées fatales chez environ un quart des souris non obèses. L'effet du DEDTC sur les souris obèses est remarquable : après une poussée d'hyperglycémie pendant les premières heures qui suivent

---

(1) J. Mayer, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 667.

(2) J. Mayer, M. W. Bates et M. M. Dickie, *Science*, 113, 1951, p. 746.

(3) J. Mayer, R. E. Russel, M. W. Bates et M. M. Dickie, *Metabolism*, 2, 1953, p. 9.

(4) J. Mayer et D. J. Silides, *Endocrinology*, 52, 1953, p. 54.

(5) I. Kadota et M. Midorikawa, *J. Lab. clin. Med.*, 38, 1951, p. 670.

l'injection, les souris obèses diabétiques manifestent une chute de la glycémie jusqu'au niveau normal pour les souris non obèses, ou à peine supérieur (100 à 150 mg pour 100 cm^3). Dans certains cas, des niveaux de l'ordre de 50 mg pour 100 cm^3 ont été enregistrés. Le taux de consommation alimentaire est réduit à la valeur qui est normale pour les souris non obèses (chute de 1 g, de 6 à 5 g), tandis que l'activité physique apparaît augmentée. La résistance au froid, si faible chez les souris obèses, augmente. Le sucre sanguin reste dans la zone normale pendant une période de une à trois semaines. A la fin de cette période la glycémie s'élève à nouveau, la consommation alimentaire augmente, ainsi que le poids. Les granules β qui avaient réapparu après l'injection disparaissent à nouveau. L'ensemble de ces phénomènes peut être répété par une nouvelle injection.

Pendant la période normoglycémique qui suit le traitement, les souris obèses deviennent sensibles à l'action hypoglycémique de l'insuline. Des doses de l'ordre d'une unité suffisent à produire des convulsions et la mort chez ces animaux. Durant la même période, les animaux ainsi traités deviennent résistants à l'action de l'hormone de croissance. Alors que les animaux obèses non traités répondent à une dose de 0,1 mg d'hormone de croissance par une élévation de la glycémie de 50 mg pour 100 cm^3 les animaux traités au DEDTC sont réfractaires à des doses de plusieurs milligrammes. Le traitement par le DEDTC diminue l'incorporation d'acétate radioactif dans les graisses de dépôt.

Enfin les animaux obèses non traités sont extrêmement sensibles à l'action hyperglycémiante d'extraits de pancréas de bœuf. Des préparations qui, injectées à des souris non obèses, les tuent en hypoglycémie, causent une augmentation considérable du taux de glycémie des souris obèses, propriété qui permet de suivre la purification de ces extraits.

Il semble que l'on peut conclure de ces résultats que le syndrome héréditaire d'obésité-diabète est caractérisé par l'hypersécrétion, provenant des cellules α des îlots de Langerhans, d'une hormone à effet hyperglycémique, glycogénolytique (taux de glycogène hépatique bas) et dont l'action est opposée à celle de l'insuline. La sécrétion de cette hormone est sous le contrôle de l'hormone de croissance. Son hypersécrétion cause, par réaction, une hypersécrétion d'insuline, d'où la diminution des granulations dans les cellules β. D'après la théorie glucostatique de la régulation de l'appétit ([6]), ([7]), ([8]), l'inhibition de la phosphorylation du glucose conduit à l'hyperphagie. Cette nouvelle hormone apparaît donc responsable directement du diabète et indirectement de l'obésité. A cause de son action multiple sur le méta-

([6]) J. MAYER, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 652, 753.
([7]) J. MAYER et M. W. BATES, *Am. J. Physiol.*, **168**, 1952, p. 812.
([8]) J. MAYER, *Bull. New. Eng. Med. Cent.*, **14**, 1952, p. 43.

bolisme, il semble préférable d'éviter de lui donner un nom qui ne caractérise qu'un seul type d'effets (« facteur hyperglycémique », « glucagon », « anti-insuline »). Nous proposons, pour cette hormone, en conséquence, un nom qui ne rappelle que la localisation anatomique de son organe sécréteur. Par analogie avec le nom d'insuline (du latin insula, île), on peut dériver du grec νῆσος, île, le nom de nésocrine.

PROTISTOLOGIE. — *Les Péridiniens parasites des Phæodariés et le problème de la sporogénèse chez ces Radiolaires.* Note de M. **André Hollande**, Mlle **Monique Enjumet** et M. **Jean Mancien**, présentée par M. Maurice Caullery.

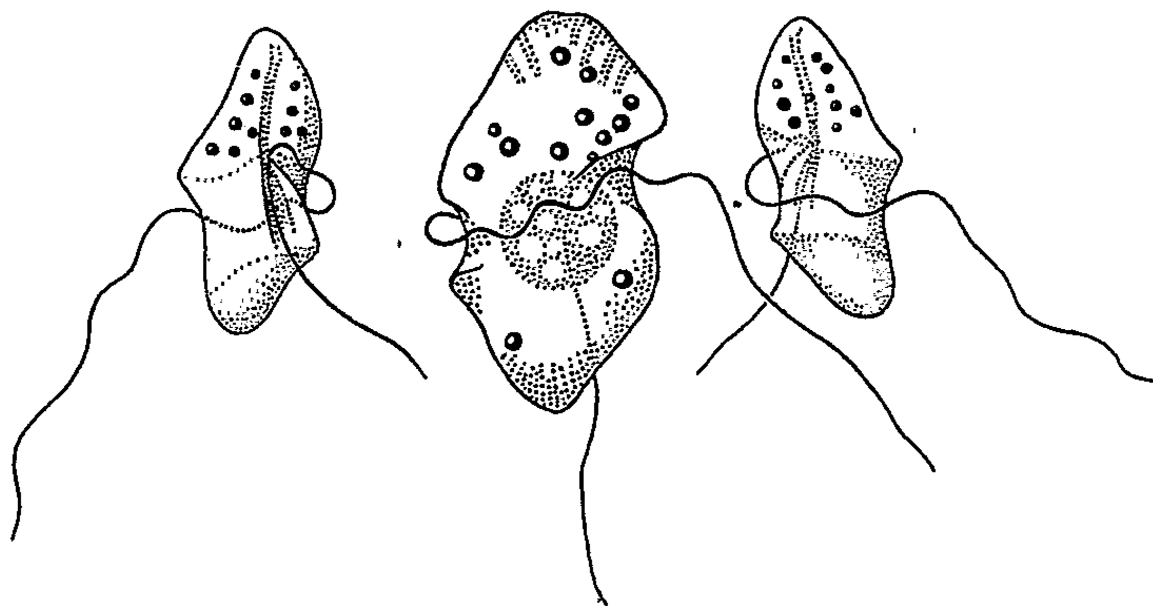
Depuis les travaux de Borgert (1900-1909), on admet classiquement que les Phæodariés sont susceptibles de se reproduire à la fois par simple bipartition et par sporogénèse. La multiplication végétative s'observe aisément. La multiplication sporogénétique, par contre, n'a été vue que par Borgert. Selon cet auteur, elle différerait peu de celle des Sphærocollides (g. *Thalassicolla*). La disparition de phæodium en marquerait les prémices. Au sein de l'endoplasme intracapsulaire, on assisterait à la résolution du noyau initial, considéré comme polyploïde, en ses énergides constitutives. Un rapide accroissement du cytoplasme accompagnerait l'égrènement nucléaire; de nombreuses sphérules multinucléées se substitueraient (?) alors à la capsule centrale du Radiolaire et se découperaient finalement pour donner soit des micro-, soit des macrospores.

Désireux d'étendre aux Phæodariés nos recherches sur la sporogénèse des Radiolaires (Hollande et Enjumet, 1953), nous avons cherché à préciser les modalités du cycle évolutif d'*Aulacantha scolymantha*, si abondante dans le plancton profond de la baie d'Alger. Nous avons eu la bonne fortune d'observer par nous-mêmes les faits découverts par Borgert, mais nous croyons pouvoir en donner une autre interprétation.

1° Les noyaux secondaires peuplant l'endoplasme de certaines Aulacanthes, tels que les décrit et les représente Borgert, ne proviennent pas de la fragmentation du noyau primaire de l'hôte. Ils n'ont pas non plus pour origine des chromidies; ce sont des noyaux étrangers (dinocaryons, avec dinomitose caractérisée), appartenant à un Péridinien parasite que nous nommerons *Syndinium borgerti* nov. sp. et qui semble vivre uniquement aux dépens du cytoplasme de l'Aulacanthe. Ses plasmodes se substituent peu à peu au corps cellulaire du Radiolaire, dont le noyau se déforme, se lyse et souvent disparaît. La fragmentation des sporoblastes aboutit à l'individualisation de spores gymnodiniennes typiques, qui, selon les cas, sont, soit des macro-, soit des microspores (*figure*). Macro- et microspores coexistent parfois, mais rarement, à l'intérieur d'une même

capsule centrale. Les spores sont libérées dans le milieu extérieur par rupture de la membrane capsulaire de l'hôte.

2° Les sphérules plasmatiques que l'on rencontre disséminées dans le calymma des Aulacanthes ayant perdu leur phæodium et leur capsule centrale nous restent encore mal connues. Nous ne pensons pas qu'elles représentent un stade de développement extracapsulaire de *Syndinium borgerti*. Nous ne croyons pas davantage qu'elles proviennent d'une évolution sporogénétique du Radiolaire. Borgert lui-même n'a pu préciser leur origine; il n'a pas davantage suivi leur évolution et ce n'est qu'à titre d'hypothèse qu'il suggère qu'elles sont à l'origine de spores.



Macro- et microspores de *Syndinium borgerti* nov. sp.

Dans les plasmodes extra-capsulaires que nous avons étudiés, nous trouvons des dinocaryons et des dinomitoses. Ces plasmodes représentent donc les stades évolutifs d'un Syndinide, comparable au *Merodinium* extracapsulaire des *Collozoum* et dont le cycle reste à préciser.

Le problème toutefois est sans doute plus complexe. Parmi les sphérules extracapsulaires, certaines d'entre elles, selon Borgert, posséderaient deux cristaux juxtanucléaires (l'auteur dit « intranucléaires »). Le fait que ces cristaux peuvent se rencontrer, aussi bien dans les isospores des Radiolaires que dans les dinospores de certains Péridiniens (*Syndinium brandti*, d'après Hovasse), laisse délicate l'interprétation de telles sphérules, qui, à tout prendre, pourraient appartenir en propre à l'évolution des Aulacanthes.

3° Les seules modifications nucléaires constatées jusqu'ici et intéressant la multiplication des Aulacanthes sont celles qui interviennent au cours de la mitose. Elles ont pour conséquence la production de deux noyaux-fils équivalents et qui, après bipartition du Radiolaire, se comportent tous deux comme des noyaux végétatifs. A l'heure actuelle, nous n'avons encore jamais observé, chez les Phæodariés, une évolution nucléaire qui

puisse être comparée à celle que subissent les Sphærocollides au cours de l'isosporogénèse. Ces résultats négatifs ne suffisent pas cependant pour que soit niée l'existence d'une reproduction sporogénétique chez les Phæodariés. Chez *Cœlodendrum ramosissimum*, Le Calvez (1935), en effet, a observé, à l'intérieur d'une capsule centrale, des flagellispores porteuses de deux longs fouets et contenant dans leur cytoplasme deux cristaux losangiques. Ces spores pourraient bien être celles du Radiolaire, mais nous n'en avons point la conviction. Les spores de Syndinides sont en effet des plus délicates et, pour peu que les conditions d'observation soient défavorables, elles perdent rapidement leur caractéristique, s'amputant de leurs fouets et effaçant leur sillon.

En conclusion, aucune observation ne permet à l'heure actuelle d'affirmer l'existence d'un processus sporogénétique chez les Phæodariés. Si ce processus existe, il ne correspond pas à celui décrit par Borgert, qui, dans ses interprétations, a été victime de Péridiniens parasites dont il n'a pas reconnu l'existence.

BIOLOGIE. — *Influence des variations de la concentration intracellulaire en potassium de l'antéhypophyse sur la sécrétion de l'hormone hypophysaire corticotrope*. Note de MM. **Alain Reinberg** et **Joseph Stolkowski**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré, au cours de recherches antérieures (1), (2) que la désoxycorticostérone et la cortisone exerçaient une action directe sur les cellules qu'elles appauvrissent en potassium. Cette constatation a été faite sur des organes isolés (cœurs d'Escargot, fragments d'intestin, de rein, de foie, de muscle de Lapin) et sur des animaux entiers (Crapauds, Lapins).

L'appauvrissement en K peut être utilisé pour évaluer la quantité de corticostéroïdes agissants.

Il nous a semblé que cette action cellulaire directe, appliquée à l'hypophyse, était de nature à expliquer certaines modalités de sécrétion de l'ACTH (3). On sait en effet que la sécrétion de cette hormone, qui provoque la libération de corticostéroïdes au niveau de la corticosurrénale, peut être réduite, en contrepartie, par un excès de corticostéroïdes. On pouvait donc penser qu'en diminuant la concentration du potassium hypophysaire, les corticostéroïdes inhibaient la sécrétion d'ACTH; et qu'inversement, la sécrétion d'ACTH augmentait lorsque le potas-

(1) A. Reinberg et J. Stolkowski, *Ann. d'Endocrinol.*, 13, 1952, p. 599.
(2) J. Stolkowski et A. Reinberg, *Ann. d'Endocrinol.*, 13, 1952, p. 947.
(3) ACTH ou Hormone hypophysaire corticotrope.

sium intra-hypophysaire venait à s'élever. Les expériences qu'imposait la vérification de cette hypothèse, ont été réalisées en trois temps. Les résultats ont été soumis au contrôle statistique.

1° En soumettant des coupes d'antéhypophyse et de corticosurrénale de bœuf à l'action d'acétate de désoxycorticostérone ou de cortisone en milieu de Locke, nous avons constaté que seule l'hypophyse s'appauvrissait en K. Cet élément était dosé au photomètre à flamme ou étudié à l'aide de radio-potassium (K_{42}). Par contre, le K des corticosurrénales n'est pas sensible à un apport de corticostéroïdes; il est logique d'attribuer ce phénomène, que nous avions précédemment observé sur les surrénales de Lapin, à la richesse hormonale spécifique de ce tissu. Par conséquent, s'il existe une influence de la concentration intracellulaire en K sur l'équilibre des sécrétions d'ACTH et de corticostéroïdes, c'est au niveau de l'hypophyse qu'elle doit être recherchée.

2° Deux lots de 6 grenouilles (*Rana temporaria* L.), l'un composé de grenouilles normales, l'autre d'animaux hypophysectomisés depuis 3 à 7 jours, suivant une technique classique ([4]), reçoivent, à jeun, en 2 injections (sous-cutanée et intra-musculaire) 5 % de leur poids d'une solution de Locke hyperpotassique (K_{42}). Les animaux sont sacrifiés 90 mn après la dernière injection. La mesure du radio-potassium présent dans le foie et le gastrocnémien, rapportée à celle du plasma sanguin, montre que le rapport K_{42} cellulaire/K_{42} plasmatique est plus élevé chez les animaux hypophysectomisés que chez les témoins; résultats que confirment les dosages de K au photomètre. Par ailleurs, nous n'avons pas constaté de différence de concentration tissulaire en K entre les grenouilles témoins et hypophysectomisées depuis 3, 7 et même 14 jours. Par conséquent, les surrénales des animaux hypophysectomisés sont incapables de réagir à une surcharge en potassium.

3° Des poids égaux (4 g) de coupes d'antéhypophyse de bœuf séjournent 120 mn à 37° en milieu oxygéné, dans 25 cm^3 d'une solution de Locke hyperpotassique ($K = 6,7$ m Eq/l) ([5]) d'une part; et dans 25 cm^3 d'une solution hypopotassique ($K = 1,4$ m Eq/l) d'autre part, la concentration type étant de 5,7 m Eq/l. On retire les hypophyses, puis on « normalise » les solutions en leur ajoutant 25 cm^3 de Locke, dont la concentration en K est telle que la concentration finale de chaque mélange soit de 5,7 m Eq/l. Soient H la solution normalisée provenant du milieu hyperpotassique et *h* celle qui provient du milieu hypopotassique. Dans 50 cm^3 de chacune des solutions suivantes : 1° Locke type (témoin) 2° solution H; 3° solution *h*; 4° solution de Locke + 1mg d'ACTH, on

([4]) P. Rey, *Thèse Sc.*, Paris, 1937.

([5]) m Eq/l = milliéquivalent par litre.

laisse séjourner 45 mn, 3 g de corticosurrénales de bœuf. On sait que les quantités de corticostéroïdes sécrétées par la corticossurrénale sont proportionnelles à la concentration du milieu en ACTH ([6]), ([7]). Ces variations de sécrétion des corticostéroïdes seront évaluées à leur tour par l'influence qu'ils exercent sur le K de fragments d'intestin grêle, d'un même lapin, maintenus en survie pendant 120 mn, dans chacune des solutions. On constate que les fragments d'intestin en survie dans la solution H contiennent significativement moins de K que ceux des autres solutions.

En injectant à des grenouilles normales, dans des conditions comparables, 1 cm^3 pour 10 g des solutions H et *h*, on constate que les animaux qui reçoivent de la solution H ont une concentration hépatique en K significativement plus basse que les autres.

Tout se passe donc comme si l'enrichissement en K des cellules de l'antéhypophyse s'accompagnait d'une sécrétion accrue de l'ACTH Ce phénomène serait un des facteurs de l'équilibre des sécrétions de l'ACTH et des corticostéroïdes, puisque ces dernières ont une action directe sur le potassium hypophysaire.

RADIOBIOLOGIE. — *Influence de la bétamercaptoéthylamine et de l'extrait de thymus sur le taux de survie des cobayes irradiés aux rayons* X. Note (*) de MM. **Charles-M. Gros** et **Jean Comsa**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Il résulte des travaux de Hervé et Bacq ([1]), ([2]) que les souris supportent des doses mortelles de rayons X si elles reçoivent une injection unique de bétamercaptoéthylamine immédiatement avant l'irradiation. D'autre part, le taux de mortalité des cobayes irradiés aux rayons X a pu être abaissé dans des proportions significatives par des injections répétées de l'extrait de thymus de Bezssonoff et Comsa, données dès le lendemain de l'irradiation ([3]). Il a été jugé intéressant de comparer l'efficacité de ces deux moyens de protection anti-rayons X. Il sera rendu compte dans ce qui suit du résultat de cette comparaison.

Expérience. — Cobayes mâles de 200 ± 15 g. Une seule irradiation de tout le corps dans les conditions suivantes : Appareil Siemens et Halske, 160 kV, 10 mA, distance focale 50 cm, distance source-objet 50 cm, champ

([6]) R. Haynes, K. Savard et R. I. Dorfman, *Science*, 116, 1952, p. 690.

([7]) M. Saffran, B. Grad et J. M. Bayliss, *Endocrinology*, 50, 1952, p. 639.

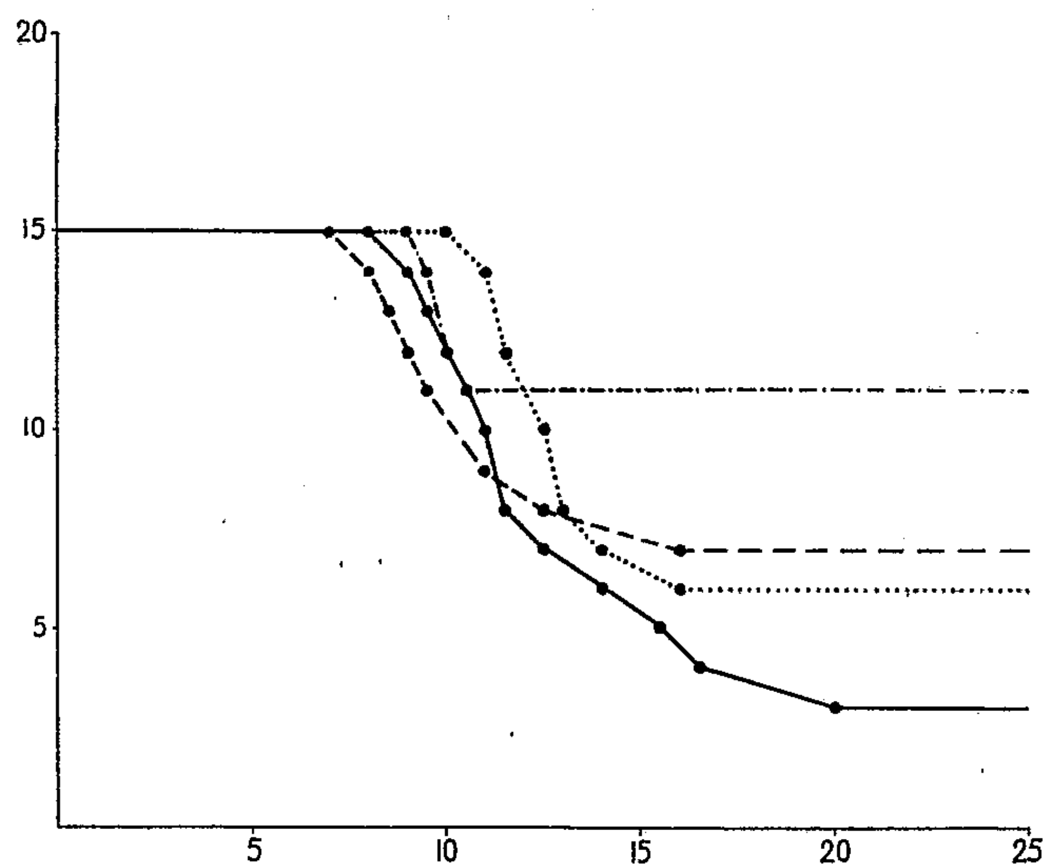
(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) F. M. Bacq, *Experientia*, 7, 1951, p. 11.

([2]) Bacq et A. Hervé, *Nature*, 168, 1951, p. 1126.

([3]) F. M. Bacq et A. Hervé, *Brit. J. Radiol.*, 24, 1951, p. 617.

20 × 24 cm, filtre de 1 mm de cuivre. Expérience faite de mai à septembre. Les animaux sont nourris de foin, d'avoine et de fourrage vert (contenant beaucoup de trèfle) à volonté (4). Dans ces conditions, une irradiation unique de 600 r est supportée par tous les animaux ; la dose de 800 r est mortelle pour 80 % des animaux environ.



Courbes de survie des cobayes irradiés.

Lot 1 — — — — Lot 2 ········ Lot 3 —·—·—· Lot 4 ————

En ordonnée : nombre des animaux survivants. — *En abscisse :* temps depuis l'irradiation en jours.

Les animaux irradiés sont divisés en quatre lots de 15 animaux, traités comme suit :

Le lot 1 reçoit immédiatement avant l'irradiation une injection intrapéritonéale de 20 mg de bétamercaptoéthylamine ;

Le lot 2 reçoit à partir du lendemain de l'irradiation des injections sous-cutanées d'extrait de thymus un jour sur deux à raison de 100 unités-cobaye (4) pour 100 g et 48 h.

---

(4) F. M. Bacq et A. Hervé, *J. Radiol. Electrol.*, 33, 1952, p. 651. L'importance de la ration alimentaire pour la sensibilité aux rayons X a été signalée par Tsukamato (7), Lourau et Lartigue (6) et Duplan (5). La dose mortelle minima de rayons X a été trouvée augmentée au moins du simple au double chez les cobayes recevant du fourrage vert (5), (6). Nous pouvons confirmer ces données ; en effet dans une expérience faite en hiver, Comsa (3) a remarqué qu'une dose unique de 300 r était 60 % mortelle.

(5) *J. Physiol.*, 44, 1952, p. 242.

(6) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 2061.

(7) J. F. Duplan, *Ibid.*, 234, 1952, p. 2020.

(8) M. Lourau et O. Lartigue, *Experientia*, 6, 1950, p. 25.

(9) Tsukamoto, *Strahlentherapie*, 18, 1924, p. 320.

Le lot 3 reçoit les deux traitements;

Le lot 4 n'est pas traité.

Les courbes de survie des quatre lots sont représentées (*figure*).

A titre définitif, ont survécu :

7 animaux du lot 1 (bétamercaptoéthylamine);

6 animaux du lot 2 (extrait de thymus);

12 animaux du lot 3 (bétamercaptoéthylamine et extrait de thymus);

3 animaux du lot 4 (aucun traitement).

La différence entre les quatre lots est donc significative. Par la bétamercaptoéthylamine *ou* l'extrait de thymus, la mortalité a pu être réduite de moitié environ; par la bétamercaptoéthylamine *et* l'extrait de thymus, elle a été réduite des trois quarts.

Le mécanisme de cette action fait l'objet de recherches en cours.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *La croissance de la tête chez la larve du* Bombyx mori L. *en fonction du régime alimentaire*. Note de M. **René Fraisse**, présentée par M. Émile Roubaud.

La croissance de la tête chez le Ver à soie est indépendante des conditions alimentaires, et ne se montre pas en harmonie avec celle de l'ensemble du corps.

Dans une Note antérieure (1) nous avons comparé les croissances pondérales de différents lots de vers à soie alimentés avec des feuilles de mûrier d'âges variés, et montré qu'il existe une étroite relation entre l'âge de la feuille et la vitesse de la croissance. Dans tous les cas, les poids maxima atteints par les vers au voisinage de la maturité ont été d'autant plus élevés que les vers étaient nourris avec des feuilles plus jeunes. On a ainsi obtenuun éventail des poids larvaires compris entre 2,762 et 4,666 mg, ce qui correspond à une variation du simple au double.

Afin de comparer les croissances des parties dures et des parties molles, nous avons isolé, au moment de la maturité, les têtes de 30 larves par lot, lesquelles ont été mesurées et pesées.

Les mesures linéaires obtenues à l'aide du micromètre oculaire (précision $= \pm 40\ \mu$) concernent d'une part, la largeur et d'autre part la longueur. Cette dernière est calculée de l'extrémité antérieure du labre à l'extrémité postérieure des squames pariétales.

La microbalance (précision $= \pm 0,5$ mg) a permis d'effectuer des pesées individuelles.

Des résultats présentés dans le tableau, il ressort essentiellement que la croissance de la tête n'est pas en harmonie avec celle de l'ensemble du corps, car à la fin de la vie larvaire *tous les lots de vers ont des têtes très semblables*, c'est-à-dire *présentant les mêmes dimensions et les mêmes poids*. La croissance des parties

dures paraît donc être *beaucoup plus indépendante du mode d'alimentation* que ne l'est celle de l'ensemble du corps, cependant que les aliments utilisés présentent des valeurs nutritives très différentes. De ce fait, contrairement aux observations faites sur la croissance totale ([1]), nous notons que l'allongement de la vie larvaire consécutif au vieillissement des feuilles, *compense parfaitement* la diminution du rythme de la croissance.

Mesures linéaires et pondérales sur des têtes de Bombyx mori (*moyennes*).

Lots.	Age de la feuille (jours).	Durée de la vie larvaire (jours).	Poids de la larve mûre (mg).	Mesures de la tête		
				Largeur (μ).	Longueur (μ).	Poids (mg).
J.............	20	33	4 666	3 566	3 451	6,5
V.............	38	36	4 476	3 475	3 453	6,2
D (4 mues).....	80	51	2 844	3 470	3 377	6,0
D (5 mues).....	80	57	2 762	3 616	3 495	6,5
C.............	180	72	2 245	3 516	3 316	6,2

Ces résultats restent valables même si l'état avancé de maturité des feuilles provoque dans un même lot l'apparition partielle ou totale de vers quinqué-muants (*voir* tableau, lot D). Dans ce dernier cas, nos résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux de Bounhiol ([2]).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'excrétion biliaire de la glycuroconjugaison de la 3.5.3'-triiodothyronine.* Note (*) de MM. **Jean Roche**, **Raymond Michel** et **Jamshed Tata**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'injection au Rat de faibles doses de thyroxine est suivie de l'excrétion biliaire d'une partie de celle-ci ([1]) et de son conjugué glycuronique ([2]). Nous avons recherché s'il en est de même de l'autre constituant de la sécrétion hormonale thyroïdienne, la 3.5.3'-triiodothyronine ([3]), et si ce corps est ou non, par ailleurs, sulfoconjugué dans le foie.

Des rats ♂ (280-300 g) ayant subi un cathétérisme du canal biliaire (tube

([1]) R. Fraisse, *Revue du Ver à soie*, 1, 1953, 5, n° 1 (sous-presse).

([2]) *Recherches expérimentales sur le déterminisme de la métamorphose chez les Lépidoptères;* Suppl. au *Bull. Biol. de France et de Belgique*, 24, 1938, p. 1-199.

(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) F. Joliot, R. Courrier, A. Horeau et P. Süe, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 769; *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 325.

([2]) A. Taurog, F. N. Briggs et I. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.*, 191, 1951, p. 29; *Ibid.*, 194, 1952, p. 655; H. M. Klitgaard, H. J. Lipner, S. B. Barker et T. Winnick, *Endocrinol.*, 52, 1953, p. 79.

([3]) J. Roche, S. Lissitzky et R. Michel, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1228; J. Gross et R. Pitt-Rivers, *Lancet*, 242, 1952, p. 349.

de polythène à demeure) ont été maintenus sous anesthésie au pentothal. On a administré à chacun 8,8 μg de 3.5.-3'-triiodothyronine marquée en 3'(15 μc ^{131}I) associée, chez certains, à $S^{\star}O_4Na_2$ marqué (8 μc ^{35}S) sans entraîneur, et l'on a recueilli quantitativement la bile 8 et 24 h après l'injection sous-cutanée de ces produits. La radioactivité propre à ^{131}I et à ^{35}S d'échantillons individuels de bile et celle de leurs chromatogrammes a été mesurée au compteur cloche, avec et sans un écran (18 mg Al/cm^2) retenant totalement le rayonnement β de ^{35}S et une partie, déterminée à l'aide d'un étalon, de celui de ^{131}I. Quelques-uns des résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau, avec des données comparatives établies après injection de thyroxine marquée en 3'.5' (12,4 μg-18,0 μc).

Iode radioactif total (^{131}I) *et soufre radioactif total* (^{35}S) *éliminés par la bile après injection au Rat de thyroxine, de* 3.5.3'-*triiodothyronine et de sulfate de sodium marqués* (*pour cent de la dose injectée*).

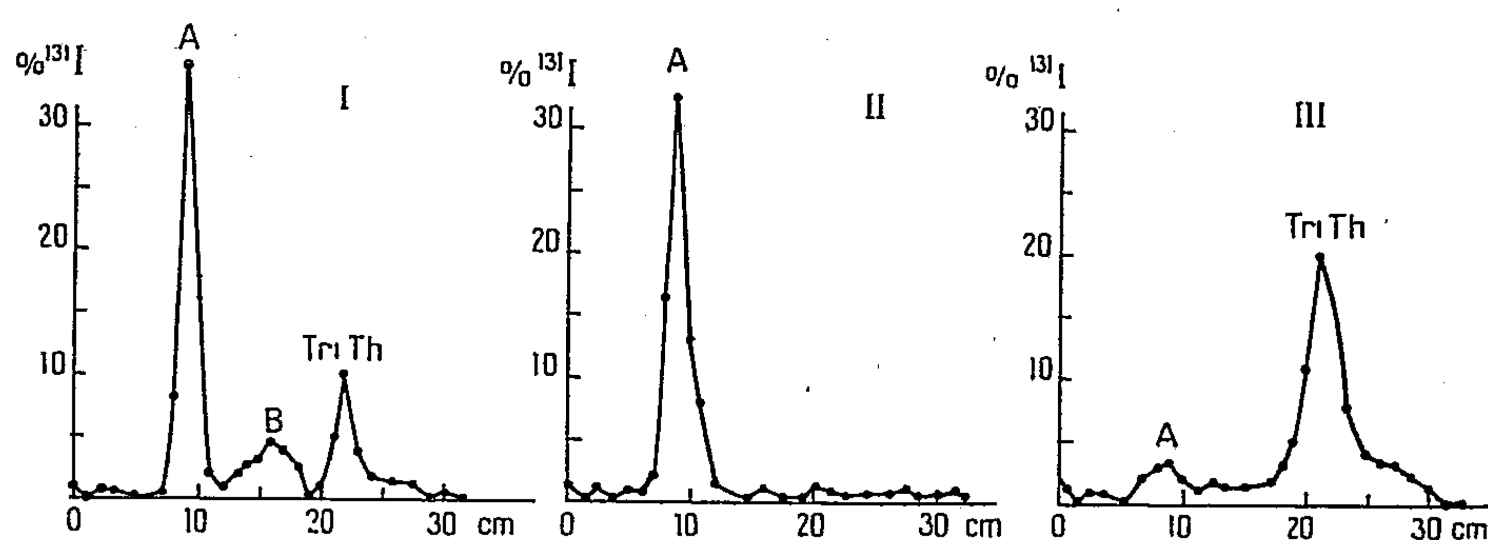
Produit marqué injecté.	Temps de récolte de la bile (heures).	^{131}I éliminé (%).	^{35}S éliminé (%).
Thyroxine	0–8	9,3	–
	8–24	13,7	–
Triiodothyronine	0–8	14,0	–
	8–24	14,3	–
Triiodothyronine + $S^{\star}O_4Na_2$	0–8	11,7	3,4
	8–24	15,2	0

Environ 30 % de ^{131}I injecté sont éliminés en 24 h, tandis que ^{35}S n'est excrété qu'à un taux minime, au cours des huit premières. L'analyse radiochromatographique de la bile (papier Whatman n° 1; solvant : collidine, 100 p et eau, 35,5 p; atmosphère saturée de NH_4OH) a montré l'existence dans celle-ci de trois produits iodés (*fig.* 1, I), dont l'un a été identifié à la 3.5.3'-triiodothyronine par son R_f, les deux autres (A et B) étant des corps inconnus; des traces d'iodures peuvent les accompagner. A est toujours prédominant, mais la proportion de B augmente progressivement. ^{35}S est présent à l'état d'ion $S^{\star}O_4^{--}$; les corps A et B en étant dépourvus ne sont donc pas des sulfoconjugués. On pouvait, par contre, se demander si, comme après l'injection de thyroxine ([2]), le plus abondant d'entre eux n'est pas un dérivé glycuronique.

Le produit A, séparé par chromatographie sur papier (0,5 cm^3 de bile, front de 29 cm) a été élué par NH_4OH à 1 % (*fig.* 1, II). La solution obtenue (rendement 95 %), concentrée sous vide ($t^o < 35^o$), a été soumise à l'action de 1500 unités Fishmann de β-glycuronidase ([4]) à pH 4,5 et à 37° pendant 18 h.

([4]) M. Max Jayle a mis à notre disposition une préparation titrée de β-glycuronidase extraite d'une rate de Veau.

L'extrait n-butanolique (pH 2,0) du milieu réactionnel renfermait, à la fin de l'essai, de la 3.5.3'-triiodothyronine marquée (R_f caractérisé en présence soit de collidine aqueuse, soit ne n-butanol ammoniacal) et l'on n'y trouvait plus que des traces du corps A (*fig.* 1, III); celui-ci peut donc être considéré comme un glycuroconjugué de la 3.5.3.'-triiodothyronine. La nature du corps B demeure par ailleurs à établir.

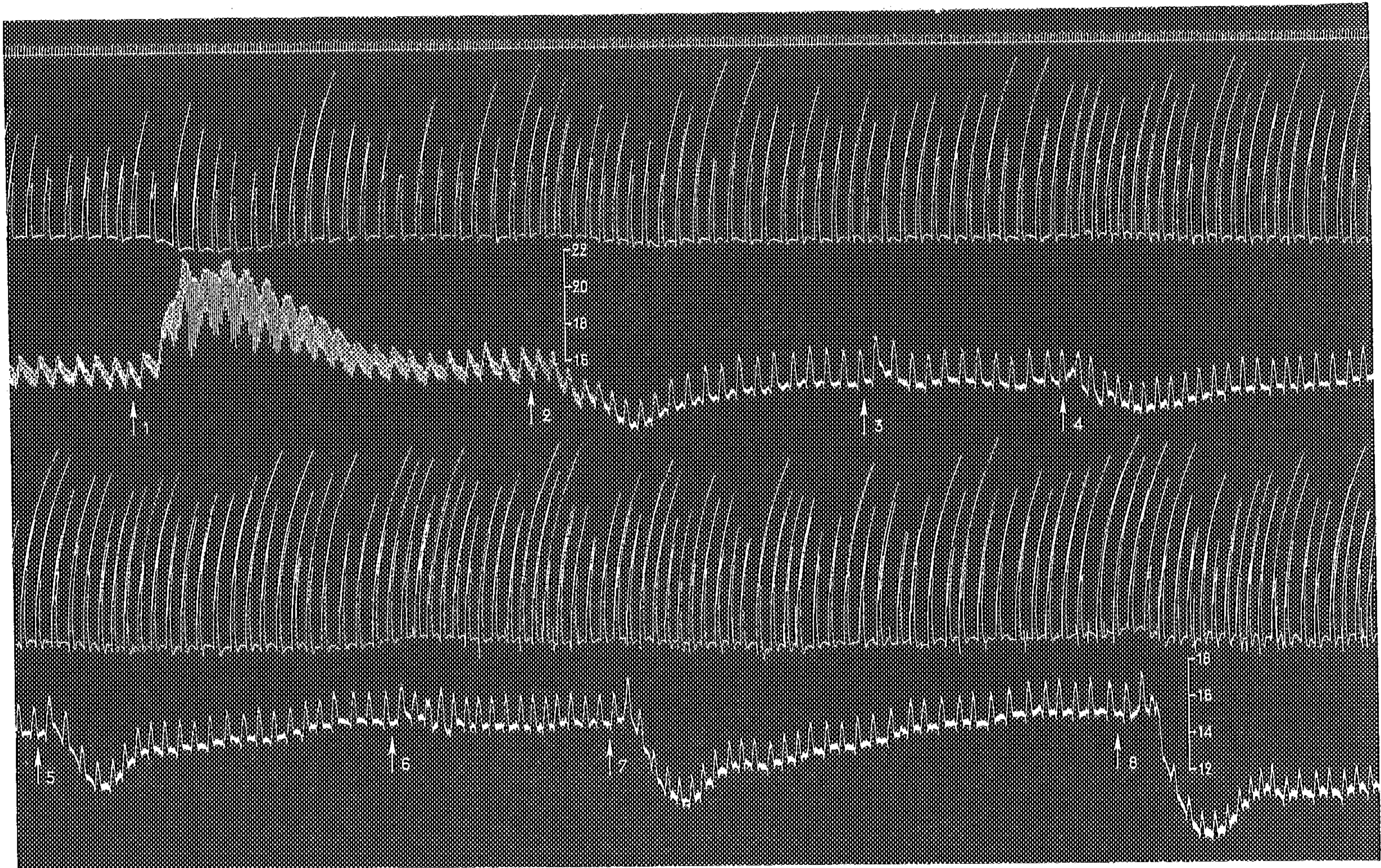


Radiochromatogrammes (collidine aqueuse). — I, des constituants iodés de la bile d'un rat 8 h après injection de 8,8 µg de 3:5:3'-triiodothyronine marquée en 3'; II, de l'éluat du produit A séparé à partir du chromatogramme I; III, de la 3:5:3'-triiodothyronine libérée par l'action de la β-glycuronidase sur le produit A. (*Abscisses :* longueur du chromatogramme en cm. *Ordonnées :* % ^{131}I total).

Conclusions. — L'injection au rat de 3.5.3'-triiodothyronine marquée (environ 3 µg pour 100 g) est suivie, comme celle de thyroxine, de l'excrétion partielle de ce produit et de deux corps inconnus en dérivant, par la bile. Sous l'action de la β-glycuronidase, l'un de ces derniers régénère la 3.5.3'-triiodothyronine, dont il est probablement un glycuroconjugué. Le métabolisme hépatique des deux produits hormonaux thyroïdiens présente donc de grandes analogies.

PHARMACODYNAMIE. — *Détermination de l'activité sympathicolytique des formes racémique, lévogyre et dextrogyre de la berbine.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Ayant pu démontrer, d'une part que la yobine, c'est-à-dire la substance qui, dépourvue des groupements oxhydrile et carbométhoxyle de la yohimbine, ne représente plus que le squelette nucléaire de celle-ci, inverse comme elle l'hypertension adrénalinique, d'autre part que l'activité sympathicolytique de la tétrahydroisoquinoline est égale à celle du tétrahydronorharman, nous avons été amené à supposer que la berbine, substance synthétique qui diffère de la yohimbine par l'absence tant des groupements oxhydrile et carbométhoxyle que du noyau pyrrolique de celle-ci, devait agir comme elle sur le système nerveux sympathique. L'expérimentation,



Chienne ratière à poils ras de 8 kg, anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg). — 1re ligne : temps en secondes; 2e et 4e lignes : contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey; 3e et 5e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5 et 7 : 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline de Hoechst; en 2 : 8 mg, en 4 : 16 mg, en 6 : 32 mg de berbine dissoute dans le soluté physiologique de chlorure de sodium après salification par l'acide chlorhydrique; enfin en 8 : 2 mg d'adrénalone. (Tracés réduits de 45%.)

qui a vérifié l'exactitude de notre hypothèse, avait dû se limiter à la simple constatation de l'activité sympathicolytique de la seule berbine racémique. Le dédoublement de cette dernière en ses deux constituants optiquement actifs, ainsi que la mise au point d'une méthode suffisamment précise d'appréciation quantitative du pouvoir sympathicolytique, nous ont permis de comparer l'intensité de ce pouvoir d'une part chez les formes racémique, lévogyre et dextrogyre de la berbine, d'autre part, chez la corynanthine, c'est-à-dire chez un isomère de la yohimbine qui a l'avantage d'être une snbstance unitaire alors que celle-ci ne peut être que très difficilement purifiée au laboratoire et n'existe dans l'industrie que sous la forme de mélanges en proportions diverses de plusieurs isomères dont l'activité physiologique ne varie pas moins que la toxicité.

Il résulte de nos expériences que la dose sympathicolytique par kilogramme de chien est de 4,33 mg pour la berbine racémique, de 3,24 mg pour sa forme lévogyre, de 37,86 mg pour sa forme dextrogyre, en fin de 4,52 mg pour la corynanthine. Elle est donc pratiquement la même pour cet alcaloïde naturel et pour la berbine synthétique racémique.

Le tracé ci-joint montre qu'une dose hypertensive et faiblement bradypnéisante d'adrénaline n'a plus produit, après l'injection de 1 mg de berbine par kilogramme qu'un effet tenseur pratiquement nul et ne s'accompagnant d'aucune modification respiratoire, après celle de 2 mg/kg que de l'hypotension, après celle de 4 mg/kg qu'une hypotension encore plus forte bien que moins profonde que celle qui suit alors l'injection d'une dose normalement hypertensive d'adrénalone. Il convient de noter qu'aux doses de 1 et de 2 mg/kg la berbine abaisse la pression artérielle, cependant qu'à celles de 2 et de 4 mg/kg elle augmente un peu la fréquence et l'amplitude des contractions respiratoires.

PHARMACODYNAMIE. — *Action des antibiotiques sur l'absorption intestinale.*

Note MM. **Raymond Ferrando**, **Jack Bost** et Mme **Denise Brenot**, présentée par M. Maurice Javillier.

Un mélange à parties égales d'auréomycine et de pénicilline augmente, dans 80 % des cas, la quantité d'azote absorbée à partir d'un hydrolysat de caséine introduit dans l'iléon du rat anesthésié à l'uréthane.

On connait l'action favorable sur la croissance des antibiotiques ajoutés au régime de plusieurs espèces animales [1]. Le ou les mécanismes de

---

[1] R. Ferrando et J. Philippe, *Rev. Ferment. et Indust. Alim. Belges*, 7, 1952, p. 79.

cette action ne sont pourtant pas éclaircis et suscitent de nombreuses hypothèses.

On sait également que chez les sujets recevant des antibiotiques dans leur ration, l'assimilation des matières protéiques ([1]), des matières minérales ([2]) et de certaines vitamines ([3]), ([4]), ([5]) est meilleure que chez les témoins.

Nous avons donc pensé que la présence d'antibiotiques dans le tube digestif pouvait modifier l'intensité de l'absorption des produits de digestion.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons comparé au niveau de l'iléon du Rat l'intensité d'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine contenant ou non au centimètre cube, 1,2 mg de chlorhydrate d'auréomycine et 1,2 mg de pénicillinate de procaïne, le mélange de ces deux produits nous donnant les meilleurs résultats sur la croissance. Les rats maintenus 24 h à la diète pèsent de 130 à 150 g et sont anesthésiés à l'uréthane. Après ouverture de la cavité abdominale, on isole environ 10 cm d'iléon. Chaque extrémité est mise en communication avec l'extérieur par deux sondes, elles-mêmes ligaturées sur l'intestin. L'iléon étant lavé à plusieurs reprises avec du liquide de Locke tiède, la sonde aborale est alors bouchée et nous introduisons par la sonde orale une quantité d'hydrolysat de caséine, contenant 12,5 mg d'azote, dilué dans du liquide de Locke renfermant ou non les antibiotiques.

Sur le même rat et sur la même portion d'iléon, nous étudions l'absorption de l'azote de deux solutions, l'une avec, l'autre sans antibiotiques, en commençant tantôt par l'une, tantôt par l'autre.

Chaque solution est laissée en place de 15 à 25 mn, suivant les sujets. Nous recueillons alors le résidu par la sonde aborale dans un ballon jaugé de 25 cm³, en complétant par rinçage de l'intestin à l'aide du liquide de Locke. Nous estimons, grâce à la méthode de Kjeldhal, la quantité d'azote restant. Cette mesure s'effectue par rapport à un témoin contenant les quantités d'hydrolysat, avec ou sans antibiotiques, introduites dans l'iléon et diluée à 25 cm³ avec du liquide de Locke.

Voici les résultats exprimés pour 12,5 mg d'azote introduits dans l'iléon :

([2]) R. C. BURGESS, M. GLUCK, G. BRISSON et D. H. LAUGHLAND, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 33, 1951, p. 339 et 34, 1951, p. 479.

([3]) M. E. COATES, G. F. HARRISSON, S. K. KON, J. W. G. PORTER et S. Y. THOMPSON, *Chem. and indust.*, 1952, p. 149.

([4]) R. FERRANDO et Mme D. BRENOT, *C. R. Acad. Agr.*, 32, 1952, p. 303.

([5]) R. H. COMMON, T. J. NEEFE, E. BURGESS et W. A. MAW, *Nature*, 166, 1950, p. 992.

Rat n°	Temps (mn).	Absorption (mg) sans antibiotiques.	avec antibiotiques.
1	15	1,25	3,12
2	»	0,62	1,82
3	»	néant	néant
4	»	0,62	1,25
5	»	néant	néant
6	»	0,62	1,87
7	25	0,25	néant
8	20	2,00	4,25
9	»	néant	1,22
10	»	1,12	3,87
11	»	4,65	5,63
12	»	néant	1,87
13	»	néant	1,25

Sur chacun des sujets suivants, nous avons encadré l'étude de l'absorption de l'hydrolysat avec antibiotiques entre celle de deux absorptions d'hydrolysat n'en contenant pas.

Voici les résultats obtenus pour un séjour de 20 mn de trois solutions contenant, chacune, 12,5 mg d'azote :

Rat 14 : Absorption de { 0,62 mg sans antibiotiques
2,12 » avec »
0,50 » sans » }

Rat 15 : Absorption de { 2,45 mg sans antibiotiques
3,67 » avec »
2,45 » sans » }

Ainsi, dans 80 % des cas, les antibiotiques augmentent, au niveau de l'iléon du Rat, l'absorption de l'azote d'un hydrolysat de caséine. Il semble donc que ces substances modifient la perméabilité intestinale et que, sans faire préjuger des autres, ce soit là un de leurs modes d'action.

La séance est levée à 16 h.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AVRIL 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie le décès survenu à Mathieu, Calvados, de M. **Alexandre Bigot**, Correspondant pour la Section de Minéralogie.

M. **Albert Caquot** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur d'informer l'Académie de la réception à laquelle j'ai été convié à Belgrade, de la part du Conseil des Académies yougoslaves et de l'Académie des Sciences serbe.

J'ai pu me rendre compte de l'importance des travaux et de leur développement exceptionnel, ainsi que de l'enseignement très complet de l'art de l'Ingénieur.

BIOGÉOGRAPHIE. — *Le remplacement des Associations végétales par la notion des biotopes pour désigner les groupements végétaux.* Note de M. **Auguste Chevalier**.

Ainsi que nous l'avons exposé dans une précédente Note ([1]), il n'existe pas d'Associations végétales dans les pays tempérés, encore moins dans les forêts tropicales. La végétation est partout en continuelle transformation. Les plantes ne se groupent pas par Association. A. de Humboldt avait créé en 1807 cette expression en lui donnant un sens vague. L'expérience nous a appris que le peuplement d'une Association se modifie constamment, et à plus forte raison divers individus d'un même groupement, constituant l'Association des botanistes modernes, ne sont parfois plus reconnaissables au bout de quelques années.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1520.

Dans les pays tempérés, et spécialement en Normandie dans des stations où j'observe les groupements depuis mon enfance, où nous allions autrefois chercher des plantes intéressantes qui y pullulaient, celles-ci ont souvent disparu; la flore se modifie constamment, aussi bien dans les terrains incultes que dans les terres en prairies ou en champs. Même au bord des routes et des chemins, sur les haies et les talus, formations essentiellement artificielles, mais où existent, souvent depuis des siècles, de prétendues Associations naturelles, ce ne sont nullement des *Associations stables*, mais une végétation adventice parce que le milieu ainsi créé lui convient; la flore peut se modifier aussi d'une année à l'autre. En Normandie, un assez grand nombre d'espèces anciennes disparaissent, notamment celles datant de l'époque quaternaire froide. Les tourbières de Briouze (Orne) ont perdu toutes les plantes turficoles qu'on pouvait encore y observer il y a 30 ou 40 ans. Ce sont des *Phragmites* et d'autres Graminées banales qui ont pris la place.

Dans les prés de nos vallées du Bocage, il suffit de créer de petites rigoles d'irrigation ou de drainer, ou d'apporter des engrais pour que la flore se modifie rapidement. Les Légumineuses (Trèfles et Lotiers) prennent la place des *Carex* et du *Nardus stricta*. Dans les forêts de la même région les plantes d'origine ancienne : *Scutellaria minor*, *Gentiana pneumonanthe*, *Lycopodium clavatum* et *L. inundatum*, etc. communes il y a 60 ans ont disparu. On a planté en de nombreux endroits le Pin sylvestre, mais dans le sous-bois ce ne sont nullement les compagnes du Pin qui ont remplacé la flore primitive vivant dans les bois de Saules (*Salix aurita* et *S. atrocinerea*) et de Bouleaux sur les sols marécageux très acides avant que les fossés entretenus par les forestiers aient asséché ces terrains.

Dans la forêt dense tropicale des transformations analogues de la végétation se produisent constamment. Quand un des très grands arbres dominant la forêt succombe par sénilité ou tombe abattu par le vent ou par la foudre une place éclairée se dégage aussitôt. Déjà tout autour il existe depuis longtemps des plantules d'arbres de diverses espèces qui n'ont pu se développer faute de place et de lumière. Elles existaient là par pur hasard, les graines venant d'arbres du voisinage, les autres ayant été apportées par le vent ou par les animaux. Ce sont les plantules les plus robustes ou les mieux placées qui allongent leurs menues tiges et prennent la place du grand arbre disparu; sous l'ombrage s'installeront aussi des espèces herbacées, des lianes et des épiphytes.

Quelle *fidélité* peut-on trouver au rapprochement de ces arbres et même des plantes herbacées du sous-bois qui vont persister ou succomber suivant l'épaisseur de l'ombrage ? Ce sont les besoins écologiques qui joueront le rôle capital.

Il est certain que dans les parties marécageuses de la forêt dense, puis

sur les rives des fleuves et sur les buttes, se rencontrent toujours certaines espèces qui trouvent là le milieu biologique qui leur convient. Il peut arriver que certaines mêmes espèces se rapprochent parfois dans ce milieu, mais ce ne sont nullement des *Associations*. Chaque espèce a son aire propre et chaque aire est susceptible de régression ou d'extension si des places libres se trouvent vacantes ou si l'homme intervient. La concurrence et la lutte pour la vie, surtout en forêt dense, jouent le rôle capital. Comme l'écrit L. Cuénot dans son livre : *L'Évolution biologique* (1951) « les plantes qui arrivent à occuper une place vide sont les mieux adaptées au milieu nouveau, mais l'*Association* avec d'autres espèces ne joue aucun rôle ». Dans les estuaires de diverses rivières de la Manche, une Graminée nouvelle pour cette région : *Spartina townsendi*, est venue s'installer, les graines germées étant apportées par le flot sur toutes les vases maritimes jusqu'alors inoccupées. Le *Spartina* a occupé toute la place libre; mais lorsque ce *Spartina* a surélevé le sol, il disparaît et d'autres plantes formant les prés salés prennent sa place.

La *Mangrove* qui vit dans les pays tropicaux sur les alluvions saumâtres, recouvertes par les marées, sur les rives de l'Océan Pacifique et sur celles de l'Atlantique montre que les espèces de Palétuviers qui la constituent ne se groupent pas par Associations, mais chacune vit sur le milieu qui lui convient. Sur les rivages du Pacifique, très riches en diverses sortes de Palétuviers, les espèces s'installent par zones le long de l'Océan, chacune recherchant le degré de salinité lui convenant. Prenons les rivages de l'Indochine où existent diverses sortes de Palétuviers. Les principales sont les suivantes : d'abord une conquérante : *Ægiceras corniculatum* qui vit sur les alluvions déposées dans la mer, puis les Rhizophoracées à racines aériennes qui se fixent par celles-ci sur les vases inondées journellement, en arrière vivent les *Avicennia* qui occupent les vases fixées; enfin derrière celles-ci, sur le sol exhaussé, s'est établi le *Melaleuca leucadendron* en peuplement dense. Sur la côte de l'Ouest africain existent d'autres sortes de Palétuviers. On y observe surtout trois espèces de *Rhizophora*, mais elles n'y forment pas une Association, chacune ici, comme en Indochine, occupe l'espace de sol salé qui lui convient.

Sur l'emplacement de la grande forêt dense africaine, on trouve des peuplements végétaux qui ne sont nullement des *Associations* au sens actuel. Suivant le terrain et son degré d'humidité, on y distingue les *rain forests* à feuilles persistantes, puis les *forêts secondaires* à composition spéciale qui s'établissent sur les terrains défrichés, les forêts tropophytes à feuillage périodiquement caduc, les forêts perpétuellement marécageuses ou périodiquement inondées qui ont souvent une flore spéciale; enfin à travers ces forêts il existe souvent des étendues herbeuses dont la flore est presque identique à celle des savanes de la périphérie de la forêt. Dans ces divers

emplacements il n'existe pas d'*Associations*, mais des espèces répandues au hasard, suivant le terrain qui leur convient, le degré d'humidité, l'éclairage, le voisinage des semenciers, l'apport des graines par les animaux, etc.

Il serait sans doute beaucoup plus rationnel de regarder les groupements végétaux de la forêt tropicale comme des *biotopes* en perpétuel mouvement où les plantes sont groupées suivant le *climax* et suivant aussi l'intervention de l'homme et des animaux domestiques. Ce sont des *biocénoses* qui se modifient sans cesse, abandonnées aux facteurs naturels qui agissent différemment d'une année à l'autre. Il n'est pas jusqu'aux animaux sauvages qui ne jouent un rôle dans la biocénose de ces grandes forêts des régions équatoriales où la vie en association n'existe certainement pas.

M. **Pierre Jolibois** présente à l'Académie le *Rapport annuel* sur l'*Activité du Comité national de la Chimie* dont il est le Président.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau la *Connaissance des Temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an* 1954, publiée par le Bureau des Longitudes.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *La Physique quantique restera-t-elle indéterministe ? Exposé du problème suivi de la reproduction de certains documents et d'une contribution de* M. Jean-Pierre Vigier et s'exprime en ces termes :

L'interprétation purement probabiliste de la Mécanique ondulatoire à laquelle les noms de MM. Born, Bohr et Heisenberg restent attachés est fort curieuse et introduit des conceptions nouvelles sur la causabilité, les incertitudes, l'indiscernabilité des particules, la nature des lois de probabilités, etc. L'auteur de l'Ouvrage, qui depuis 1928 avait adhéré sans restrictions à cette interprétation probabiliste, l'avait maintes fois exposée dans ses cours et dans ses livres à caractère moins technique. Cette interprétation ne correspondait cependant pas à la première orientation de sa pensée car il avait proposé pendant les années 1924-1927 qui suivirent immédiatement la découverte de la Mécanique ondulatoire une autre interprétation plus conforme aux idées traditionnelles de la Physique théorique, mais, découragé par les difficultés que le développement de cette interprétation comportait et par le peu d'audience qu'il obtenait de la part des autres théoriciens de la Physique, il y avait renoncé.

Les travaux récents de deux jeunes physiciens, MM. David Bohm et Jean-Pierre Vigier, ont ramené l'attention de l'auteur vers ses idées anciennes. C'est pourquoi, d'accord avec M. Vigier, l'auteur s'est décidé

à publier dans le présent opuscule une série de documents relatifs à cette question et susceptibles de donner au lecteur une vue d'ensemble de l'état actuel du problème.

On trouvera d'abord la reproduction d'une Conférence faite par l'auteur le 31 octobre 1951 qui, complétée par quelques Notes, sert ici d'exposé général préliminaire. Ensuite sont reproduits quelques Notes ou Mémoires anciens publiés par l'auteur entre 1924 et 1927; en particulier, on y trouvera le texte de l'article du *Journal de Physique* de mai 1927 où se trouvaient exposées dans leur ensemble les idées de l'auteur sur la double solution. Ce texte est suivi de commentaires ajoutés par l'auteur pour le présent livre, commentaires où se trouvent développés ou rectifiés certains points du travail de 1927 à la lumière d'un nouvel examen récent du problème.

La reproduction de sept Notes publiées entre septembre 1951 et décembre 1952, les unes par l'auteur, les autres par M. Vigier, servira d'illustration à ce qui a été dit précédemment dans l'exposé général et permettra de suivre quelques-unes des étapes du travail actuellement en cours. Enfin une contribution de M. Jean-Pierre Vigier contenant un résumé très clair de ses idées au sujet de la réconciliation possible entre la théorie des Quanta et la théorie de la Relativité généralisée donnera un aperçu des efforts que ce jeune savant poursuit en ce moment avec beaucoup d'ardeur et d'originalité de pensée.

M. **Georges Darrieus** fait hommage d'un Ouvrage de Ludwig Prandtl, *Guide à travers la Mécanique des fluides*, dont il a suggéré et revu la traduction.

Mettant toujours l'accent sur les principes plutôt que sur le développement des calculs et exposant de manière toujours simple et suggestive les applications aux domaines généralement moins connus, comme la Météorologie, cet Ouvrage constitue une Somme remarquablement dense de l'état actuel de la Mécanique des fluides, que le maître de Göttingen, fondateur des théories de l'aile portante et de la couche limite, a particulièrement contribué à créer.

M. **André Mayer** s'exprime en ces termes :

Le Centre national de coordination des Études et Recherches sur la nutrition et l'alimentation a organisé une réunion d'études sur *Nutrition et Fonctions de reproduction*, que j'ai eu l'honneur de présider.

Douze rapports, préparés par des auteurs hautement compétents, ont été préparés et discutés. Ils ont porté sur : *les besoins nutritifs des organes embryonnaires de culture* in vitro; *les besoins alimentaires dans la vie sexuelle; la compétition alimentaire entre la mère et l'enfant; le rôle de l'acide folique, de la*

vitamine B_{12}, *de la vitamine* E *et des autres vitamines sur la reproduction; l'alimentation des animaux sauvages en captivité et la reproduction; l'influence des fautes alimentaires sur la stérilité des animaux domestiques; la famine et la vie sexuelle de l'homme civilisé.*

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le volume, édité par le C. N. R. S., qui contient ces rapports et le résumé des discussions auxquels ils ont donné lieu.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **René Souèges** : André Lebègue. 1° *Recherches embryogéniques sur quelques Dicotylédones dialypétales* (Thèse); 2° *La polyembryonie chez les Angiospermes.*

DÉSIGNATIONS.

MM. **Émile Borel**, Membre de l'Académie, **Maurice Fréchet**, Correspondant, **Georges Darmois**, **Daniel Dugué**, **Henri Laugier** sont désignés pour représenter l'Académie à la **XXVIII° Session de l'Institut international de Statistique**, qui se tiendra à Rome, du 6 au 13 septembre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Georges Bidault de l'Isle. *Vieux dictons de nos campagnes.* Illustrations de Maurice Brulard. Tomes I et II.

2° Wenner-Gren Foundation for anthropological Research. International Symposium on Anthropology. *An Appraisal of Anthropology Today* edited by Sol Tax, Loren C. Eiseley, Irving Rouse, Carl F. Voegelin.

ALGÈBRE. — *Sur une méthode d'étude des polynomes récurrents.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une suite de polynomes $y_n(x)$, ($n = 0, 1, 2, \ldots$) définis par la relation de récurrence

$$(1) \qquad f_1(n)y_n(x) + [f_2(n) - f_3(n)x]y_{n-1}(x) + f_4(n)y_{n-2}(x) = 0,$$

avec

$$y_0 = 1, \qquad y_{-1} = 0,$$

les fonctions $f_k(n)$ étant réelles et $f_3(n)$ n'admettant pas de zéros entiers positifs.

Écrite de 1 à n la relation (1) conduit à un système d'équations linéaires d'inconnues $y_1(x), \ldots, y_n(x)$ et son étude montre que les zéros du polynome $y_n(x)$ sont les valeurs caractéristiques de la matrice, en forme de continuant

$$Y_n = \begin{pmatrix} \frac{f_2(n)}{f_3(n)} & \frac{f_4(n)}{f_3(n)} & 0 & \ldots & 0 & 0 \\ \frac{f_1(n-1)}{f_3(n-1)} & \frac{f_2(n-1)}{f_3(n-1)} & \frac{f_4(n-1)}{f_3(n-1)} & \ldots & 0 & 0 \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots & . & . \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & \frac{f_1(1)}{f_3(1)} & \frac{f_2(1)}{f_3(1)} \end{pmatrix}.$$

Des propriétés connues des matrices on peut tirer un certain nombre de résultats concernant les polynomes $y_n(x)$.

1. Dans le plan complexe, le domaine des zéros de $y_n(x)$ est constitué par deux familles de circonférences A et B :

$$\text{A}\begin{cases} \left|\frac{f_2(n)}{f_3(n)} - z\right| \leq \left|\frac{f_4(n)}{f_3(n)}\right|, \\ \left|\frac{f_2(k)}{f_3(k)} - z\right| \leq \frac{|f_1(k)| + |f_4(k)|}{|f_3(k)|}, \\ \left|\frac{f_2(1)}{f_3(1)} - z\right| \leq \frac{|f_1(1)|}{|f_3(1)|}, \end{cases} \qquad \text{B}\begin{cases} \left|\frac{f_2(n)}{f_3(n)} - z\right| \leq \frac{|f_1(n-1)|}{|f_3(n-1)|}, \\ \left|\frac{f_2(k)}{f_5(k)} - z\right| \leq \left|\frac{f_1(k-1)}{f_3(k-1)}\right| + \left|\frac{f_4(k+1)}{f_3(k+1)}\right|, \\ \left|\frac{f_2(1)}{f_3(1)} - z\right| \leq \left|\frac{f_4(2)}{f_3(2)}\right| \end{cases}$$

$$(k = 2, 3, \ldots, (n-1),$$

et il est alors facile d'obtenir une limite supérieure des modules des zéros de $y_n(x)$ ainsi que des conditions suffisantes pour que tous les zéros de $y_n(x)$ soient à partie réelle positive ou négative.

2. La somme des zéros du polynome $y_n(x)$ s'écrit

$$S_1 = \sum_{k=1}^{n} \frac{f_2(k)}{f_3(k)};$$

elle est indépendante de $f_1(n)$ et $f_4(n)$: ainsi lorsque l'on fait varier arbitrairement ces dernières fonctions, les polynomes $y_n(x)$ sont tels que, pour une valeur donnée de leur indice, la somme de leurs zéros est invariante.

Il résulte de cette remarque que, quelles que soient les fonctions $f_1(n)$ et $f_4(n)$ le polynome $y_n(x)$ aura toujours un zéro de module supérieur à

$$\frac{1}{n}\left|\sum_{k=1}^{n} \frac{f_2(k)}{f_3(k)}\right|,$$

résultat qui est à rapprocher de ceux relatifs au problème de Landau-Montel pour les polynomes.

3. Si les fonctions $f_k(n)$ sont telles que les éléments de Y_n symétriques par rapport à la diagonale principale ont le même signe, les valeurs caractéristiques de Y_n sont réelles et distinctes. Il s'ensuit que des conditions suffisantes pour que les polynomes $y_n(x)$ jouissent de cette propriété sont

$$\frac{f_1(k)f_4(k+1)}{f_3(k)f_3(k+1)} > 0 \qquad [k = 1, 2, \ldots, (n-1)].$$

pour tout n entier.

4. Supposons maintenant dans (1), $f_2(n)$ identiquement nulle, il apparaît :

que la somme des zéros de $y_n(x)$ est nulle;

que le produit des zéros de $y_n(x)$ est nul pour *n impair* et que pour *n pair*, il est égal à

$$(-1)^{\frac{n}{2}} \frac{f_1(1)f_1(3)\ldots f_1(n-1)f_4(2)f_4(4)\ldots f_4(n)}{f_3(1)f_3(2)\ldots f_3(n)};$$

de ce résultat on déduit facilement une limite inférieure du module maximum des zéros de $y_n(x)$.

D'autre part, si les éléments de Y_n symétriques par rapport à la diagonale principale sont de signes opposés, les valeurs caractéristiques de Y_n, non nulles, sont imaginaires pures; ainsi des conditions suffisantes pour que les polynomes $y_n(x)$ jouissent de cette propriété s'écrivent

$$\frac{f_1(k)f_4(k+1)}{f_3(k)f_3(k+1)} < 0 \qquad [k = 1, 2, \ldots, (n-1)]$$

pour tout n entier.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les fonctions holomorphes dans le cercle unité ne prenant une valeur que p fois et admettant une valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel ou au sens de R. Nevanlinna.* Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

Dans chacun des cas considérés, il est établi un théorème relatif à la croissance de la fonction avec une inégalité assez simple. En s'appuyant sur chaque théorème obtenu et à l'aide d'un résultat de M. Montel, on trouve pour une famille de fonctions un nouveau critère de normalité et puis, un critère de quasi-normalité qui généralise le théorème classique de M. Montel.

1. Nous nous proposons de trouver pour le module d'une fonction considérée $f(z)$ une limitation qui ne dépend que de $f(0)$ et $|z|$, et qui est valable pour tout l'intérieur du cercle unité, excepté peut-être certains points isolés. Nous partons de la seconde inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna et nous éliminons la seconde valeur initiale au moyen d'un lemme généralisant celui que nous avons donné dans une précédente Note ([1]).

([1]) K. L. Hiong, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1322.

2. En majorant convenablement le second membre de l'inégalité obtenue dans chaque cas, un autre lemme auparavant établi nous conduit aux deux théorèmes suivants analogues à celui de M. Schottky.

THÉORÈME A. — *Soit une fonction holomorphe dans le cercle unité définie par*

$$f(z) = c_0 + c_h z^h + \ldots \qquad (c_0,\ c_h \neq 0); \tag{1}$$

on suppose que $c_0 \neq 1$. *Si la fonction ne s'annule que p fois et admet* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel, alors, en désignant par* a_ν $(\nu = 1, \ldots, p)$ *ses zéros tels que* $|a_\nu| \leqq r$ *et en décrivant de chaque* a_ν *comme centre un petit cercle* (γ_ν) *de rayon* δ_ν, *on a, pour tout point z extérieur aux* (γ_ν) *et tel que* $0 < \delta \leqq |z| \leqq r < 1$, *l'inégalité*

$$\log|f(z)| < \frac{1}{(1-r)^3}\left[\mathrm{H}\,\Omega(c_0,\ \delta,\ \delta_\nu) + \mathrm{K}\log\frac{2}{1-r}\right] \qquad (\nu = 1, \ldots, p) \tag{2}$$

où

$$\Omega(c_0,\ \delta,\ \delta_\nu) = \Omega(c_0) + \log\frac{1}{\delta} + \sum_\nu \log\frac{1}{\delta_\nu}, \quad \textit{avec} \quad \Omega(c_0) = \overset{+}{\log}|c_0| + \overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0}\right| + \overset{+}{\log}\left|\frac{1}{c_0-1}\right|;$$

H, K *sont des constantes numériques; et* δ, δ_ν *peuvent être aussi petits qu'on veut.*

THÉORÈME B. — *Soit* $f(z)$ *une fonction holomorphe dans le cercle unité, définie par un développement de la forme* (1); *on suppose* $c_0 \neq 1$. *Si* $f(z)$ *ne s'annule que p fois et admet* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de R. Nevanlinna avec un défaut* $\delta(1) \geqq l > 0$, *alors, en utilisant les mêmes notations que dans le théorème* A, *on a, pour tout point z extérieur aux* (γ_ν) *et tel que* $0 < \delta \leqq |z| \leqq r < 1$, *l'inégalité*

$$\log|f(z)| < \frac{1}{(1-r)^5}\left[\mathrm{H}\,\Omega(c_0,\ \delta,\ \delta_\nu) + \mathrm{K}\log\frac{2}{(1-r)}\right]. \tag{3}$$

Si $f(z)$ ne s'annule pas, les δ_ν disparaîtront et les inégalités (2) et (3) seront valables pour tout l'intérieur du cercle unité excepté le seul point 0. Ce sont alors des cas particuliers du problème de la Note ([1]), avec la valeur exceptionnelle 1 de plus et l'on remarque que la limitation est plus simple dans chacun de ces cas que dans le cas général.

3. A l'aide d'un résultat de M. Montel concernant les points limites des zéros des fonctions d'une famille, le théorème A fournit un critère de normalité.

THÉORÈME I. — *Soit une famille de fonctions holomorphes* $f(z)$ *dans le cercle unité, définies par*

$$f(z) = \mathrm{A} + c_h z^h + \ldots \qquad (c_h \neq 0),$$

A *est un nombre fixe différent de* 0 *et* 1; *si les* $f(z)$ *ne s'annulent que p fois et admettent* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel, la famille est normale dans le cercle unité.*

Définissons les familles réduites d'une famille comme dans la Note ([1]). En

nous appuyant sur le théorème 1, nous démontrons le suivant qui est plus général.

Théorème II. — *Toute famille de fonctions holomorphes $f(z)$ dans le cercle unité, telle que les fonctions $\varphi(z)$ de l'une de ses familles réduites ne s'annulent que p fois et admettent* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel, est normale dans le cercle unité, pourvu que* $\varphi(0) = \Lambda \neq 0, 1$.

Le théorème A permet aussi, à l'aide du résultat de M. Montel déjà cité, d'établir un théorème qui généralise le théorème classique de M. Montel concernant la quasi-normalité.

Théorème III. — *Toute famille de fonctions holomorphes $f(z)$ dans le cercle unité, s'annulant p fois au plus et admettant* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel, est quasi-normale d'ordre p au plus dans le cercle unité, pourvu que* $f(0) \neq 0, 1$.

Ce théorème peut être inversement démontré et d'une façon très simple au moyen du théorème de M. Montel.

4. Le théorème B fournit des critères tout à fait analogues.

5. Nous trouvons également dans chaque cas une extension du théorème de M. Landau. Dans le premier cas par exemple, le théorème s'énonce comme suit :

Théorème L. — *Soit une fonction holomorphe définie par*

$$f(z) = c_0 + c_1 z + \ldots + c_n z^n + \ldots \qquad (c_0,\ c_1 \neq 0) \tag{4}$$

dans le cercle $|z| < R$; *si elle s'y annule p fois au plus et y admet* 1 *comme valeur exceptionnelle au sens de Picard-Borel, on a, en supposant* $c_0 \neq 1$.

$$|c_1|\,R < K\, e^{H\,\Omega(c_0, c_1)}, \qquad \text{avec} \quad \Omega(c_0, c_1) = \Omega(c_0) + \log\left|\frac{1}{c_1}\right|. \tag{5}$$

H, K *étant des constantes numériques.*

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus markoviens et stationnaires du cinquième type (infinité dénombrable d'états possibles, paramètre continu).* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Dans deux Mémoires antérieurs [1], nous avons défini sept types de processus markoviens, et, en ce qui concerne le cinquième type (caractérisé par l'existence d'états instantanés tous susceptibles d'être réalisés sur des ensembles mesurables et de mesures positives), donné quelques indications que nous nous proposons de compléter ici. Nous assimilerons à ces états les états fictifs, que nous appellerons *essentiels*, susceptibles d'être réalisés chacun sur un ensemble non dénombrable. Rappelons que sur cet ensemble on

---

[1] *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 68, 1951, p. 327-381 et 69, 1952, p. 203-212.

peut définir un temps fictif τ [2]. On peut alors considérer un processus auxiliaire attribuant à l'état correspondant un temps réel proportionnel à τ. Cet artifice permet de supposer d'abord qu'il n'y ait pas d'états fictifs essentiels. Les processus les plus généraux du cinquième type s'obtiennent ensuite en supprimant sur l'axe des t le temps consacré à certains des états instantanés, qui deviennent fictifs.

2. Indiquons d'abord le principe de la méthode. Soit F′ une famille d'états possibles A'_n, et soit $\tau = \Sigma\tau_n$ le temps passé dans ces états par le système étudié. Sur l'échelle des τ, la succession des A'_n dépend d'un processus markovien et stationnaire P′, dérivé du processus étudié P.

3. Soit P_1 le processus ainsi obtenu en prenant pour F′ l'ensemble F_1 des états stationnaires. Une infinité de ces états ne sont plus stationnaires pour P_1. S'il y en a encore qui soient stationnaires, nous pouvons recommencer l'opération, et obtenir un second ensemble dérivé P_2. En recommençant indéfiniment et transfiniment, nous arrivons nécessairement, après une infinité dénombrable d'opérations, à un processus P_ρ sans états stationnaires, donc d'un type plus simple. Le processus P sera alors dit *du cinquième type et d'ordre* ρ (fini ou transfini) [3]. Un état possible A_k sera dit *d'ordre* ν si c'est, pour P_ν, un état possible non instantané. L'ordre ρ est alors le plus petit entier, fini ou transfini, au moins égal à l'ordre de n'importe quel A_k. Remarquons que, si par exemple $\rho = \omega$, on peut rendre fictifs tous les états d'ordre ω; on obtient ainsi un processus d'ordre ω dont tous les états ont des ordres finis. Mais s'il n'y a pas d'états fictifs essentiels, il y a au moins un état d'ordre ρ [4].

4. Soit P_ν, ou P′ en reprenant la notation du nº 2, un quelconque des processus $P_1, P_2, \ldots, P_\rho$. Pour revenir de P′ à P, observons que, comme au nº III, 2, 3º du premier Mémoire cité, $t - \tau$ croît constamment sur l'échelle des τ, mais ne croît que par sauts, chaque saut correspondant à un intervalle de temps où se succèdent des états de tous les ordres $< \nu$. On peut étudier séparément, pour chacun des états A'_n de F′, les sauts qui se produisent pendant que le système est dans cet état. Le nombre de ceux qui ont une durée supérieure à ε est une variable de Poisson de valeur probable $\tau_n f_n(\varepsilon)$;

---

[2] On peut par exemple utiliser le fait que, dans l'intervalle (o, t), l'ensemble des points situés à une distance de cet ensemble inférieure à ε a une mesure qui, pour $\varepsilon \to 0$, a presque sûrement une valeur principale de la forme $\tau\,\varphi(\varepsilon)$. *Voir* aussi le premier Mémoire cité, nº II, 10, 6º.

[3] Dans nos Mémoires cités, nous n'avions considéré que le cas où $\rho = 1$. M. K. L. Chung, par une question à laquelle répond le nº 5 de cette Note a indirectement attiré notre attention sur cette lacune.

[4] Il y a avantage à effectuer la réduction de P à P_ρ après avoir séparé les différents groupes (finaux ou de passage) qu'il peut y avoir à distinguer. Les états instantanés peuvent appartenir aussi bien à des groupes de passage qu'à des groupes finaux.

$f_n(\varepsilon) \rightarrow \infty (\varepsilon \rightarrow 0)$. L'étude complète de la succession d'états réalisée pendant un tel saut implique la répétition éventuellement transfinie des circonstances signalées à propos d'un exemple, dans notre premier Mémoire, n° II, 10, 5° et 6°.

5. Appliquons le principe du n° 2 en prenant pour F' une famille de deux états, instantanés ou non, mais non fictifs. Le processus P' implique alors une alternance de ces deux états, le nombre des passages de l'un à l'autre étant fini en un temps fini. En revenant à la variable t, on voit que les fermetures $\overline{E}_h$ et $\overline{E}_k$ des ensembles E_h et E_k sur lesquels les états A_h et A_k sont réalisés ont au plus, en un temps fini, un nombre fini de points communs. Il n'y a donc, en tout, qu'une infinité dénombrable de points qui appartiennent à plus d'un $\overline{E}_k$.

Naturellement, la réunion $\bigcup_\nu \overline{E}_k$ des $\overline{E}_k$ qui correspondent à des états d'un même ordre $\nu < \rho$ a une fermeture qui comprend tous les $\overline{E}_l$ qui correspondent à des états d'ordres $\nu' > \nu$. Précisons enfin que l'ensemble de tous les $\overline{E}_k$, en y comprenant ceux qui correspondent à des états fictifs essentiels, peut ne pas couvrir tout l'axe des t, puisqu'il peut y avoir des états fictifs non essentiels. Un exemple indiqué dans notre premier Mémoire (n° II, 10, 4°) montre que de tels états peuvent, dans leur ensemble, être réalisés sur un ensemble non dénombrable, évidemment de mesure nulle.

MÉCANIQUE QUANTIQUE. — *Une réponse à l'argument dirigé par Einstein, Podolsky et Rosen* ([1]) *contre l'interprétation bohrienne des phénomènes quantiques.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le paradoxe d'action à distance dénoncé par Einstein ([1]) est en réalité un paradoxe de causalité *avancée*. Impossibilité, sur ce point, de mettre en défaut l'interprétation bohrienne de la théorie quantique.

Voici un exemple tout aussi paradoxal, à première vue, que celui d'Einstein ([1]), dans l'interprétation bohrienne de la Mécanique quantique. Dans l'idéal *microscope de Heisenberg* ([2]) la mesure consiste en la réception d'un photon en un point du plan image, II; de là l'on déduit rétroactivement soit le lieu d'émission de ce photon dans le plan-objet, I (grande ouverture du faisceau), soit la valeur initiale de son impulsion transversale (petite ouverture du faisceau), soit un compromis entre ces cas extrêmes (ouverture moyenne du faisceau); pour fixer les idées, l'on peut imaginer que l'ouverture du faisceau est déterminée par un diaphragme réglable appartenant au système oculaire. Le paradoxe est alors le suivant : si l'on

([1]) *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 777-780.

([2]) *Principes physiques de la théorie des quanta*, Paris, 1932, p. 15-18.

admet la thèse bohrienne, suivant laquelle l'opération de mesure contribue activement à déterminer le résultat de la mesure, l'on est *obligé* d'admettre que la mesure effectuée dans le plan-image II contribue *activement* à fixer la position, ou l'impulsion, qu'avait le photon dans le plan-objet I, *et même les grandeurs correspondantes pour l'électron diffuseur*; il s'agirait là, proprement, d'un phénomène de *causalité avancée*, remontant le cours du temps, et entrant en conflit direct avec l'idée, suggérée par l'expérience macroscopique, qu'un événement passé est devenu intangible. *Après* la période durant laquelle est intervenue la diffusion Compton, on dispose en principe d'un certain temps pour régler le diaphragme oculaire de champ, c'est-à-dire pour choisir laquelle des deux grandeurs incompatibles, position ou impulsion, l'on désire connaître pour l'électron diffuseur; alors, il y a incompatibilité absolue entre l'idée traditionnelle d'après laquelle le choc, en tant qu'événement passé, est devenu intangible, et l'idée bohrienne d'après laquelle l'opération de mesure contribue activement à *déterminer* le résultat de la mesure; tout le poids de l'argument d'Einstein (1) est ainsi transporté du paradoxe de la *causalité immédiate à distance* à la *causalité rétroactive*.

Le point important est qu'*aucune expérience appartenant à l'actuel domaine quantique ne peut mettre en défaut le schéma bohrien sur sa conséquence ici mise en évidence*. Si l'on fait fonctionner le microscope à rebours (« retour optique inverse »), la précédente causalité avancée se transforme en causalité retardée classique, aisément admise par les habitudes du bon sens : dans le plan I, il existe, de manière bien définie, une mesure compatible avec la mesure effectivement faite en II (émission d'un photon d'un point bien déterminé); que la mesure I soit faite ou non n'a aucune importance, son résultat est connu d'après celui de la mesure II. *Mais le même argument vaut pour sauvegarder la causalité avancée dans le cas primitif* de sorte que, dans l'actuel état des connaissances, un éventuel rejet du schéma bohrien sur la base du précédent argument constitue une option proprement *métaphysique*.

En fait, il existe une très étroite connexion entre le paradoxe d'Einstein (1) et celui que nous venons de mettre en lumière. Dans le texte d'Einstein, la mesure effectuée sur le système I « crée », selon le schéma bohrien, une *onde de rétrodiction*, qui est en même temps une *onde de rétroaction*; vue dans l'Univers, celle-ci vient se réfléchir sur le miroir inhomogène du genre espace que constitue la mesure antérieurement effectuée sur l'ensemble des systèmes I et II, pour engendrer, sur le système II, une *onde retardée* de vision et d'action; du point de vue de l'observateur I, il n'importe pas que l'observateur II fasse ou non la mesure compatible avec la sienne propre. En d'autres termes, bien qu'*a priori* les résultats des mesures homologues I et II puissent être quelconques, *ils ne sont*

pas indépendamment quelconques; bien qu'à présent complètement séparés, les observateurs I et II restent corrélés au moyen d'une onde successivement avancée et retardée (ces deux qualificatifs s'échangeant lorsque l'on passe d'un observateur à l'autre), *cela du seul fait qu'ils connaissent l'un et l'autre le résultat de la mesure globale antérieure.*

Nous pensons que les précédentes considérations constituent une réponse valable à l'argument d'Einstein (1), en même temps qu'elles éclairent d'un jour nouveau les surprenantes implications du schéma bohrien de la Mécanique quantique. Ces considérations nous semblent essentiellement compatibles avec celles, beaucoup plus abstraites, de la réponse de Bohr (3) à Einstein.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Remarques sur certaines propriétés des barrières de potentiel.* Note (*) de MM. **André Blanc-Lapierre** et **Nicolas Nifontoff**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les auteurs font quelques remarques simples sur certaines matrices intervenant dans les problèmes posés par le raccord de la fonction d'onde entre divers milieux. Ces remarques sont utiles pour la résolution pratique de calculs relatifs à l'étude des barrières de potentiel.

1. *Introduction.* — En Radioélectricité, on étudie souvent le raccord entre un générateur d'énergie et un récepteur ou même, plus généralement, entre divers circuits placés les uns à la suite des autres. On peut traiter ces problèmes de façon très générale grâce à la théorie des quadripoles (1). Nous nous proposons ici de faire quelques remarques très simples sur l'utilisation systématique d'une méthode équivalente dans les problèmes posés par le raccord de la fonction d'onde entre divers milieux. Ces problèmes se rencontrent dans l'étude du passage de corpuscules à travers des barrières de potentiel (2).

Plaçons-nous dans le cas unidimensionnel; soit $V(x)$ le potentiel, supposé indépendant du temps, E l'énergie, U la différence $E - V$ et Θ la partie spatiale de la fonction d'onde.

Afin d'avoir des résultats qui rejoignent la formulation habituelle pour les milieux à potentiel constant nous ferons la convention suivante : nous exprimerons Θ par une combinaison linéaire $A\Psi + B\Phi$ où nous prendrons, comme fonctions de base Ψ et Φ, deux fonctions réelles si $U < 0$ et deux fonctions

---

(3) *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 696.

(*) Séance du 20 avril 1953.

(1) *Voir* en particulier à ce sujet un article de MM. Goudet et H. Jassin, *Onde électrique*, 1950, p. 178 et 223.

(2) *Voir* L. de Broglie, *Ann. Inst. H. Poincaré*, Paris, 1932-1933, p. 349.

imaginaires conjuguées si $U > 0$. Dans le premier cas, chacune des ondes Ψ et Φ correspond à un flux de particules nul, l'onde globale pouvant transporter un flux non nul résultant de termes d'interaction entre Ψ et Φ; dans le deuxième cas, chaque onde possède un flux propre, l'onde globale transportant la somme algébrique des flux.

2. *Raccord de deux milieux séparés par une surface* S. — Ce raccord est défini par une matrice $\mathfrak{M}$ donnant (A_2, B_2) (milieu 2) en fonction de (A_1, B_1) (milieu 1):

(1) $$A_2 = mA_1 + pB_1, \qquad B_2 = nA_1 + qB_1.$$

Selon les signes de U_1 et U_2, on a les particularités suivantes :

	$U_1 > 0,\ U_2 > 0.$	$U_1 < 0,\ U_2 < 0.$	$U_1 > 0,\ U_2 < 0.$	$U_1 < 0,\ U_2 > 0.$
	$\mathfrak{M}(+/+).$	$\mathfrak{M}(-/-).$	$\mathfrak{M}(+/-).$	$\mathfrak{M}(-/+).$
(2)	$m = q^*$	m, n, p, q	$m = p^*$	$m = n^*$
	$n = p^*$	réels	$n = q^*$	$p = q^*$

S'il s'agit de deux milieux à potentiel constant séparés par une surface de discontinuité, en prenant pour Θ :

(3) $$\alpha^{-\frac{1}{2}}(A\, e^{-i\alpha x} + B\, e^{i\alpha x}) \quad \text{ou} \quad \beta^{-\frac{1}{2}}(A\, e^{-\beta x} + B\, e^{\beta x}),$$

le déterminant de $\mathfrak{M}$ est conforme à ce qui suit :

(4) $$D(+/+) = D(-/-) = 1, \qquad D(+/-) = -D(-/+) = i.$$

Naturellement, les matrices introduites satisfont à la relation

(5) $$\mathfrak{M}[a/b]\,\mathfrak{M}[b/c] = \mathfrak{M}[a/c],$$

où a, b, c jouent le rôle des signes + ou —.

3. *Raccord entre deux régions équipotentielles séparées par un domaine où le potentiel varie de façon quelconque. La matrice* $\mathfrak{M}$ *possède encore toutes les propriétés précédentes, contenues dans les relations* (2) *et* (4). — Ce résultat qui est vérifié directement dans le cas d'une barrière rectangulaire ([2]) ou triangulaire limitée ([3]) peut s'établir, dans le cas général que nous considérons ici, par l'une ou l'autre des méthodes suivantes :

Première méthode. — Conformément à un procédé déjà utilisé ([4]) on peut remplacer approximativement $V(x)$ par une fonction « en escalier » puis passer à la limite en faisant tendre vers zéro l'étendue en x de chaque échelon. Le résultat découle alors directement du fait qu'il vaut pour deux milieux équipotentiels séparés par une surface de discontinuité et de la relation (5).

Deuxième méthode. — On peut aussi raccorder directement des solutions du

---

([3]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1538.
([4]) A. Datzeff, *Ann. Phys.*, 10, 1938, p. 583.

type $A\Psi + B\Phi$ sur toutes les surfaces séparant l'espace en domaines à l'intérieur desquels V et dV/dx sont continus.

4. *Applications.* — Les remarques précédentes permettent d'opérer de façon systématique dans beaucoup de problèmes pratiques posés par l'étude des barrières de potentiel.

a. Naturellement, les coefficients de transmission T et de réflexion R ($U_1 > 0$, $U_2 > 0$) s'expriment simplement à partir de ($\mathfrak{M}$),

$$T = \frac{1}{|m|^2}, \qquad R = \frac{|n|^2}{|m|^2}. \tag{6}$$

b. L'utilisation des matrices $\mathfrak{M}$ permet d'étudier les propriétés de barrières relativement compliquées en les décomposant

1° soit en une suite de milieux simples séparés par des surfaces de discontinuités;

2° soit même en une suite de milieux simples séparés par des intervalles équipotentiels Δx que l'on choisira très petits et qui tendront ensuite vers zéro.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Forces d'échange dans l'interprétation causale.* Note de M. **Robert Basile**, présentée par M. Louis de Broglie.

Mise en évidence dans le cadre de la théorie causale et au niveau de l'approximation de Born de l'existence simultanée du potentiel de couplage quantique Q_{12} de M. Louis de Broglie et des forces d'échange. On peut superposer à la notion d'indiscernabilité la notion d'interpénétration physique des champs quantiques.

Partant de l'équation de Schrödinger dans l'extension en configuration et de la notion de potentiel quantique $U = -(h^2/8\pi^2 m)(\Delta|a|/|a|)$ après avoir posé $\psi = a\, e^{2i\pi Et/h}(a = |a|\, e^{i\varphi})$, on étudie un système de deux corpuscules identiques notés 1 et 2 et associés réciproquement aux ondes non perturbées ψ_1 et ψ_2.

Dans le cas de fermions dans l'état *s*, on a, avant introduction de la perturbation $V(r_{12})$, la fonction d'onde antisymétrique (¹)

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}}\big(a_1(1)a_2(2) - a_1(2)a_2(1)\big) \qquad \text{(les } a \text{ réels).} \tag{1}$$

Dans l'extension en configuration, le potentiel quantique s'écrit (²)

$$Q^0 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\Delta_1 a_1(1)a_2(2) - a_1(2)\Delta_1 a_2(1) + a_1(1)\Delta_2 a_2(2) - \Delta_2 a_1(2)a_2(1)}{a_1(1)a_2(2) - a_1(2)a_2(1)}\right].$$

Un calcul algébrique simple mène alors, conformément aux formules et aux

(¹) L. de Broglie, *La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules*, chap. VII.

(²) L. de Broglie, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1454.

notations de M. L. de Broglie (³), dans l'espace-temps réel à

$$Q^0_{11}(\vec{R}_1) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\Delta a_1}{a_1}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_1}, \qquad Q^0_{22}(\vec{R}_2) = -\frac{h_2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\Delta a_2}{a_2}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_2},$$

$$\begin{aligned}Q^0_{12}(\vec{r}_{12}) = &-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\left[\frac{\Delta a_1}{a_1}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_2} + \left[\frac{\Delta a_2}{a_2}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_1}\right]\\ &+\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{a_1(2)\,a_2(1)\left(\left[\frac{\Delta a_1}{a_1}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_1} + \left[\frac{\Delta a_2}{a_2}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_2}\right) - a_1(1)\,a_2(2)\left(\left[\frac{\Delta a_1}{a_1}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_2} + \left[\frac{\Delta a_2}{a_2}\right]_{\vec{R}=\vec{R}_1}\right)}{a_1(1)\,a_2(2) - a_1(2)\,a_2(1)}\right]\end{aligned}$$

Dans le cas général où les φ sont différents de zéro, la fonction d'onde s'écrit sous la même forme que (1) mais les a sont complexes. Le calcul mène alors au résultat suivant

$$\begin{aligned}\frac{\Delta|a|}{|a|} &= \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta a^*}{a^*}\right) - \frac{1}{4}\left(\frac{\operatorname{grad} a^*}{a^*} - \frac{\operatorname{grad} a}{a}\right)^2\\ &= \frac{1}{2}\left(Q^0_{11}(\vec{R}_1) + Q^0_{22}(\vec{R}_2) + Q^0_{12}(\vec{r}_{12}) + \text{q. c.}\right)\\ &\quad - \frac{1}{4}\left(Q^1_{11}(\vec{R}_1) + Q^1_{22}(\vec{R}_2) + Q^1_{12}(\vec{r}_{12}) - \text{q. c.}\right)^2.\end{aligned}$$

où Q^1 est une expression semblable à Q^0 où le laplacien est remplacé par le gradient.

On peut alors dans ce cas calculer les Q_{11} Q_{22} et Q_{12} complets. Dans Q_{12}, le terme qui s'exprime par $2(Q^1_{11} - Q^{1*}_{11})(Q^1_{22} - Q^{1*}_{22})$ sera toujours supprimé à condition de se placer dans un système d'axes liés à un des deux corpuscules étudiés et d'utiliser les masses réduites (⁴) car alors Q^1_{11} par exemple devient réel.

Sous cette réserve, dans le cadre de l'interprétation causale selon laquelle il est possible de suivre une trajectoire, et où nous devons poser, dans le cas où il n'y a pas interpénétration des zones de localisation

$$(2) \qquad \begin{cases} a_1(1) \neq 0 & \text{entraîne} \quad a_1(2) = 0,\\ a_2(2) \neq 0 & \text{«} \quad a_2(1) = 0.\end{cases}$$

On constate que le terme Q_{12} est nul et l'on sait par ailleurs que l'énergie d'échange, caractérisée par l'intégrale A (⁵), est nulle elle aussi.

Si, par contre, il y a empiétement des zones de localisation, les relations (2) ne sont plus valables et Q_{12} prend une valeur finie ainsi que l'énergie d'échange, à condition évidemment qu'un potentiel d'interaction classique $V(r_{12})$ vienne se superposer à l'empiétement (⁵).

(³) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1348.

(⁴) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules*, chap. IV (centre de gravité).

(⁵) L. DE BROGLIE, *Mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules*, chap. VII (centre de gravité).

A la lumière de ces quelques remarques, il semble donc, comme l'a signalé M. L. de Broglie dans son livre cité, que la notion d'empiétement des zones de localisation est plus importante et plus efficace que la notion formelle d'indiscernabilité, découlant de la symétrie formelle des équations

CHALEUR. — *Utilisation d'un four à accumulation d'énergie solaire pour des études dilatométriques.* Note (*) de M. **Roger Chalmin**, transmise par M. Paul Lebeau.

L'emploi des fours à accumulation d'énergie solaire ([1]) permet de traiter à haute température, en atmosphère oxydante, les oxydes réfractaires. Une telle possibilité présente un intérêt particulier pour l'étude dilatométrique de ces produits, le plus souvent sensibles aux atmosphères réductrices.

Le but de ce travail est la réalisation d'un four solaire adapté à des mesures dilatométriques.

L'appareil de mesures, déja décrit ([2]), comporte un comparateur optique conjugué avec un pyromètre Ribaud; il permet de mesurer successivement la température et, au 1/200 de millimètre, les allongements de l'éprouvette étudiée.

Le four (*fig.* coupe horizontale) est constitué par une cavité (C) calorifugée et recevant par un orifice aussi étroit que possible le rayonnement solaire convergent. L'éprouvette (E) dont on mesure les allongements est placée dans le fond du four à une distance suffisante de l'orifice pour que tout choc thermique soit évité. En (a) et (a') sont observées, sur des fonds sombres (e) et (e'), les pointes de l'échantillon. L'orifice (b) permet de mesurer optiquement la température centrale de l'éprouvette. Cette disposition est valable à partir de 1000° environ lorsque le rayonnement de la cavité (C) est déjà notable. Pour les températures inférieures, des lampes placées en (d) et (d') permettent d'éclairer les pointes de l'éprouvette et la température est alors mesurée à l'aide d'une sonde thermoélectrique introduite en (c).

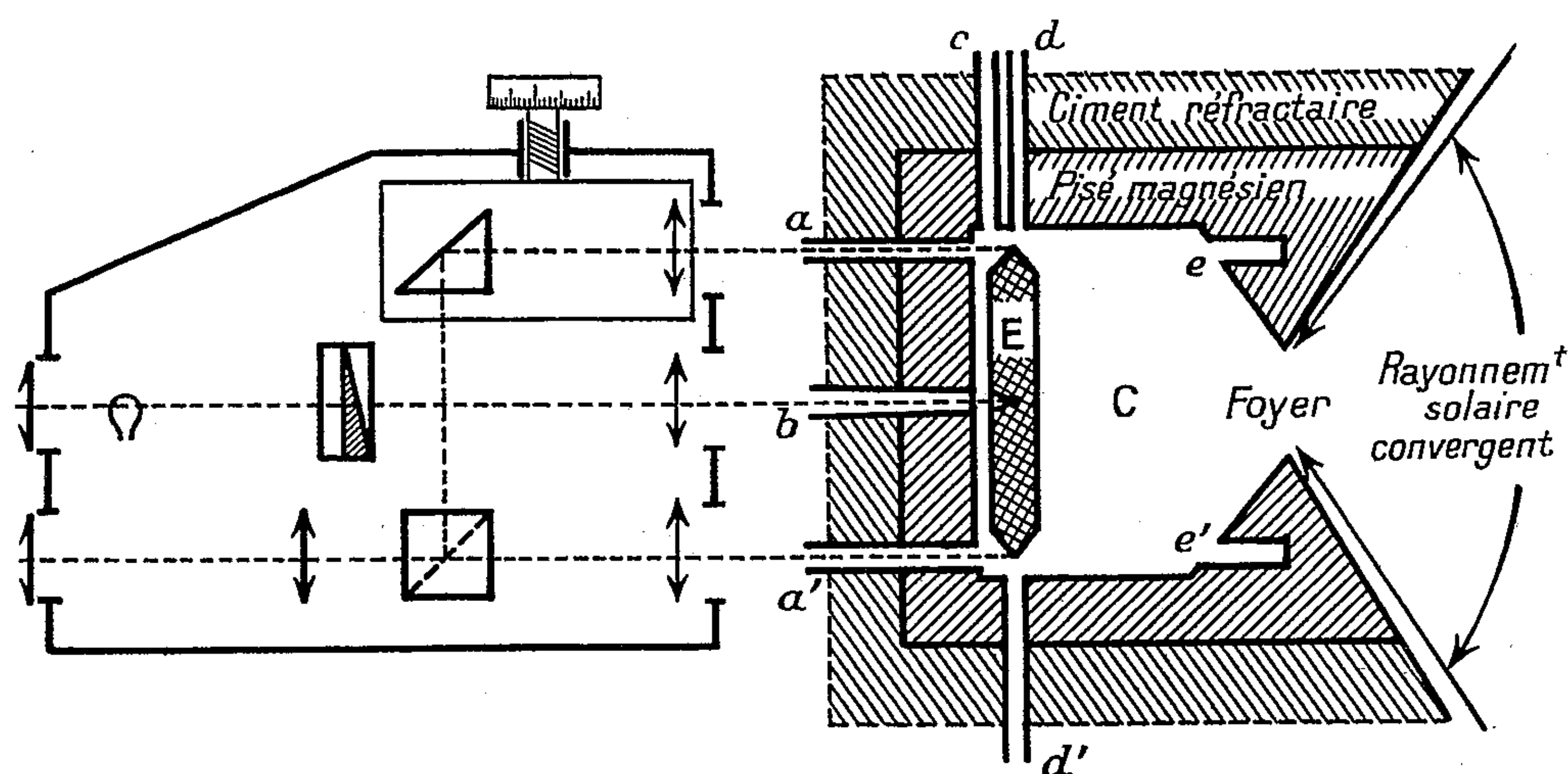
La montée en température d'un tel dispositif dépend de l'énergie admise à l'orifice de la cavité, des dimensions de celle-ci et des caractéristiques des calorifuges qui l'entourent. Dans mes essais, le rayonnement solaire incident apporte une énergie comprise entre 2 et 2,5 kW et le volume de la cavité (C) est de l'ordre de 65 cm³. Cette cavité reçoit des éprouvettes réfractaires de 4 cm de longueur. Un tel four peut atteindre, en 2 h 30 mn, une température de 2000 à 2100° C, mais la montée en température, convenable vers 1700° et relativement lente au voisinage de la température maximum, est beaucoup trop

(*) Séance du 20 avril 1953.

([1]) F. Trombe, M. Foëx et C. Henry la Blanchetais, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 44.

([2]) J. Pierrey, *Thèse*, Paris, 1948.

rapide au début du chauffage. Cet inconvénient a été évité par l'emploi d'un écran mobile placé sur le trajet du rayonnement convergent et pouvant en intercepter des quantités variables.



La réalisation d'une montée régulière de la température peut-être effectuée en 4 à 5 h. J'ai vérifié que la cavité (C), dans les conditions précédentes se comportait sensiblement comme un corps noir et présentait une homogénéité de température satisfaisante.

La sensibilité des mesures est, pour les températures, celle des appareils classiques utilisés (± 10° à 2000° C); pour les longueurs, la sensibilité est très bonne aux basses températures (1/200 de mm) mais moins satisfaisante à très haute température (1/100 de mm), soit une erreur relative inférieure à 0,05 %. On a pu constater une grande fidélité de ce dispositif de mesure, plusieurs essais sur un même échantillon de magnésie frittée ayant donné des résultats identiques.

Par cette méthode, j'ai déterminé le coefficient de dilatation d'un barreau d'alumine frittée, depuis la température ambiante jusque 2 000°C. Sept cycles d'échauffement et de refroidissement ont pu être parcourus sans aucune détérioration de l'éprouvette. Par suite d'un frittage préalable insuffisant, les valeurs apparentes du coefficient de dilatation ont diminué du 1er au 5e essai, et sont devenues fixes ensuite. Dans le tableau ci-dessous sont indiqués les nombres représentant le coefficient moyen de dilatation de 0 à 2 000° pour l'alumine (cycles 5, 6 et 7); ces résultats sont en accord, pour les températures de 0 à 1 500°C, avec ceux publiés antérieurement (³), (⁴).

(³) P. Lebeau, *Les hautes températures et leurs utilisations en Chimie*, 2, p. 989.
(⁴) B. Schwartz, *J. Amer. Cer. Soc.*, 35, 12e série, 1952, p. 331.

$\alpha.10^{-6}$ par °C.

t°C........	300	600	800	1000	1200	1500	1700	1900	2000
α...........	6,6	7,5	8,1	8,8	9,5	10,3	10,9	11,4	11,7

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la conduction de la chaleur dans une barre homogène.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Maurice Roy.

Considérons une barre cylindrique, de densité ρ et de chaleur spécifique c, isolée latéralement par une gaîne imperméable à la chaleur.

Nous admettons que la température de la barre est une fonction continue de l'abscisse x, et admet des dérivées. Par trois sections d'abscisses $x - dx$, x et $x + dx$, délimitons deux tranches contiguës, de volume $f\,dx$ et de masse $\rho f\,dx$.

Considérons le système formé par ces deux tranches. Soit $\dot{Q}(x - dx)$ le flux de chaleur, rapporté à l'unité de surface, pénétrant dans le système par la section $(x - dx)$, et $\dot{Q}(x + dx)$ le flux de chaleur sortant par la section $(x + dx)$. Nous négligeons le travail de la dilatation thermique de la barre.

Désignons par dS l'accroissement de l'entropie de l'unité de masse du système pendant l'intervalle de temps dt, de sorte que l'accroissement de l'entropie du système, rapporté à l'unité de temps, est $2\rho f\,dx\,(dS/dt)$.

D'autre part, en désignant par dU l'accroissement, pendant l'intervalle dt, de l'énergie interne rapportée à l'unité de masse, l'on aura pour l'accroissement de l'énergie interne du système pendant l'unité de temps

$$2\rho f\,dx\frac{dU}{dt} = f[\dot{Q}(x - dx) - \dot{Q}(x + dx)] = -2f\,dx\frac{d\dot{Q}(x)}{dx}.$$

Ainsi, en négligeant le travail de la dilatation thermique, on aura $T\rho(dS/dt) = -(d\dot{Q}/dx)$, d'où

$$\rho\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{T}\frac{d\dot{Q}}{dx} = -\frac{d\left(\frac{\dot{Q}}{T}\right)}{dx} - \frac{\dot{Q}}{T^2}\frac{dT}{dx}.$$

Or, l'on a

$$T(x + dx) - T(x - dx) = 2\frac{dT}{dx}dx$$

et, d'après notre Note précédente (¹) cette différence de température est proportionnelle à la quantité de chaleur Q dans le processus adiabatique. En posant $dT/dx = \lambda Q$, où λ est un coefficient de proportionnalité dont la valeur est donnée dans notre Notre citée, on aura

$$\rho\frac{dS}{dt} = -\frac{d\left(\frac{\dot{Q}}{T}\right)}{dx} - \lambda\frac{Q\dot{Q}}{T^3}.$$

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 785.

Ainsi, l'accroissement de l'entropie se trouve décomposé en deux parties :

1° $-[(d\dot{Q}/T)]/dx$, formée par la divergence de l'entropie;

2° et $-\lambda(Q\dot{Q}/T^2)$, attribuable à la source fictive dans le processus adiabatique étudié dans la dite Note.

La dérivée par rapport à $\dot{Q}$ de cette seconde partie étant $-(\lambda Q/T^2)$, l'on aura, pour la détermination de Q, l'équation différentielle déjà étudiée

$$\frac{d^2Q}{dt^2} = \lambda Q,$$

ce qui donne, entre autres, et comme nous l'avons montré,

$$\dot{Q} = -\sqrt{\lambda}\,Q = -\frac{1}{\sqrt{\lambda}}\frac{dT}{dx}.$$

C'est le « flux de chaleur », d'après l'hypothèse de Fourier. Dans son Ouvrage [2], M. de Groot cite des résultats analogues, obtenus par M. Prigogine en se servant des relations phénoménologiques d'Onsager et où figurent des coefficients dont la signification est à établir. Dans le cas présent, notre raisonnement évite toute indétermination.

ÉLECTRICITÉ. — *Écarts à la loi d'Ohm des lames métalliques très minces.* Note (*) de MM. **Marcel Perrot** et **Jean-Pierre David**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Les lames métalliques suffisamment minces présentent des écarts par rapport à la loi d'Ohm qui ont été observés, sous le vide, aussi bien à basse température qu'à la température ordinaire.

C'est ainsi que pour des lames « lacunaires », stabilisées, (tantale, platine, molybdène, tungstène et fer), le logarithme de la résistance R serait à basse température ($1{,}3^\circ K < T < 77{,}4^\circ K$), et dans un certain domaine, une fonction linéaire décroissante de la racine carrée du champ électrique moyen appliqué E [1], [2].

Cette loi n'a pas été vérifiée à la température ordinaire.

La nature du support, sa température et la pression de l'atmosphère gazeuse résiduelle étant bien définies on peut préciser la grandeur des « écarts » en faisant appel au coefficient $\gamma = (1/R_S).(dR_S/dE)$ ($R_S = R/L$ est la résistivité

---

[2] *Thermodynamics of irreversible processes*, Amsterdam, 1951.

(*) Séance du 20 avril 1953.

[1] M. Mostovetch et B. Vodar, *Semi conducting materials*, Henisch, 1950.

[2] Van Itterbeck, R. Lambeir, B. Franken, G. J. Van den Berg et D. A. Lockhorst, *Physica*, 18, n° 3, 1952, p. 137.

superficielle de la lame mince dont les dimensions parallèles au support sont L et l).

On peut encore écrire, I étant l'intensité qui traverse cette lame pour un champ E appliqué :

$$\gamma = \frac{1}{E}\left(1 - \frac{E}{I}\frac{dI}{dE}\right) = \frac{1}{E}\left(1 - \frac{R_m}{R_d}\right)$$

(R_m et R_d sont respectivement ce qu'on peut appeler la « résistance moyenne » et la « résistance différentielle » de la lame).

Pour chaque valeur de E, les valeurs de γ se déduisent aisément de la caractéristique courant-tension à partir du rapport

$$b = \frac{R_m}{R_d} = \frac{OE}{ME} \quad (fig. 1).$$

Voici, en fonction de E, quelques valeurs expérimentales de b et de γ dans le cas d'une lame « lacunaire » d'argent préparée par vaporisation thermique

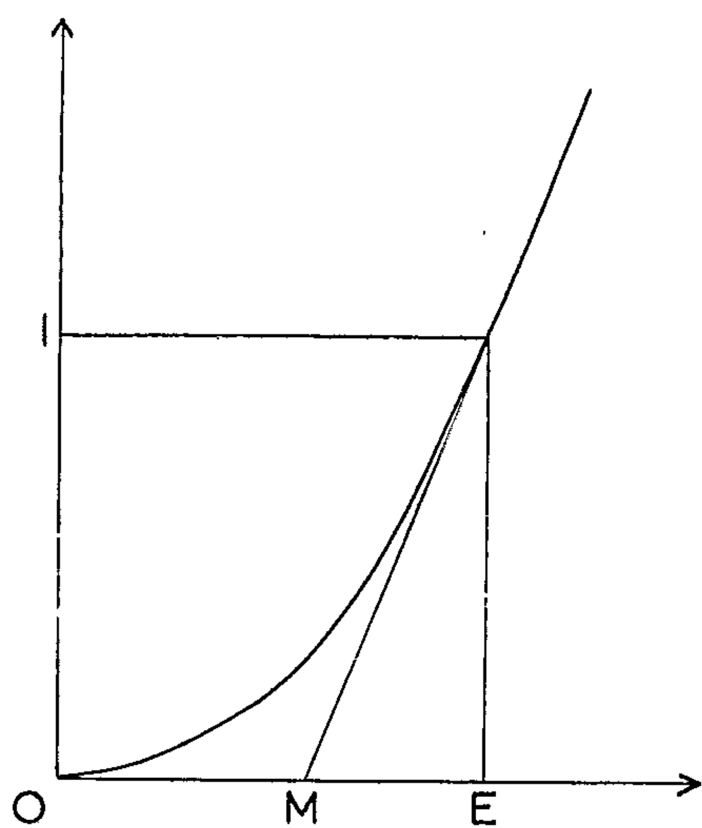


Fig. 1.

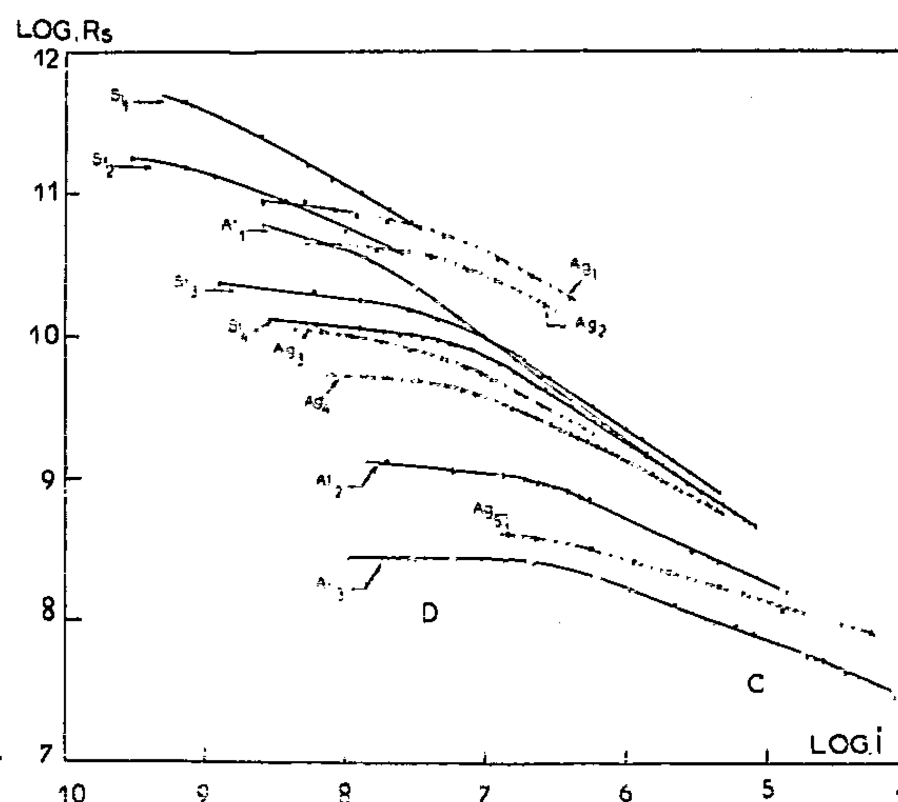


Fig. 2.

($p = 10^{-5}$ mm Hg) à la température ordinaire et étudiée à un stade suffisamment avancé de son évolution [3]

E (V/cm)	500.	2 000.	10 000.
b..............	1,17	1,19	1,18
$10^5\gamma$...........	−34	−9,5	−1,8

L'expérience montre, dans ce cas, que b reste constant à moins de 3 % près lorsque E varie entre 200 et 12 000 V/cm. La caractéristique $I = f(E)$ peut être

[3] A. Blanc-Lapierre et M. Perrot, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 563, tableau 1, lame n° 4.

représentée dans ce domaine par la relation empirique

$$(1)\qquad I = aE^b, \qquad b = 1,18.$$

Il n'en est plus de même pour des champs électriques très inférieurs à 200 V/cm. On sait, en effet, que lorsque E tend vers zéro, b tend vers 1 (loi d'Ohm).

2. Nous avons préparé sous un bon vide ($p = 10^{-6}$ mm Hg) des lames « lacunaires » d'argent, d'aluminium et de silicium « évoluées » et dans les domaines où la relation (1) peut s'appliquer nous avons obtenu des valeurs de b, donc de γ, très supérieures à celles indiquées dans le tableau ci-dessus.

Les résultats sont rassemblés dans la figure 2 donnant, pour ces lames, la variation de $\log R_s$ en fonction de $\log I$.

Les courbes, en traits pointillés, se rapportent aux lames d'argent, celles en traits pleins aux lames d'aluminium et de silicium (Si_1, Si_2 : silicium à 98,75 % ; Si_3, Si_4 : silicium à 68 % (29 % Al et 3 % de Fe).

Chaque courbe présente un coude plus ou moins prononcé séparant deux domaines C et D; dans le domaine C qui correspond aux plus fortes intensités, b garde une valeur très sensiblement constante et l'on peut écrire

$$\log R_s = \log A + \left(\frac{1}{b} - 1\right) \log I.$$

Le tableau suivant donne, dans le domaine C, les valeurs de b pour chacune des lames :

	Argent.					Aluminium.			Silicium.			
Lames ...	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	1.	2.	3.	4.
b	2,3	2,1	2,2	2,1	1,4	3,7	1,8	1,6	2,2	1,8	3	2,8

Dans l'ensemble des courbes, les plus fortes valeurs de b correspondent aux lames ayant la plus grande résistance superficielle. Ceci se vérifie encore mieux quand on compare les caractéristiques relatives à un même métal.

Il résulte de cette comparaison que les écarts à la loi d'ohm sont d'autant plus marqués que l'épaisseur de la couche est plus faible, c'est-à-dire que la structure de cette couche est plus lacunaire.

ÉLECTRICITÉ. — *Aspect chimique de la conductibilité électrique des métaux et alliages.* Note de Mlle **Geneviève Sutra**, présentée par M. Eugène Darmois.

I. Si on met la conductibilité d'un métal sous la forme $\sigma = Kn\lambda/v$ (n, nombre d'électrons libres par cm³ ; λ, parcours moyen ; v, vitesse d'agitation), on sait que la mécanique ondulatoire permet le calcul de λ. Ce calcul montre que, aux températures très supérieures à la température caractéristique de Debye, λ est inversement proportionnelle à T. On trouve ainsi une variation linéaire

de la résistivité avec T et un coefficient de température α voisin du coefficient de dilatation des gaz. En fait α expérimental est à peu près $4/1000^e$ pour les métaux purs (Cu, Al, Ag, etc.).

Pour les alliages, en les considérant comme des métaux très impurs, divers auteurs (Nordheim, L. Brillouin, Mott etc.) ont supposé que les défauts du réseau, beaucoup plus nombreux, interviennent pour produire une diffusion des ondes électroniques conduisant à une résitance indépendante de T (résistance résiduelle de Matthiesen). Cette résistance, qui passe par un maximum pour 50 % d'un des composants, s'ajoute à la résistance « normale ». Mott a par exemple [1] utilisé cette théorie pour les alliages de substitution du cuivre.

Si ces théories expliquent, au moins qualitativement, l'augmentation de résistance des alliages, aucune ne semble avoir mis l'accent sur la valeur beaucoup plus faible du coefficient de température $(1/\rho)(d\rho/dT)$ pour les alliages.

II. Nous avons relevé dans les Tables critiques de constantes, pour les alliages Al-Cu, quelques valeurs de ρ_0 et α_0^{100}. Nous les transcrivons ci-dessous pour les alliages « revenus » et « recuits ».

	ρ_0 ($\mu\Omega$/cm)		$\alpha_0^{100}.10^3$	
Cu (% en poids).	rev.	rec.	rev.	rec.
0	2,60	2,49	4,10	4,25
18,5	5,29	3,94	2,10	3,25
39,2	5,99	5,08	1,96	2,68
51,3	6,67	6,06	2,20	2,31
66,9	8,70	7,69	2,01	2,11
74,4	14,67	10,20	0,91	1,47
77,1	15,3	11,6	0,99	1,18
78,6	28,6	28,1	0,80	0,80
79,8	28,25	28,9	0,62	0,65
82,6	15,5	21,2	0,58	0,70
89,0	7,46	13,7	1,66	1,40
95,3	10,4	9,95	0,55	0,81
98,8	5,72	5,85	0,86	0,85
100,0	1,56	1,54	4,25	4,28

Les courbes représentant les variations de ρ_0 et α_0^{100} en fonction de la teneur en cuivre, diffèrent un peu pour le revenu et le recuit; elles indiquent nettement des singularités vers 80-82 % Cu et un peu moins nettement vers 89-90 %. Ces teneurs correspondent presque exactement aux composés Cu_2Al et Cu_3Al [2]. Le premier de ces composés serait très peu conducteur (20 fois moins que le cuivre) et son α serait 7 fois plus petit que ceux des deux métaux purs.

---

(1) *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **32**, 1936, p. 281.

(2) La règle de Hume-Rothery considère comme phase γ Cu_9Al_4 et comme phase β Cu_3Al. Le premier composé correspond à 84 % Cu.

III. Pour ce qui concerne les métaux purs, tous les auteurs admettent une dissociation en ions + et électrons; le nombre n est supposé constant pour un métal donné, même si T varie; la variation de ρ avec T est supposée due uniquement à celle de λ. On peut déjà penser que, au moins en partie, cette variation de ρ puisse provenir d'une diminution de la dissociation en électrons à température élevée.

Pour les alliages, en particulier pour Cu_2Al, il semble net que ce produit lâche difficilement ses électrons; son n est donc très inférieur à celui des deux composants purs. On pourrait voir une explication de ce fait dans la formation d'assemblages entre les ions Al^{+++} très polyvalents et les électrons de valence. Ne pourrait-on pas expliquer la faible valeur de α par le fait que le composé Cu_2Al, à formation exothermique, se dissocie quand la température s'élève? Quelle que soit l'explication adoptée pour la variation de ρ des métaux purs, les électrons récupérés par la dissociation du composé augmentent la valeur de n, d'où la diminution plus faible de ρ. On sait qu'il existe des alliages où ρ est pratiquement indépendant de T et même où ρ diminue quand T augmente.

Nous espérons donner aux remarques qui précèdent une forme un peu plus quantitative.

MAGNÉTISME. — *Sur la résonance paramagnétique électronique de certains ions.* Note de M. **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Jean Cabannes.

Un appareillage pour l'étude de la résonance paramagnétique électronique aux hyperfréquences (10000 MHz) est décrit; des résultats et courbes concernant divers sels de cuivre, de manganèse et de fer trivalent, sont donnés.

On sait que l'on peut étudier la résonance paramagnétique électronique en étudiant l'absorption d'une onde électromagnétique par des substances paramagnétiques placées dans un champ magnétique continu [1]. Celle-ci est maximum (résonance) lorsque la fréquence ν de l'onde électromagnétique et l'intensité H du champ magnétique continu sont liées par la relation

(A) $\nu = g\beta H$ (β est le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé)

g est généralement voisin de deux et à des champs H voisins de 3000 œrsteds, la relation (A) fait correspondre une fréquence ν de 10 000 MHz.

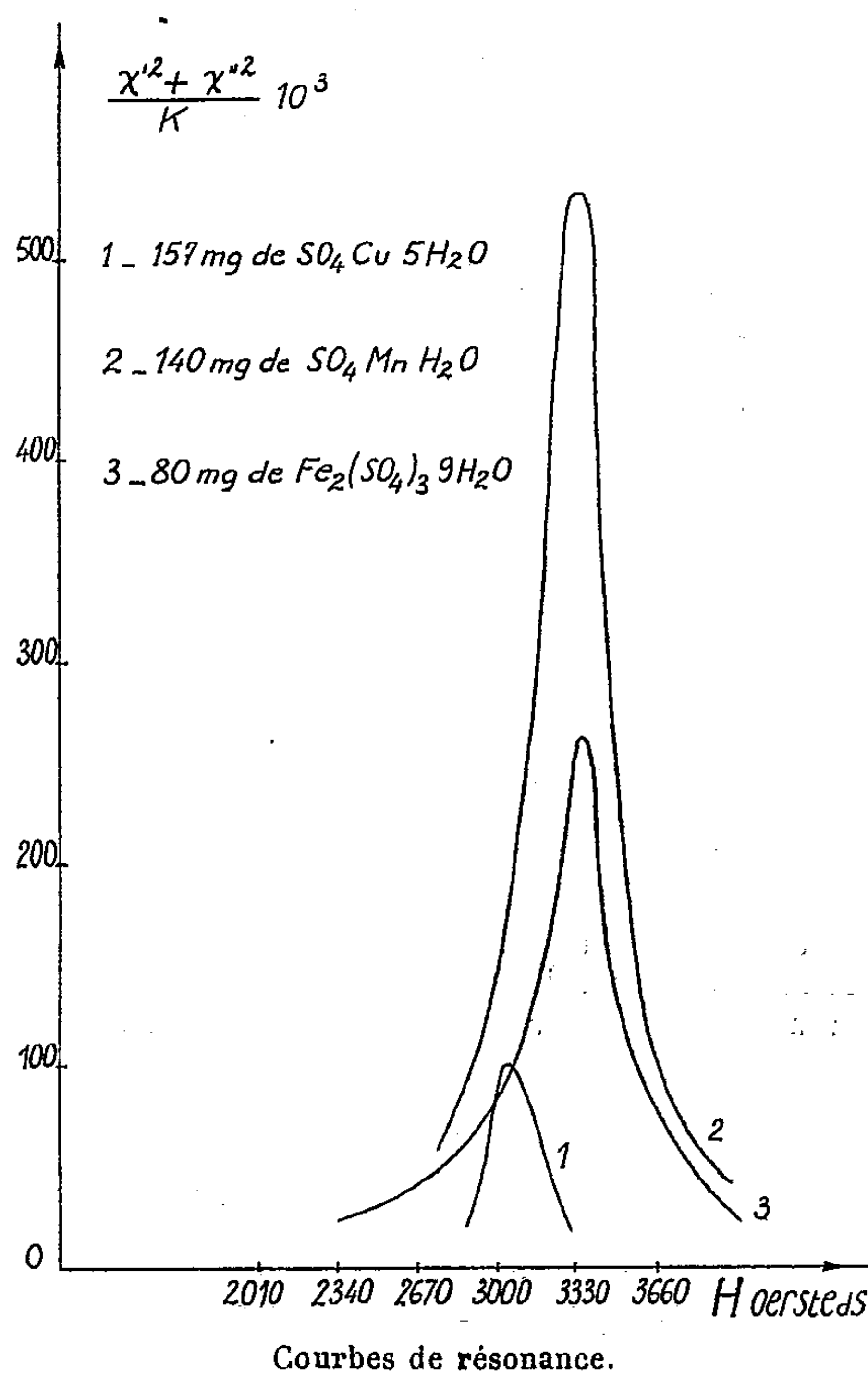
Appareillage. — Le champ magnétique continu est produit par un électro-aimant. Les ondes électromagnétiques, dont la fréquence est mesurée avec un ondemètre, produites par un klystron réflex (type 2 K 25) découplé par un atténuateur, excitent, grâce à un couplage convenable, les vibrations d'une

---

(1) *Cf.* Uebersfeld et Combrisson, *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 104.

cavité cylindrique fonctionnant par transmission et résonnant dans le mode TE_{011} ; le long de l'axe de la cavité le champ magnétique alternatif est dirigé suivant cet axe et le champ électrique nul.

La substance en poudre microcristalline (environ 100 mg) est placée suivant l'axe dans un tube de Pyrex, ce qui réduit les pertes diélectriques et permet d'assurer l'orthogonalité des champs magnétiques continu et alternatif en tous les points de la substance. Un deuxième couplage permet de prélever une cer-



Courbes de résonance.

taine puissance (haute fréquence) et de l'envoyer dans une portion de guide comprenant un atténuateur calibré permettant de compenser l'absorption de puissance due au phénomène de résonance par une absorption connue (méthode de zéro) et un cristal détecteur permettant, avec un galvanomètre, de mesurer la puissance transmise par la cavité. Pratiquement, on module sinusoïdalement en fréquence le klystron (fréquence de modulation 4000 Hz). Moyennant certaines restrictions pour l'amplitude de modulation, on peut vérifier que les résultats ne sont pas différents de ceux obtenus sans moduler. On peut alors utiliser à la place du galvanomètre un amplificateur basse fréquence et un

voltmètre électronique. Un oscillographe cathodique permet de suivre le phénomène.

Mesures et résultats. — Si α est l'atténuation en puissance produite par le phénomène et $\chi = \chi' + j\chi''$ la susceptibilité magnétique complexe de la substance, on a : $|\chi|^2 = K(1 - \alpha)$.

K ne dépend que de la géométrie du système. On peut donc construire la courbe $\chi'^2 + \chi''^2 = f(H)$.

Le champ magnétique H est calibré en utilisant d'abord un fluxmètre, puis la résonance paramagnétique d'un radical libre, le diphényltrinitrophényl-hydrazyl dont le facteur de Landé a été déterminé avec une grande précision par comparaison avec la résonance du proton ([2]). Pour chaque substance nous avons déterminé la valeur de H correspondant au maximum de la courbe, la largeur S de la courbe (à 3 décibels) et le facteur de Landé g (la fréquence des ondes électromagnétiques est de 9 235 MHz). Trois courbes de résonance ont été construites sur la figure.

Les substances étudiées et les résultats correspondants sont indiqués ci-dessous :

Substance.	H œrsteds.	S œrsteds.	g.
$CuCl_2$, $2H_2O$	3 060	230	2,15
$Cu(NO_3)_2$	3 140	360	2,10
$CuSO_4$, $5H_2O$	3 020	260	2,18
$Cu(HCO_2)_2$	3 060	230	2,15
CuO	2 900	1 930	2,27
$MnCl_2$, $4H_2O$	3 300	1 650	2,00
$Mn(NO_3)_2$	3 300	1 400	2,00
$MnSO_4H_2O$	3 340	350	1,97
$Mn(HCO_2)_2$	3 270	660	2,02
$Mn(CH_3CO_2)_2$	3 310	740	1,99
$MnCO_3$	3 340	500	1,97
MnO_2	3 100	1 760	2,13
$Fe(NH_4)(SO_4)_2$, $12H_2O$	3 340	780	1,97
$Fe_2(SO_4)_3$, $9H_2O$	3 340	330	1,97

Les mêmes substances, ainsi que $VOCl_2$, en solution aqueuse concentrée nous ont donné des résultats comparables. Il a été possible également de déceler la résonance de l'oxyde de manganèse MnO dilué magnétiquement (10^{-3} g de Mn par gramme de dilution) dans l'oxyde de zinc ZnO.

([2]) LANCASTER et GORDY, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1181.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le fonctionnement de la jauge de Penning.* Note (*) de MM. **Michel Bayet** et **Guy Dumas**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une décharge dans un gaz à basse pression (environ 1/100 de millimètre Hg) soumis à un champ magnétique H émet un rayonnement radioélectrique assez intense sur une grande bande de fréquences, comme l'a montré entre autres J. L. Steinberg ([1]), opérant avec un champ H normal au champ électrique longitudinal d'entretien de la décharge E. L'interprétation des maxima de ce « bruit », de fréquences variables avec E et H, paraît être assez complexe.

Plus récemment, toutefois, M. Laffineur et Mme C. Pecker ([2]), utilisant une « jauge de Penning », tube qui, grâce à sa géométrie particulière, peut fonctionner à très basse pression (10^{-3} mm Hg), donc avec un grand libre parcours moyen électronique, ont cru obtenir un spectre présentant un maximum aigu de bruit à la fréquence gyromagnétique définie par la relation $\omega = eH/mc$, soit $\varphi(\text{MHz}) = 2,8\,\text{H}$ (gauss).

C'est pourquoi nous avons repris en détail l'étude du rayonnement électromagnétique émis par la jauge de Penning, qui est caractérisée par une anode en forme d'anneau placée entre deux cathodes plus petites, planes et parallèles; le champ magnétique, créé dans nos expériences par un électro-aimant, était parallèle à l'axe du système et avait été soigneusement étalonné (par résonance magnétique nucléaire). De grands ballons et un osmorégulateur permettaient de maintenir dans toute la canalisation aux faibles valeurs nécessaires la pression, dont la mesure s'effectuait au moyen de jauges de MacLeod et à ionisation, qui contrôlaient les indications de la jauge de Penning, utilisée avec le champ indiqué par le constructeur.

Nous avons utilisé un récepteur accordable de façon continue sur la bande de 3 à 0,50 m, et des récepteurs à accord fixe sur 75, 10 et 3 cm. Sur ces deux dernières longueurs d'onde, on ne décèle aucun rayonnement; dans les autres cas on observe, pour toutes les valeurs du champ magnétique permettant la décharge, un spectre continu plus ou moins intense selon les conditions de champ électrique et de pression, et, en outre, un maximum assez aigu, mais pour une valeur de la fréquence f inférieure à la moitié de la fréquence gyromagnétique, comme le montre la figure ci-contre.

Mais, en fait, cette valeur n'est correcte que si l'électron n'est soumis à aucune force normale au champ magnétique, ce qui, même si l'on néglige le rôle des chocs qu'il peut subir, n'est certainement pas le cas dans le type de jauge utilisé, où, par suite de la forme de l'anode, il existe une composante du champ électrique normale à Oz.

(*) Séance du 20 avril 1953.

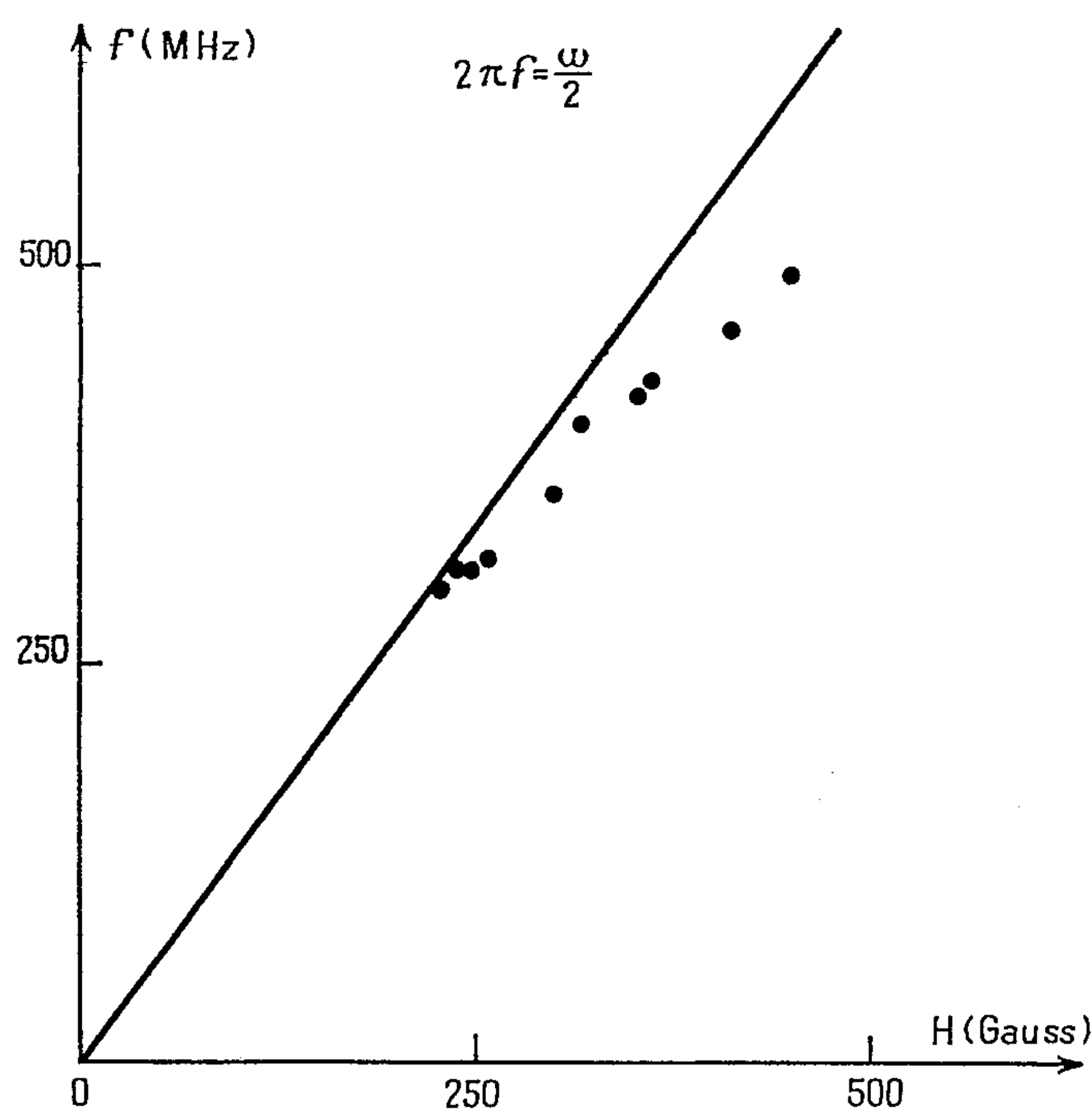
([1]) *Revue Scientifique*, 85, 1947, p. 601.

([2]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1446.

En effet, en projection sur un plan perpendiculaire à Oz, et si l'on suppose le champ électrique purement radial, le mouvement de l'électron obéit à l'équation $d(r^2\dot{\theta})/dt = (eH/mc)r\dot{r}$, qui s'intègre en donnant

$$r^2\dot{\theta} = \omega\int r\,dr = \frac{\omega}{2}[r^2 - (1-2k)a^2], \qquad \text{d'où} \qquad \dot{\theta} = \frac{\omega}{2}\left[1 - \frac{(1-2k)a^2}{r^2}\right],$$

si les conditions initiales sont telles qu'à la distance a de l'axe, la vitesse angulaire ait pour valeur $\dot{\theta}_0 = k\omega$; en fait, la plupart des électrons sont créés avec une vitesse négligeable, de sorte que l'on prendra $\dot{\theta} = (\omega/2)[1-(a^2/r^2)]$.



Si l'on applique sur l'anode une tension suffisante pour qu'il y ait décharge, créant ainsi un champ axifuge, la jauge débite, donc r croît, et $\dot{\theta}$ se rapproche de la « pulsation de Larmor » $\omega/2$. Une étude plus complète ([3]), supposant une symétrie de révolution, montre que les trajectoires peuvent se stabiliser en cercles concentriques très voisins de l'anode, parcourus avec la vitesse angulaire donnée par notre dernière formule, et assez voisine de $\omega/2$, comme le confirment nos expériences. Les électrons décrivent en fait des spirales de rayon et de vitesse angulaire croissant de plus en plus insensiblement, jusqu'à ce qu'ils soient capturés par l'anode λ. Leur énergie cinétique, donc leur vitesse angulaire a au voisinage de cette dernière, étant limitée par la valeur

([3]) G. DUMAS, *Thèse*, Paris, 1953 (en préparation).

du champ électrique, il en est de même de la fréquence du rayonnement émis; à 3 000 MHz, cette vitesse devrait être voisine de celle de la lumière, ce qui explique l'absence de réception sur 10 cm.

Notons enfin, qu'aux très basses pressions et pour des valeurs convenables de H, la décharge s'éteint lorsque la tension croît ([4]). Ce phénomène, paradoxal peut être dû à la diminution de l'ionisation du gaz par suite du raccourcissement des trajectoires électroniques, car, lorsque E croît, le pas des spirales qu'ils décrivent augmente, donc leur nombre diminue.

OPTIQUE. — *Évolution de l'indice de réfraction de la glycérine en fonction de la température.* Note ([*]) de Mlle **Micheline Chevalier**, présentée par M. Jean Cabannes.

La glycérine, corps organique, se présente à la température ambiante sous forme de liquide visqueux très hygroscopique. Son point d'ébullition est de 291°C et son point de fusion de 18° C. Mais il est très difficile de faire cristalliser la glycérine à cette température; elle doit être refroidie au-dessous de 13°C, en présence de germes cristallins. Par contre la vitrification de la glycérine s'effectue directement à température plus basse.

Certaines propriétés de la glycérine ont été étudiées en fonction de la température en particulier : la constante diélectrique ([1]) et la chaleur spécifique ([2]); leur variation présente une discontinuité dans le domaine de transformation marquant le passage de l'état vitreux à l'état fluide; la constante diélectrique tombe rapidement au vingtième de sa valeur.

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de l'indice de réfraction de la glycérine en fonction de la température. La méthode employée est celle des trois prismes ([3]). La glycérine est introduite dans un prisme équilatéral placé entre deux prismes de silice vitreuse. La déviation latérale i du rayon lumineux tombant normalement à la face d'entrée est mesurée. L'indice est calculé à partir de la formule :

$$n = \left\{ \frac{1}{3} \left[2 \sin^2 i + \sqrt{3}\, N \sin i + 2 N^2 + (2\sqrt{3} \sin i + N) \sqrt{N^2 - \sin^2 i} \right] \right\}^{\frac{1}{2}},$$

n, indice de réfraction de la glycérine;
N, indice de réfraction de la silice;

([4]) E. Chauvin, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1952.

([*]) Séance du 20 avril 1953.

([1]) Fleeming et Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, 61, 1897, p. 324.

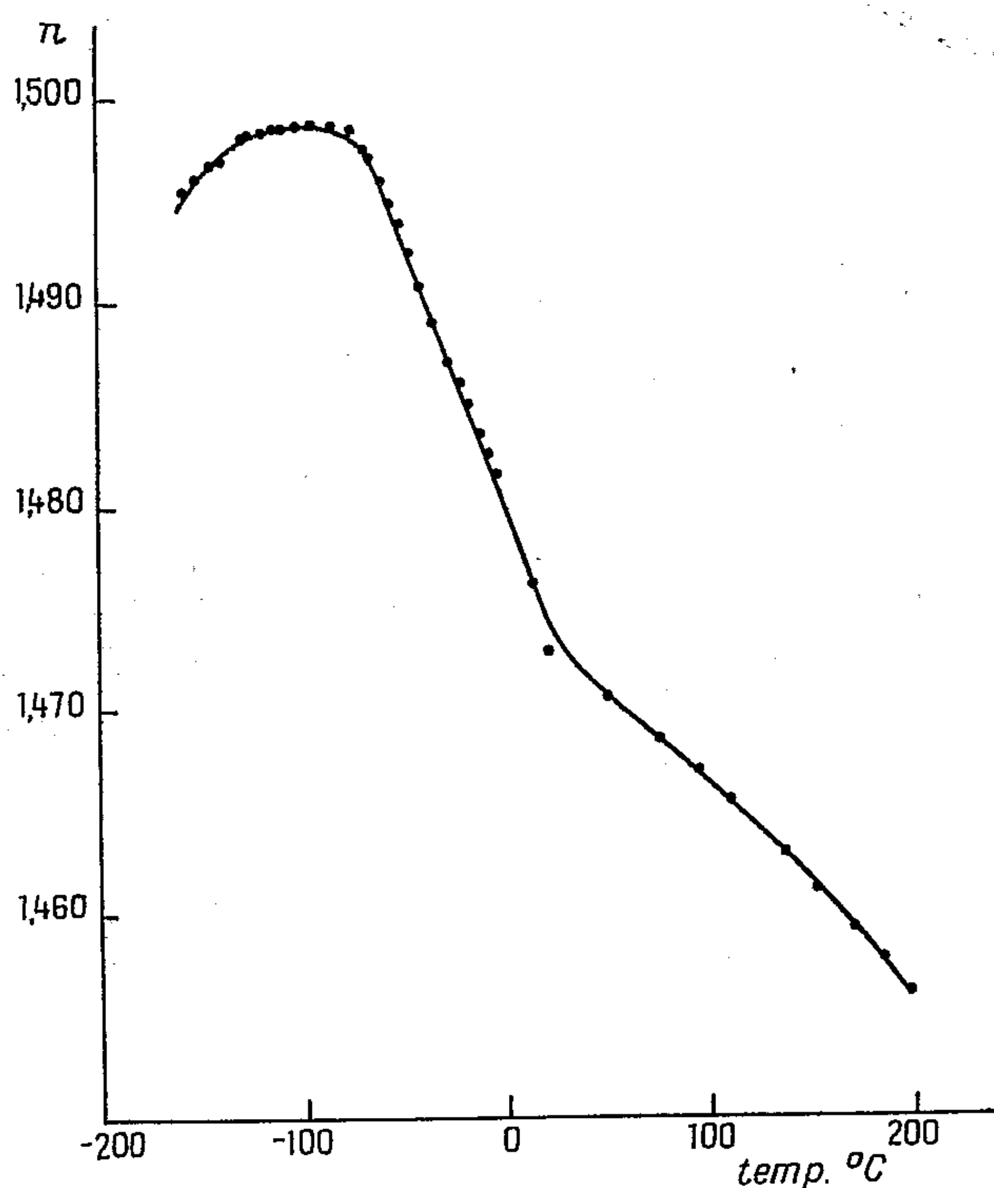
([2]) Gibson et Glaucque, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 93; F. Simon, *Ann. Phys.*, 68, 1922, p. 260.

([3]) A. Winter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 26, 1942, p. 198; *Verres et Réfractaires*, 4, 1948, p. 214,

i, angle du rayon lumineux à la sortie des trois prismes, avec la normale au prisme.

La variation de l'indice de la glycérine est étudiée au réchauffement entre les températures de — 160 et 200° C.

La variation de l'indice de la silice a aussi été étudiée entre les mêmes températures par la méthode du prisme unique (4) afin de faire intervenir cette correction dans le calcul de n.



De même que pour les autres propriétés, on constate une anomalie dans la réfringence de la glycérine. A partir de — 160° C, l'indice commence à croître jusqu'à — 120° C, température à laquelle il se stabilise pendant une quarantaine de degrés, puis l'indice diminue, d'abord assez rapidement jusqu'à 20° C, puis plus lentement jusqu'à 200° C. La température de début de dévitrification (— 100° C environ) est bien en accord avec les résultats obtenus pour la constante diélectrique et la chaleur spécifique.

Le domaine de transformation de la glycérine verre en glycérine liquide s'étend dans un intervalle de température assez grand de — 100 à 20° C environ et l'indice varie de la valeur 1,4986 à — 100° jusqu'à 1,4729 à 20°.

La variation de l'indice de réfraction de la glycérine vitreuse est donc tout à

(4) A. WINTER, *loc. cit.*

fait comparable à celle des verres à base de silice ([5]) : pendant la première partie des deux courbes, l'indice augmente avec la température, puis l'indice diminue rapidement pendant le domaine de transformation, il augmente de nouveau après cet intervalle pour le verre tandis qu'il continue à décroître plus lentement pour la glycérine.

SPECTROSCOPIE. — *Fréquences de vibration des groupements carbonyle de la quinone et de ses dérivés.* Note de MM. **Pierre Barchewitz, Frank Tatibouët** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons étudié l'absorption infrarouge de la benzoquinone et de ses dérivés mono et polysubstitués à l'état solide.

Une étude de la structure de la quinone ([1]) a conduit à la détermination des distances interatomiques du cycle quinonique : distance C=O de 1,14 Å indiquant que le groupement carbonyle possède un caractère de double liaison plus marqué que le groupement carbonyle des cétones aliphatiques (1,22 Å); distance C—C de 1,50 Å montrant que cette liaison possède un caractère très marqué de liaison simple (distance C—C dans l'éthane : 1,542 Å); distance C=C de 1,32 Å, cette liaison présentant un caractère éthylénique plus marqué que les liaisons C—C du benzène (distance de 1,39 Å). Ces particularités caractéristiques du noyau quinonique peuvent s'interpréter par l'existence des formes covalente et ioniques.

La distance interatomique C=O particulièrement faible de la quinone laissait penser que la bande d'absorption caractéristique de la vibration C=O compatible avec la symétrie de la molécule devait s'observer vers les fréquences élevées par rapport à la bande C=O des cétones (position moyenne à 1740 cm^{-1}).

Or la bande C = O de la quinone s'observe à 1660 cm^{-1}, soit un déplacement de l'ordre de 80 cm^{-1} vers les basses fréquences. Ce déplacement pourrait être dû à l'existence des deux liaisons C = C à caractère nettement éthylénique du noyau quinonique. Le déplacement de bande C = O s'observe également pour le benzophénone (1664 cm^{-1})([2]), pour la diphénoquinone (1634 cm^{-1})([2]), pour la phorone qui possède deux liaisons éthyléniques vraies (1618 cm^{-1}) et le tétrabromométhylquinol (1656 cm^{-1}).

La quinone, le chloranile et le bromanile possèdent les mêmes éléments de symétrie et de ce fait présentent une seule bande C = O respectivement à 1660, 1684 et 1672 cm^{-1}, le déplacement des bandes observé est lié à l'électronégativité des substituants du noyau quinonique.

([5]) A. Winter, *loc. cit.*

([1]) J. M. Robertson, *Roy. Soc.*, A, 150, 1935, p. 106.

([2]) Josien, Fuson, Lebas et Grégory, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 331.

Les autres composés étudiés : bromoquinone, dibromo-2.5 quinone, tribromoquinone, diméthyl-2.5 quinone, diméthoxy-2.5 quinone, dihydroxy-2.5 quinone, etc. ne semblent posséder qu'une seule bande C = O très intense vers 1650 cm^{-1}.

D'autres dérivés quinoniques présentent au contraire deux bandes C = O d'intensités relativement variables, ce sont : la dibromo-2.6 quinone (1648-1686 cm^{-1}), la diméthoxy-2.6 quinone (1634-1682 cm^{-1}), la diméthoxy-3.5 dibromo-2.6 quinone (1615-1646 cm^{-1}), la diacétylhydroxy-2.5 dibromo-3.6 quinone (1593-1680 cm^{-1}).

L'existence de ces deux bandes C = O est liée à la faible symétrie moléculaire, les deux vibrations de valence C = O du noyau quinonique sont alors actives dans l'infrarouge. La position de ces bandes semble également être fonction de l'électronégativité des divers substituants du noyau quinonique.

On a également étudié l'absorption du bromanilate de potassium, du nitranilate de potassium, et du sel de sodium de la dihydroxy-2.5 quinone, dont les bandes s'observent respectivement à 1528, 1618 et 1541 cm^{-1}.

L'état ionisé de ces molécules conduit à admettre que la forme ionique des groupements carbonyles prend une importance particulièrement grande, ce qui a pour effet de diminuer le caractère de double liaison de la fonction C = O, et expliquerait le déplacement des bandes vers les basses fréquences, l'électronégativité très grande de groupements tels que NO_2 ayant pour effet de diminuer ce déplacement.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Considérations sur le spectre Raman fourni par l'eau dans les cristaux hydratés*. Note (*) de MM. **Jean Chapelle** et **André Galy**, présentée par M. Jean Cabannes.

A. La première hypothèse que l'on doit faire consiste à supposer que la molécule d'eau conserve les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur.

La fréquence antisymétrique (à l'état de vapeur 3750 cm^{-1}) possède alors un tenseur dérivé des polarisabilités du type

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix},$$

lorsque la molécule d'eau est rapportée aux axes Ou, v, w suivants :

Ou, bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{HOH}$;

Ov, bissectrice extérieure de l'angle $\widehat{HOH}$;

Ow, perpendiculaire aux deux axes précédents.

(*) Séance du 20 avril 1953.

Les fréquences symétriques (à l'état de vapeur 1700 et 3650 cm^{-1}) possèdent, par rapport aux mêmes axes, des tenseurs dérivés des polarisabilités de la forme

$$\begin{vmatrix} a_{uu} & 0 & 0 \\ 0 & a_{vv} & 0 \\ 0 & 0 & a_{ww} \end{vmatrix}.$$

Il semble possible d'établir un lien entre les différents termes de ces tenseurs, du moins pour les oscillations de valence. Nous admettrons (1) qu'à chaque liaison OH correspond un tenseur dérivé des polarisabilités de la forme

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}$$

Le terme a est relatif à un axe dirigé suivant la liaison; les termes b correspondent à deux axes perpendiculaires au précédent.

Lorsqu'on pose $\widehat{HOH} = 2\alpha$ on trouve, par rapport aux axes Ou, v, w les deux tenseurs suivants :

oscillation symétrique :

$$[S] = 2\begin{vmatrix} a\cos^2\alpha + b\sin^2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & a\sin^2\alpha + b\cos^2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix};$$

oscillation antisymétrique :

$$[A] = (a - b)\sin 2\alpha \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

Pour déterminer les valeurs de a et b nous utiliserons les résultats obtenus par Lucienne Couture-Mathieu et J. P. Mathieu dans l'étude de ClO_4Li, $3H_2O$ (2). Leurs relations (3) et (4) fournissent

$$2|a + b| = 1,05, \qquad 2b = 0,19.$$

Soit, en admettant que a et b ont même signe

$$a = 0,43, \qquad b = 0,095.$$

On trouve alors en faisant $2\alpha = 110°$.

$$[S] = \begin{vmatrix} 0,30 & 0 & 0 \\ 0 & 0,70 & 0 \\ 0 & 0 & 0,19 \end{vmatrix}, \qquad [A] = \begin{vmatrix} 0 & 0,31 & 0 \\ 0,31 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

---

(1) J. CHAPELLE, *Bull. Soc. Minéral.*, **73**, 1950, p. 566.

(2) *Acta Cristallographica*, **5**, 1952, p. 571.

Les valeurs trouvées pour a et b permettent d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus par l'un de nous ([3]) dans $BaCl_2, 2H_2O$. Par exemple, pour la famille de molécules d'eau appelée 2, on trouve, par rapport aux axes OXYZ du cristal, les tenseurs dérivés des polarisabilités suivants :

oscillation symétrique :

$$\begin{vmatrix} 0,095 & 0 & 0 \\ 0 & 0,261 & 0 \\ 0 & 0 & 0,261 \end{vmatrix};$$

oscillation antisymétrique :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,158 & 0 \\ 0 & 0 & 0,158 \end{vmatrix}.$$

B. Lorsque la molécule d'eau perd les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur, par exemple, lorsqu'un seul O — H possède une courte liaison hydrogène, chaque groupement O — H oscille comme s'il était seul. Les considérations précédentes doivent permettre de rendre compte des intensités des raies observées.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Principe de la théorie du mouvement des ions dans les accélérateurs linéaires.* Note de M. **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous indiquons un modèle mathématique simple de l'accélérateur linéaire d'ions. On part d'une loi convenable pour représenter le mouvement de la particule de phase constante, par rapport à l'onde d'accélération ; on en déduit des expressions simples pour les champs, et le mouvement d'un ion quelconque. Il y a bon accord entre les résultats numériques de ce genre de théorie, et les données de la bibliographie.

1. Il n'est pas possible de transposer aux accélérateurs linéaires d'ions ([1]), ([2]) les théories récemment développées pour les accélérateurs linéaires d'électrons ([3]), ([4]). Ces derniers, légers et rapides, relèvent de la mécanique relativiste, et l'on peut admettre que leur vitesse est sensiblement constante et égale à c sur la presque totalité de leur parcours. Dans les accélérateurs d'ions, au contraire, l'approximation newtonnienne est suffisante mais la vitesse varie considérablement.

([3]) A. Galy, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1504.

([1]) Sloan et Coates, *Phys. Rev.*, 46., 1934, p. 539.
([2]) Alvarez et coll., *Phys., Rev.*, 70, 1946, p. 799; 73, 1948, p. 534.
([3]) Slater, *Rev. Mod. Phys.*, 20, 1948, p. 473.
([4]) Chu, *Tech. Rep. Stanford University*.

De ce fait, la structure du guide accélérateur est loin d'être uniforme, et le problème essentiel consiste à déterminer l'évolution longitudinale des paramètres électriques et mécaniques nécessaires pour que le champ reste capable d'accélérer la particule tout au cours de son mouvement.

Pour ce faire, le mieux est de choisir judicieusement une loi de mouvement, pour la particule de référence, dont la phase restera constante par rapport à l'onde accélératrice.

Nous prendrons la loi suivante, donnant l'énergie de la particule, exprimée en électron-volt, en fonction de l'abscisse z :

$$(1) \qquad e\Phi = \frac{1}{2}Mv^2 = eKz^{2\nu}$$

ν et K sont des constantes. Cette loi permet de mener à son terme l'étude du mouvement. Le choix de ν sera fait de façon à représenter, aussi exactement que possible les caractéristiques des accélérateurs connus. Quant à K sa valeur ne dépend que des valeurs initiales et finales de l'énergie, ainsi que de la longueur de l'accélérateur suivant la formule

$$K = \frac{\left[\Phi_f^{\frac{1}{2\nu}} - \Phi_i^{\frac{1}{2\nu}}\right]^{2\nu}}{L^{2\nu}}.$$

L'origine des abscisses n'est pas placée à l'entrée de l'accélérateur, qui a pour abscisse $z_i = [\Phi_i/K]^{\frac{1}{2\nu}}$.

2° De l'équation (1) nous tirons

$$(2) \qquad z^{1-\nu} = z_i^{1-\nu} + (1-\nu)\sqrt{\frac{2eK}{M}}(t - t_i),$$

t_i étant l'instant d'injection de la particule. ν est donc obligatoirement compris entre 0 et 1. Le temps mis par la particule pour traverser l'accélérateur est donné par :

$$\Delta t = \frac{\sqrt{\frac{M}{2e}}\left[\Phi_f^{\frac{1-\nu}{2\nu}} - \Phi_i^{\frac{1-\nu}{2\nu}}\right]}{(1-\nu)K^{\frac{1}{2\nu}}}.$$

Il détermine la fréquence de la tension accélératrice, une fois fixé le nombre des coupures n. En effet, le temps de passage d'une coupure à la suivante, est égal à un nombre entier de demi-périodes. On a donc :

$$(3) \qquad f = k\frac{n}{2\Delta t},$$

k étant un entier, en général égal à 1, pour ne pas augmenter outre mesure la longueur de l'appareil.

Le champ axial qui règne dans le tube est une onde stationnaire que nous

pouvons décomposer en deux ondes progressives de sens inverse. Nous admettrons que seule l'onde qui se propage dans le même sens que la particule agit efficacement sur elle. Soit

$$E_z(z, t) = A(z)\sin[\varphi(z) - 2\pi f t]$$

cette onde; en exprimant que la particule, calée à la phase φ_s est animée du mouvement donné par (2), on a

$$(4)\qquad \varphi(z) = \varphi_s + 2\pi f t_i + 2\pi f\sqrt{\frac{M}{2eK}}\,\frac{z^{1-\nu} - z_i^{1-\nu}}{1-\nu},$$

$$(5)\qquad A(z) = \frac{2\nu K}{\sin\varphi_s} z^{2\nu-1}.$$

La valeur de φ_s doit être choisie entre $\pi/2$ et π, pour assurer la stabilité longitudinale, comme nous le montrerons ultérieurement.

3. Il faut ensuite déterminer les paramètres du tube accélérateur de façon à ce que ce champ soit effectivement réalisé. C'est là où le choix de ν intervient.

Dans un montage du type de Sloan [1], la même différence de potentiel alimente chaque coupure. On a alors $\nu = 1/3$, comme on s'en rendra compte en écrivant, qu'à des temps de transit égaux à une demi-période, correspondent des gains de potentiel égaux. Au contraire, dans le montage d'Alvarez [2], on réalise un champ dont l'amplitude est sensiblement indépendante de z. On a alors $\nu = 1/2$.

Le tableau ci-dessous donne les principales caractéristiques de deux accélérateurs réalisés. On constatera que la valeur de la fréquence d'alimentation, qui découle de nos formules est bien égale à celle effectivement utilisée.

Modèle.	ν.	Φ_i.	Φ_f.	L.	K.	n.	ions.	f calculée.	f exper.
Sloan.....	$\frac{1}{3}$	2.10^4	$2,85.10^6$	1,85	$1,9.10^6$	36	Hg^+	$1,08.10^7$	$1,01.10^7$
Alvarez...	$\frac{1}{2}$	4.10^6	32.10^6	12,2	$2,3.10^6$	45	H^+	2.10^8	2.10^8

Ce modèle donne donc une bonne approximation du mouvement dans les accélérateurs réels.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur les effets des défauts magnétiques dans un cosmotron à forte convergence.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les défauts magnétiques, qui peuvent être représentés par des variations aléatoires Δn_i de l'index n_i du champ magnétique, ont pour conséquence de réduire la largeur, mesurée en termes de n, des régions de stabilité du cosmotron. On évalue ici quantitativement cet effet.

1. La stabilité des trajectoires dans un cosmotron à forte convergence dépend des valeurs choisies pour N, nombre des secteurs magnétiques, et pour $\pm n$,

index de variation radiale du champ magnétique linéaire dans les secteurs alternativement focalisants et défocalisants. Courant, Livingston et Snyder (1), ont délimité cette région de stabilité en fonction de n/N.

Cependant, abstraction faite de toute modification de la carte du champ dans le temps, on ne pourra réaliser la valeur de n choisie qu'avec une certaine erreur Δn, de sorte qu'à chaque secteur magnétique correspondra effectivement un champ linéaire d'index $n_i = n + \Delta n_i$. On doit alors s'assurer que ces erreurs Δn_i n'auront pas pour effet de faire sortir le point de fonctionnement de la région de stabilité.

La matrice de transfert P pour *une* révolution des particules, c'est-à-dire celle qui permet de passer des coefficients d'amplitude $a_{(0)}\, b_{(0)}$ des oscillations bétatroniques dans un secteur déterminé aux coefficients $a_{(1)}\, b_{(1)}$ dans le même secteur (le premier) sera le produit des matrices $P_{i,i+1}$ qui régissent le passage d'un secteur au suivant

$$P = \begin{pmatrix} m(n_1, n_2, \ldots, n_N, N) & l(n_1, n_2, \ldots, n_N, N) \\ p(n_1, n_2, \ldots, n_N, N) & q(n_1, n_2, \ldots, n_N, N) \end{pmatrix} = \prod_{i=1}^{i=N} P_{i,i+1}.$$

α et β (2) sont donnés par $\alpha = m + k'p$, $\beta = m + k''p$ où k' et k'' sont les racines de l'équation $pK^2 + (m-q)K - l = 0$. Comme $\alpha\beta = 1$ quels que soient les Δn^i, et comme dans la région de stabilité on doit avoir $|\alpha| = |\beta| = 1$, l'instabilité ne pourrait avoir lieu qu'aux points où $\alpha = \beta = \pm 1$, c'est-à-dire les points $N\psi = 2\lambda\pi$ (λ entier) où l'on aurait pour le cosmotron parfait correspondant ($\Delta n_i = 0$) un nombre entier ou demi-entier d'oscillations betatroniques par révolution.

Plaçons-nous au centre de la région de stabilité du cosmotron parfait défini par $N = 4\sqrt{n}$. On peut alors calculer la différentielle

$$\Delta\alpha = \sum_{1}^{N} \frac{\partial\alpha}{\partial n_i} \Delta n_i + \ldots$$

ou plutôt sa partie réelle $R(\Delta\alpha)$ aux points critiques $N\psi = 2\lambda\pi$. Avec $N \approx 120$, il suffira de se borner aux termes du premier ordre, et il vient ainsi (3)

$$(1) \qquad R(\Delta\alpha) = \pm \frac{\pi}{4}\left[\frac{\Delta n_2}{n} - \frac{\Delta n_4}{n} + \frac{\Delta n_6}{n} - \ldots (-1)^{\frac{N}{2}-1} \frac{\Delta n_N}{n}\right]$$

où il faut prendre le signe + lorsque le nombre d'oscillations betatroniques par révolution est demi-entier $[N\psi = 2(2\lambda+1)\pi]$ et le signe — lorsque le nombre d'oscillations par révolution est entier ($N\psi = 4\lambda\pi$). Dans chacun des cas, $R(\Delta\alpha)$ peut, on le voit, être soit positif, soit négatif, et il en résulte que les

(1) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1190.

(2) SEIDEN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1145.

(3) SEIDEN, *Rapport au C. E. R. N.*, n° 1, mars 1953.

séries de points $N\psi = 4\lambda\pi$ et $N\psi = 2(2\lambda + 1)\pi$ sont bien des points, respectivement de résonance et de « sous-résonance », excitées par les variations possibles Δn_i.

2. Non seulement ces résonances $N\psi = 2\lambda\pi$ restreignent considérablement le domaine des valeurs permises pour n, mais l'existence des variations Δn_i empêche d'établir le point de fonctionnement dans le *voisinage* d'un point de résonance. En effet, le nombre N des secteurs magnétiques étant fixé, la formule (1) permet approximativement de définir autour d'une valeur n_0 qui provoque la résonance une bande de valeurs de n interdites. Cette bande, qui n'est bien délimitée qu'une fois fixée la précision moyenne $\Delta n/n$ réalisable sur n s'étend *grosso modo*, au cas où l'on adopte pour la somme entre parenthèses dans (1) la valeur $10(\Delta n/n)$ (les Δn_i étant répartis au hasard et $N \approx 120$), de $n_0 - (n_0 - n_1)5\,\Delta n/n$ à $n_0 + (n_2 - n_0)5\,\Delta n/n$ où n_1 et n_2 désignent les valeurs de n qui provoquent les deux résonances adjacentes à la résonance n_0. Adoptant $n \approx 900$, $\Delta n/n = 1/50$ comme limite réalisable, il vient $n_0 - n_1 \approx n_2 - n_0 \approx 24$, et l'on trouve pour la latitude permise $\Delta n/n$ entre deux bandes interdites la valeur bien faible $1/45$.

3. Les imperfections du matériel magnétique (champ rémanent après l'injection des particules, saturation du fer, etc.) donnent lieu certainement, au cours du cycle accélérateur, à des variations de l'index n, qui peut ainsi franchir plusieurs bandes interdites. L'amplitude des oscillations bétatroniques, qui varie sensiblement comme $(\alpha + \Delta\alpha)^M$ à la résonance en fonction du nombre M de révolutions ($|\alpha + \Delta\alpha| > 1$ *croissance exponentielle* !) serait doublée en moins de 10 révolutions si n, au cours de sa variation, « séjournait » pendant ce temps en un point de résonance. Il semble bien alors, en l'état actuel de la technique, qu'un champ magnétique linéaire ne peut par lui-même assurer la focalisation des particules dans le cosmotron à forte convergence.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une méthode nouvelle de cracking.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault** et **Georges Sauret**, présentée par M. Paul Pascal.

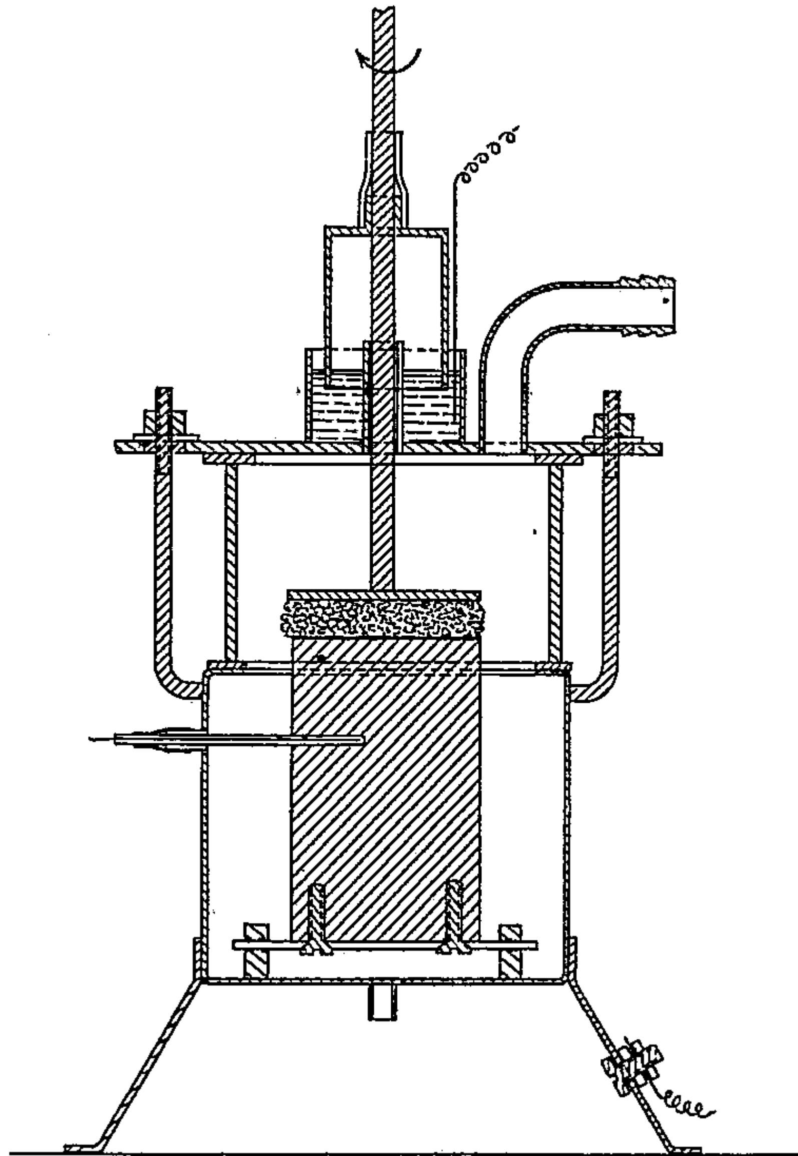
Nous avons mis au point une méthode de cracking des molécules telle que la température de l'ensemble du système n'excède pas 100°. La substance est soumise périodiquement à l'action de petits arcs qui portent le point touché à une température assez élevée pendant un temps très court. Le refroidissement est donc très rapide et les produits de la réaction sont immédiatement trempés du fait que le système tout entier est à moins de 100°.

Un cracking reposant sur le principe précédent peut être effectué dans l'appareil suivant :

La matière à craquer est placée entre une électrode inférieure A fixe et une électrode supérieure mobile B entre lesquelles on établit une différence de

(*) Séance du 20 avril 1953.

potentiel pouvant varier entre 0 et 250 V. De petits arcs jaillissent par intermittences entre l'électrode supérieure et la matière étudiée en produisant des gaz qui se trouvent immédiatement en contact avec un milieu à température



relativement peu élevée (moins de 100°). Les gaz passent ensuite dans un réfrigérant condensant l'eau éventuellement vaporisée, puis après la traversée d'un compteur sec sont recueillis dans un gazomètre. Les deux électrodes sont placées à l'intérieur d'un appareil comportant trois ouvertures permettant la sortie des gaz, le passage d'un thermo-couple, et l'évacuation de l'air initial par un courant d'azote. Le gazomètre produit une légère dépression dans l'appareil qui aspire les gaz au fur et à mesure de leur formation.

Nous avons obtenu les résultats suivants dans le craking de la cellulose et du bois.

	Résultats obtenus par nous.				Résultats de Lebeau.			
Matière.	Gaz (%).	C (%).	Eau et goudron (%).	Volume du gaz litres/kg de matière sèche.	Gaz (%).	C (%).	Eau et goudron (%).	Volume en litres-gaz/kg de matière sèche.
Cellulose......	80,5	18,5	1	960	–	–	–	–
»	81	17,5	1,5	1030	–	–	–	–
»	78	12	2	930	–	–	–	–
»	–	–	–	–	16,3	27	66,6	169,50
Pin...........	70	29	1	875	–	–	–	–
»	64	35	1	900	–	–	–	–
»	71,5	28	0,5	755	–	–	–	–
»	72	28	–	790	11,6	18	70,4	146,5

Les résultats obtenus par cette méthode diffèrent de ceux auxquels conduit la pyrogénation. La quantité de gaz formé à partir d'un même poids de produit sec est beaucoup plus grande (4 à 5 fois environ) dans notre méthode. L'eau et le goudron sont absents dans les produits de la réaction. La composition des gaz est cependant sensiblement la même.

Composition des gaz en volume.

Nature des gaz.	Résultats obtenus par nous.		Résultats obtenus par Lebeau.	
	Cellulose.	Bois.	Cellulose.	Bois.
CO_2	14	14	24,4	14,9
CO	33	32,5	29,2	30,9
H_2	46	46,5	36,4	42
CH_2	7	7	7	11,2

Ces résultats confirment qualitativement les études de Klason (1) et Dupont (2) suivant lesquelles les pourcentages de charbon, CO, eau, goudron, diminuent quand augmente la vitesse de pyrogénation.

En résumé, nous avons mis au point une technique nouvelle qui doit permettre de saisir le mécanisme réactionnel et de déterminer éventuellement quels sont les premiers stades des pyrogénations. Cette méthode permet en outre d'effectuer la synthèse de produits stables à basse température, la réaction étant facilitée par des températures locales élevées, mais l'éventuelle décomposition thermique des produits ainsi obtenus étant évitée grâce au refroidissement rapide. Les premiers résultats acquis dans cette voie nouvelle sont encourageants.

STRUCTURE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'anomalie de structure du triphénylméthane bromé.* Note de Mlle **Cécile Stora**, présentée par M. Paul Pascal.

Par des lignes de Patterson et de Fourier passant par les axes ternaires dans l'espace à trois dimensions on a démontré la linéarité des liaisons carbone central—brome, de deux molécules adjacentes et le caractère anormal des distances interatomiques Cc—Br et Br—Br obtenues.

Dans une récente étude, M. J. Landais (1), interprétant les seuls diagrammes de Patterson équatoriaux XOY et OYZ, a émis l'hypothèse que le motif structural serait constitué par une association bimoléculaire, linéaire, centro-

(1) Klason, *Holzverkohlung, in Ullmann, Enzuke. Techn. Chem.*, 2e édit., Berlin, Urban et Schwarzenberg, 6, 1930, p. 171.

(2) Paul Baud, *Traité de chimie industrielle*, **11**, p. 264.

(1) *Diplôme d'Études supérieures*, Mai 1952; *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 94.

symétrique $[(C_6H_5)_3 - Cc_1 - Br_1 \ldots Br_2 - Cc_2 - (C_6H_5)_3]$, les distances $Br_1 \ldots Br_2$ et $Cc - Br$, étant respectivement de 3,3 et 2 Å.

Pour vérifier l'hypothèse de la linéarité des liaisons $Cc_1 - Br_1 \ldots Br_2 - Cc_2$, et déterminer avec précision les distances interatomiques correspondantes, nous avons effectué les développements en séries de Patterson et de Fourier dans l'espace à trois dimensions, le long des axes ternaires, inverse (origine) et direct ($x = 1/3$, $y = 2/3$), de la maille cristalline. Nous avons pour cela utilisé les 3000 facteurs de structure des 17 strates autour de c, après les avoir corrigés par les facteurs usuels, y compris celui de température, mais non de l'absorption.

La figure 1 représente la ligne de Patterson passant par l'axe Oz de la maille. Trois sommets A, B et C s'y remarquent. Deux d'entre eux, A et C, d'égale hauteur se placent presque au tiers de la hauteur du sommet B. Ces hauteurs relatives se justifient si l'on attribue les deux premiers respectivement à la superposition des deux vecteurs interatomiques $Cc_1 - Br_1 + Br_2 - Cc_2$ et $Cc_1 \quad Br_2 + Br_1 \quad Cc_2$ et le sommet B à l'unique vecteur $Br_1 \ldots Br_2$. La stabilité de l'espace de Patterson est connue, mais une erreur de 10 % sur la mise à l'échelle des strates 7 et 8, en particulier, déplace les pics A et C de 0,02 Å, tandis que le pic B demeure peu sensible à une erreur de 20 %. On en déduit pour les distances interatomiques :

$$Cc - Br = 1{,}99\,\text{A} \pm 0{,}03\,\text{Å} \qquad \text{et} \qquad Br_1 \ldots Br_2 = 3{,}34\,\text{Å} \pm 0{,}015\,\text{Å}$$

et les coordonnées z des deux atomes Br_1 et Cc_1 : $z_1 = 0{,}124$ et $z_{Cc_1} = 0{,}273$.

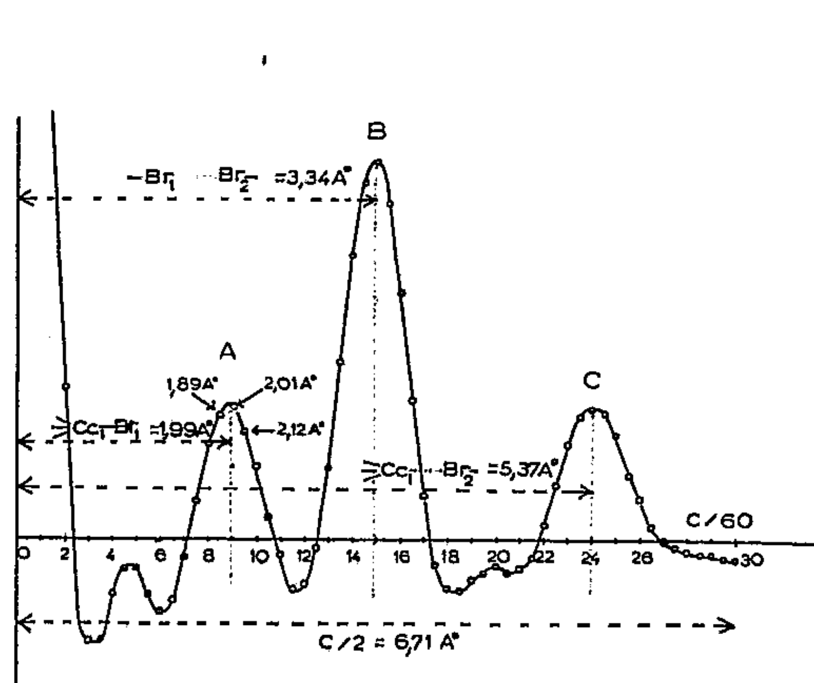


Fig. 1.

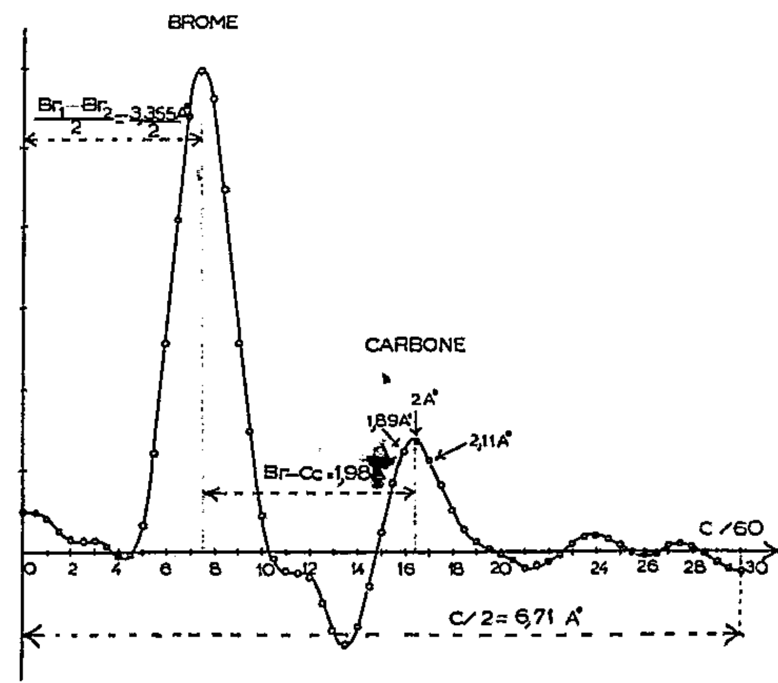


Fig. 2.

Cette distance interatomique $Br_1 \ldots Br_2$ de 3,34 Å se retrouve sur la ligne de Patterson passant par l'axe ternaire direct, qui fournit en outre les coordonnées z_2 et z_3 des deux atomes de brome situés sur cet axe ($z_2 = 0{,}4879$; $z_3 = 0{,}2386$). Les coordonnées des trois autres bromes de la maille se déduisent des premiers par centro-symétrie.

Les signes des 3000 facteurs de structure furent calculés à partir des *seuls atomes de brome* à l'aide du photosommateur harmonique de G. von Eller ([2]) et introduits dans le calcul de la densité électronique le long de Oz (*fig.* 2). Sur cette figure on voit apparaître à côté du brome placé à $z = 0{,}125$, un autre maximum nettement accusé se plaçant effectivement à la distance de 1,98 Å du premier et qui ne saurait relever que *du carbone central* du groupe triphénylméthanique ($z = 0{,}2733 = z_{cc}$). Il est visible que le centre de gravité de cet atome est perturbé par l'anneau de diffraction du brome (minimum vers 27/120 de c).

Les lignes de Patterson et de Fourier démontrent donc la *linéarité des atomes de brome et du carbone central*, mais si l'on compare les deux distances interatomiques obtenues à celles de la bibliographie, on constate qu'elles sont toutes deux *aberrantes*, c'est-à-dire intermédiaires entre les liaisons de covalence (C—Br = 1,91 Å et Br—Br = 2,28 Å) et d'ionisation (3,9 Å) ou de Van der Waals (3,9 Å) correspondantes. ([3]).

Or, les données expérimentales récentes ([4]) (diffraction des électrons), si elles confirment que la liaison covalente C—Br demeure toujours comprise entre 1,91 et 1,94 Å, indiquent cependant pour certaines molécules halogénées (aromatiques ou dérivées de CH_4) une approche des halogènes très inférieure à celle de Van der Waals et précisément voisine de 3,3 Å pour Br...Br. Pauling ([3]) explique le rapprochement anormal (2,87 Å) des atomes de chlore dans CCl_4 par le fait que le rayon effectif d'un atome dans une direction faisant seulement un petit angle ($<$ à 35°) avec la direction de la liaison covalente qu'il forme, est plus petit que le rayon de Van der Waals dans une direction écartée de la liaison.

Une telle hypothèse ne paraît pas devoir être retenue pour le triphénylméthane bromé où les deux molécules viennent *librement* placer leurs atomes de brome à la distance anormale de 3,34 Å, dans la direction diamétralement opposée à leur liaison Cc—Br. Le cas de notre molécule paraît plutôt se rapprocher de celui de la 2.2'-dichlorobenzidine dont l'étude des cristaux aux rayons X indique que les atomes de chlore de deux molécules adjacentes se rapprochent à la distance anormalement petite de 3,27 Å, inférieure, non seulement à la distance de Van der Waals, mais même à la distance des deux atomes de chlore dans la même molécule. Cependant à l'encontre de la liaison Cc — Br du triphénylméthane bromé, la liaison C—Cl de la 2.2'-dichlorobenzidine demeure normale.

L'explication des anomalies que nous avons obtenues ressortit évidemment à la chimie théorique ou à d'autres méthodes physiques. Sera-t-il possible d'en déduire un jour la présence d'une *véritable liaison* Br — Br rendant le motif

---

([2]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1122 et 2333.

([3]) PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, 1948.

([4]) P. W. ALLEN et L. E. SUTTON, *Acta Crystallographica*, **3**, 1952, p. 46.

structural de la maille bimoléculaire, ou tout autre cause, comme une éventuelle variation des rayons ioniques (60 %) des deux atomes, proportionnelle à une *ionisation partielle* (60 %) de la liaison Cc — Br ?

RADIOCHIMIE. — *Séparation* AcB-AcC″ *par chromatographie sur papier.* Note (*) de Mlle **Marguerite Perey** et M. **Jean-Pierre Adloff**, présentée par M. Frédéric Joliot.

En étudiant la séparation chromatographique d'AcK (1), on a observé que l'AcC″ suivait l'AcK et se séparait de l'AcB. Cette séparation a été étudiée plus en détail et a permis d'établir une méthode de préparation rapide de sources d'AcC″ pur, sans entraîneur ni sels.

AcC″ était obtenu par les méthodes classiques à partir du dépôt actif de l'Ac recueilli sur feuille d'or sous tension (20 % environ du dépôt actif sont ainsi recueillis). Par recul radioactif de l'AcC, l'AcC″ est projeté et peut être recueilli. Le rendement de l'opération est très faible.

Un autre procédé consistait à dissoudre dans une solution acide chaude le dépôt actif recueilli sur or. En y faisant tourner une lame de nickel, seul AcC (T = 2,16 m, isotope du Bi) se dépose et donne par désintégration l'AcC″. Cette opération est longue et le rendement faible.

Une nouvelle méthode a été appliquée à des produits obtenus tant par activation que par séparation chimique.

Technique expérimentale. — 1° *Par activation.* — Le dépôt actif de l'Ac recueilli sur or est dissous par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud. La solution évaporée à sec est reprise par une goutte d'eau que l'on dépose sur le papier chromatographique (1) qui est déplacé après chromatographie devant un compteur G. M.; les mesures sont faites pendant 15 s avec intervalles de 15 s.

2° *Par séparation chimique.* — Après séparation par centrifugation d'une solution de carbonate d'ammonium contenant en suspension du carbonate de lanthane actinifère en équilibre avec ses dérivés, on a en solution AcC″ et AcK dont les carbonates sont solubles et une certaine quantité d'AcX et d'AcB provenant du recul ou de la solubilité de l'actinon. Après rapide ébullition de cette solution pour détruire $CO_3(NH_4)_2$, on l'amène à un pH 2 à 3 avec de l'acide acétique et l'on ajoute une goutte de solution diluée de sel de Pb comme entraîneur. Le plomb précipité sous forme de sulfure contient AcB et AcC″. Le précipité filtré est lavé très soigneusement pour ôter les traces d'AcX et d'AcK, puis dissous dans Cl H

(*) Séance du 23 mars 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1163.

dilué et chaud. La solution évaporée à sec est reprise par une goutte d'eau sur laquelle on effectue la chromatographie comme précédemment.

Résultats expérimentaux. — AcC″ est entraîné par $CO_3(NH_4)_2$ et présente un maximum d'activité entre 5 et 6 cm à partir du point de dépôt de la solution, aussi bien par la méthode d'activation sans aucun entraîneur (*fig.* 3) que par la séparation chimique en présence de traces de Pb (*fig.* 1 et 2). Dans les mêmes conditions, AcB reste bloqué exclusi-

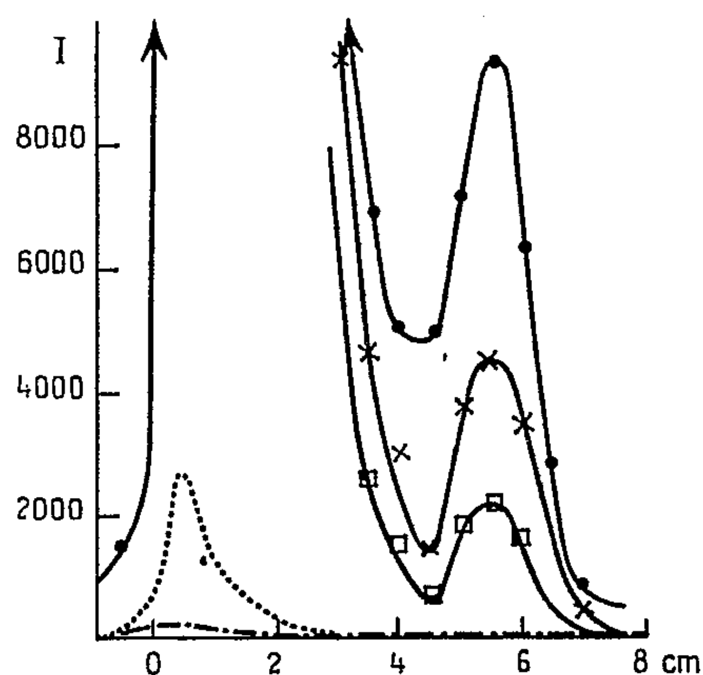


Fig. 1

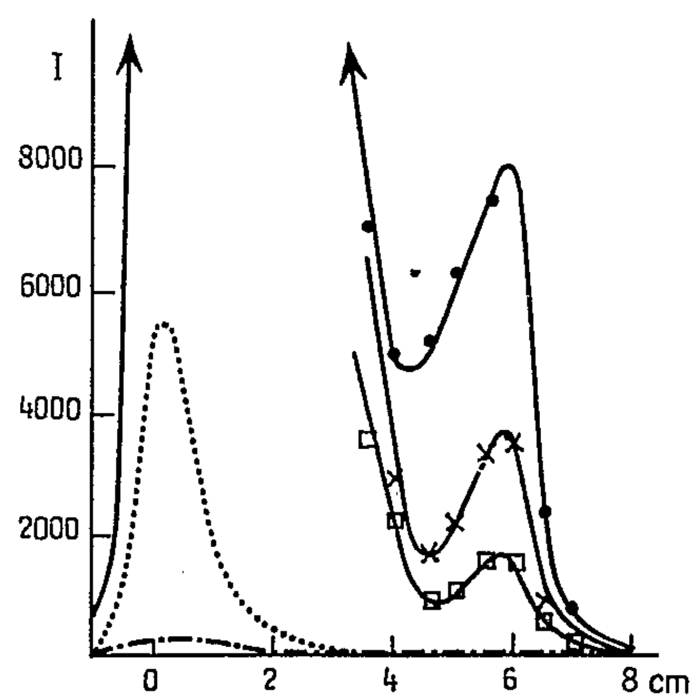


Fig. 2

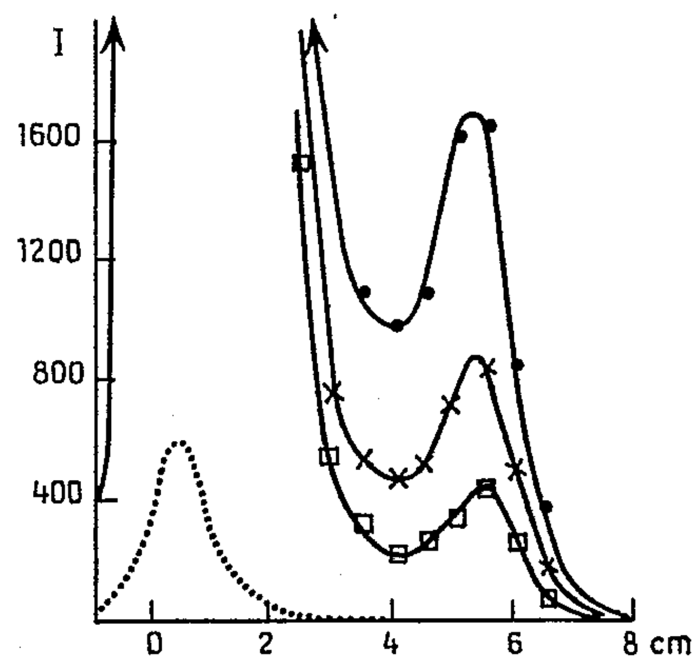


Fig. 3

• 1ère mesure à t_0
× après 5 minutes
□ après 10 minutes
.... AcB après 3 h.
—·— après 24 h.

vement dans les quatre premiers centimètres. Après quelques heures, lorsque AcB est entièrement détruit, le radiogramme ne présente plus aucune activité résiduelle si ce n'est parfois une très faible activité dans la région d'AcB correspondant à des traces d'AcX entraîné avec le précipité de sulfure. L'activité de la région d'AcC″ décroît avec la période de 4,76 mn d'AcC″ sans aucune activité résiduelle, ce qui prouve la pureté du produit.

On remarque sur les radiogrammes que l'intervalle entre les deux pics présente une activité considérable, qui n'est pas due comme on pourrait le penser au chevauchement des deux courbes, car la décroissance de

l'activité dans cette zone se fait avec la période de l'AcC″. L'AcC″ de la région du maximum correspond à l'AcC″ initial, tandis que celui de la partie intermédiaire provient de la formation d'AcC″ à partir d'AcB au cours de la chromatographie.

Au cours de ce travail nous avons constaté que pour obtenir des sources intenses d'AcC″ il ne fallait pas opérer par activations pour lesquelles les quantités d'AcB et d'AcC″ sont égales, mais par le processus chimique. En effet, AcC″ étant beaucoup plus soluble qu'AcB, on obtient des solutions qui peuvent être au moins dix fois plus riches en AcC″ qu'en AcB. D'autre part, pour augmenter le rapport AcC″/AcB il suffit de ne laisser la solution de $CO_3(NH_4)_2$ en contact avec le lanthane actinifère qu'un temps court. Dans la figure 1 le temps de contact étant de 6 mn le rapport calculé AcC″/AcB au début de la chromatographie est 12; dans la figure 2 avec 12 mn de contact, ce rapport est 6,5, ce qui correspond à la formation d'AcB en fonction du temps.

AcC″ très soluble, est extrait du papier par simple immersion dans l'eau. Cette méthode pourrait être également appliquée à la séparation quantitative plomb-thallium.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'importance de la configuration électronique la plus probable dans l'étude des systèmes électroniques.* Note (*) de M. **Claude Vroelant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Après avoir précisé la définition de la configuration électronique la plus probable d'un système de n électrons, on montre que la position de cette configuration et la variation de Ψ à son voisinage donne une bonne description de la fonction d'onde et permet d'obtenir des valeurs approchées de certaines observables. On utilise ces notions pour la définition des couches électroniques et des électrons de liaison.

Soit un système de n électrons de coordonnées $1, 2, \ldots, n$ et $\Psi(1, 2, \ldots, n)$ la fonction d'onde de ces électrons dans un certain système. Nous appellerons *configuration électronique la plus probable* de ce système l'ensemble des positions et des spins des électrons qui rend maximum $\Psi^*\Psi$ (ou $|\Psi|$). En raison de la symétrie de l'hamiltonien vis-à-vis d'une permutation de deux électrons, on ne change rien en permutant deux électrons de même spin. Finalement la configuration la plus probable se compose de $[(n/2)+S_x]$ positions d'électrons de spin $+1/2$ et de $[(n/2)-S_x]$ positions d'électrons de spin $-1/2$.

Notons que deux positions d'électrons de spins différents peuvent être voisin (ou confondus) dans la configuration la plus probable, alors qu'en vertu du principe de Pauli, deux électrons de même spin doivent être suffisamment éloignés.

(*) Séance du 16 mars 1953.

Il peut y avoir éventuellement plusieurs configurations électroniques les plus probables distinctes. Ce cas ne semble pas particulièrement fréquent, en dehors des cas de dégénérescence ou de quasi-dégénérescence.

Nous dirons qu'il y a dégénérescence de la configuration la plus probable si le long d'un certain arc de courbe (ou à l'intérieur d'un contour tracé sur une surface) de l'espace de configuration, $\Psi^*\Psi$ reste constant et est maximum par rapport aux points voisins de l'espace de configuration. Nous aurons alors une infinité de maxima pour $\Psi^*\Psi$ formant un ensemble continu. Tel sera toujours le cas lorsque le système présente une symétrie de rotation n.

Nous dirons qu'il y a quasi-dégénérescence si le long de cet arc de courbe (ou à l'intérieur de ce contour) $\Psi^*\Psi$ varie peu et est maximum par rapport aux points voisins.

L'importance de ces configurations les plus probables est due à ce que, le plus souvent, la fonction d'onde devient nulle rapidement lorsque l'on s'éloigne de la configuration la plus probable. Dans ces conditions la position du maximum et la forme de la fonction d'onde au voisinage de ce maximum donne l'essentiel des propriétés de la fonction d'onde. On peut d'ailleurs utiliser des fonctions analytiques pour représenter de telles fonctions, faisant intervenir des exponentielles portant sur les distances du point courant à la configuration électronique la plus probable.

Les paramètres de variation seront alors en fait les maxima et les diverses dérivées secondes, troisièmes, etc., au maximum de $\Psi^*\Psi$.

Enfin la configuration électronique la plus probable permet de définir certains aspects qualitatifs ou quantitatifs de la fonction d'onde sans être restreint au cadre d'une méthode particulière. Si l'on désire des précisions supplémentaires on utilisera alors des paramètres décrivant l'allure de Ψ au voisinage de cette configuration.

Ainsi, *la notion d'électrons appartenant à une couche atomique, à un cœur électronique ou à une liaison moléculaire correspond à la position d'un ou de plusieurs électrons de la configuration la plus probable et des configurations voisines.* Ce résultat peut être retrouvé par l'utilisation des fonctions approchées existantes ([1]) mais reste valable quelle que soit la méthode d'approximation.

C'est le nombre et le spin des électrons assurant une liaison (au sens précédent) *qui détermine les caractères qualitatifs de cette liaison* (liaison simple, double, etc.).

Ce sont les positions exactes des configurations les plus probables et l'allure de Ψ au voisinage de ces configurations qui déterminent les caractères quantitatifs de ces liaisons (énergies, caractères polaires, constantes de force, etc.).

La position exacte du maximum de $|\Psi|$ suffit pour obtenir des valeurs

---

([1]) ARTMANN, *Z. Naturfor*, 1, 1946, p. 426; LINNETT et POE, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 1033.

approchées des observables A qui ne font pas intervenir de dérivées secondes, en prenant la valeur de A au maximum et les dérivées premières nulles. Dans les cas de dégénérescence ou de quasi-dégénérescence le long d'un arc de courbe C (ou à l'intérieur d'un contour **S** sur une certaine surface) on prendra la valeur approchée $(1/l)\int_C A\,dl$ (l étant la longueur de l'arc C et dl l'élément d'arc le long de C) ou $(1/S)\int_{\mathbf{S}} A\,ds$ (S étant l'aire de **S** et ds l'élément de surface). Notons que les opérateurs correspondant à des variations d'énergies du système électronique pour de faibles déplacements des noyaux atomiques (vibrations moléculaires par exemple) rentrent dans ce cadre dans certains cas.

On pourra préciser le calcul (et ce sera nécessaire pour des opérateurs faisant intervenir des dérivées secondes, donc pour le calcul des énergies) en utilisant les paramètres (dérivées secondes, troisièmes, etc. par exemple) définissant l'allure de Ψ au voisinage de ces configurations les plus probables.

Les cas de dégénérescence (qui ne sont pas dues à des symétries de rotation) *ou de quasi-dégénérescence correspondent en général à la notion de liaison délocalisée.* Ce point sera précisé dans une étude ultérieure.

Signalons enfin que les états dits « à couche fermée » ([2]) correspondent à des configurations électroniques où les électrons ont deux à deux (de spins différents) la même position (ou à peu près) dans la configuration électronique la plus probable.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les propriétés de réhydratation des produits obtenus par décomposition thermique de l'hydrargillite et de la bayerite.* Note de MM. **Denis Papée** et **Robert Tertian**, présentée par M. Paul Pascal.

L'un de nous ([1]) a mis récemment en évidence, dans l'étude d'adsorbants minéraux, un phénomène d'adsorption permanente de vapeur d'eau qui, dans le cas des alumines, conduit à un réarrangement progressif en un nouveau réseau cristallin. L'ampleur de ce phénomène d'hydratation est en relation avec les modifications de structure subies par les produits et avec leurs propriétés actives. Elle varie avec la nature du produit de départ et les conditions de préparation.

A la suite de ces observations, nous avons cherché à préciser quels sont les constituants des produits de décomposition des hydrates d'alumine qui sont capables de réhydratation. Ce problème a pu être abordé d'une façon quantitative grâce à une nouvelle méthode d'étude aux rayons X ([2]).

([2]) Lennard-Jones, *Proc. roy. soc.*, A 198, 1949, p. 1 et 14.

([1]) Papée, *Thèse*, Paris, 1953.

([2]) R. Tertian et Mlle R. Houssemaine, C. Legrand et Mme L. Tertian, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 423.

1° Dans le cas d'un produit de décomposition sous vide de l'hydrargillite soumis à la réhydratation à 25° (3), cette méthode nous a permis d'établir les bilans suivants :

	Avant réhydratation (%).	Après réhydratation (%).
Boehmite $Al_2O_3.H_2O$	24,5	20
Al_2O_3 (non boehmitique)	70	17
H_2O (»)..........	5,5	1,5
Bayerite $Al_2O_3.3\,H_2O$	–	61,5

L'examen des nombres précédents révèle que la boehmite demeure inaltérée au cours de la réhydratation. On constate par contre que l'alumine présente dans le produit déshydraté sous une forme autre que la boehmite donne lieu à la réhydratation en bayerite dans la proportion de 70%. L'ensemble de nos essais nous porte à croire que cette limitation n'a pas une cause structurale mais simplement des raisons matérielles; on peut envisager des réhydratations pratiquement quantitatives.

2° Un produit de déshydratation sous vide de la bayerite, de composition Al_2O_3. 0,55 H_2O, fournit un taux de réhydratation de 85 %, déterminé dans les mêmes conditions que précédemment. Par ailleurs un taux du même ordre est obtenu au départ d'un produit de déshydratation de l'hydrargillite fine (1/10 de micron).

3° Il convient de rappeler que, dans ce dernier cas, le produit déshydraté ne renferme pas de boehmite, ce qui confirme l'hypothèse que la boehmite n'intervient pas dans le processus de réhydratation. D'autre part, les produits renfermant initialement de la boehmite conservent leur pouvoir de réhydratation après destruction de celle-ci par chauffage à température plus élevée (400° sous vide). Le diagramme de cette boehmite étant identique à celui de la boehmite ordinaire, nous avons effectué sur un tel produit le même cycle d'opérations que sur l'hydrargillite et la bayerite : déshydratation sous vide puis réhydratation à 25°. Nous avons constaté la formation de bayerite mais en proportion très réduite, de l'ordre de 5 %. Ces expériences établissent que les produits de décomposition thermique de l'hydrargillite et de la bayerite d'une part, de la boehmite d'autre part, ont des propriétés nettement différentes.

4° Nos résultats en ce qui concerne la bayerite sont en opposition avec le schéma proposé par Day et Hill pour les transformations thermiques des alumines et de leurs hydrates (4). Selon ces auteurs, la bayerite donne par déshydratation l'alumine γ qui ne peut se réhydrater qu'en boehmite; cette dernière ne peut fournir également que de l'alumine γ. Cette hypo-

(3) Tertian et Papée, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1565.

(4) M. Day et V. Hill, *Nature*, 1952, p. 539.

thèse exclurait donc la possibilité d'obtenir de la bayerite par réhydratation d'un produit de décomposition de cet hydrate.

Nous avons au contraire mis en évidence dans ce cas une réhydratation massive en bayerite. Ce résultat montre que la déshydratation de la bayerite et de l'hydrargillite fournit des produits de propriétés analogues, par opposition au cas de la boehmite (§ 3°).

5° Le bilan de déshydratation de l'hydrargillite (§ 1°) permet d'attribuer à la phase d'alumine mal organisée la composition approximative $Al_2O_3 . 0{,}45\ H_2O$. Des compositions du même ordre sont obtenues pour les produits correspondant aux cas de la bayerite et de l'hydrargillite fine.

Le chauffage de ces produits à des températures croissantes amène un départ progressif de l'eau ainsi retenue sans qu'il apparaisse une solution de continuité dans la capacité de réhydratation.

Un résultat très caractéristique a été obtenu dans le cas de la bayerite. Le tableau suivant indique, pour deux échantillons préparés respectivement sous vide à 180 et 400°, la composition de la phase d'alumine mal organisée et le taux de réhydratation correspondant :

Calcination.	Composition.	Taux de réhydratation. (%).
180°..................	$Al_2O_3 . 0{,}48 H_2O$	85
400°..................	$Al_2O_3 . 0{,}08 H_2O$	63

Ces faits sont en accord avec la persistance très nette de la capacité de réhydratation qui est constatée lorsque les produits très mal organisés obtenus par chauffage modéré subissent progressivement une réorganisation sous l'effet d'une calcination à des températures de plus en plus élevées.

CHIMIE MINÉRALE. — *Procédé de séparation des terres rares par localisation sur résine échangeuse d'ions.* Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

La méthode de séparation des terres rares sur résines échangeuses d'ions à l'aide de solutions d'acide citrique additionnées d'ammoniaque ([1]) présente, pour le traitement de quantités importantes de produits, deux inconvénients principaux : d'une part, le prix de revient élevé des corps purs obtenus, d'autre part, les difficultés techniques et la lenteur du procédé.

Nous avons exposé récemment une méthode ([2]) qui permet de réduire de

(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) Spedding et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2812.

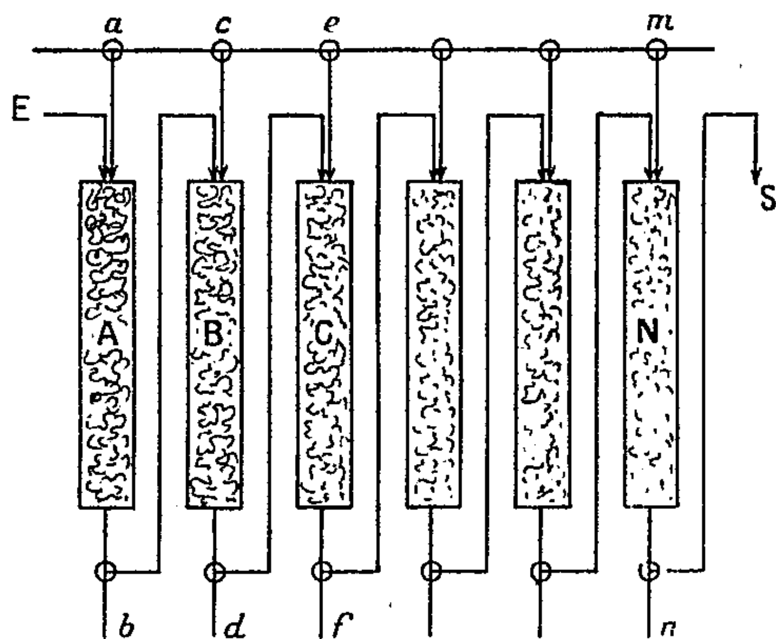
([2]) F. Trombe et J. Loriers, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1567.

façon sensible les frais de traitement par la récupération de la majeure partie de l'acide citrique mis en œuvre à chaque opération de fractionnement.

Dans la présente Note, nous décrivons une technique nouvelle qui réalise une grande simplification des opérations de séparation des terres rares par échange d'ions, en éliminant les difficultés présentées par la mise en circuit, la manipulation répétée et le stockage de volumes considérables de solutions.

Le nouveau procédé est basé sur les observations suivantes :

Dans une colonne de résine échangeuse de cathions, à l'entrée de laquelle on a fixé un mélange de terres rares, le passage de la solution citrique éluante chargée en ions ammonium provoque une cascade de désorptions et de ré-adsorptions des ions terres rares qui subissent, de ce fait, un déplacement lent et continu vers la sortie de la colonne. Comme il existe, d'une terre rare à



l'autre, des petites variations dans la force des liaisons résine-terre rare, et des petites différences de stabilité des complexes citriques, la rapidité de progression le long de la colonne est différente pour chaque élément des terres rares. Avec une colonne suffisamment longue, on devrait donc obtenir, après un certain temps d'élution, des tranches successives de résines contenant les différentes terres séparées et classées à la suite les unes des autres.

En pratique, la séparation n'est pas parfaite, et l'on observe, le plus souvent, un certain « chevauchement » des éléments voisins. Mais, dans des conditions favorables, on arrive cependant à grouper la majeure partie de chaque élément dans une zone différente de la colonne. Il suffit alors de rendre accessibles les différentes tranches de résine, dans chacune desquelles se trouve adsorbée préférentiellement une des terres rares, pour pouvoir l'extraire séparément.

Pour atteindre ce résultat, nous avons substitué à la colonne unique du procédé classique, une suite A, B, C, ..., N de petites colonnes reliées en série et pouvant aussi être soumises à des élutions séparées, grâce à une disposition convenable des robinets à 3 voies *a*, *b*, *c*, *d*, ... (*fig.* 1).

Le fonctionnement de la batterie de colonnes est le suivant :

1° Le mélange initial de terres rares est fixé à l'entrée de la première colonne, la solution contenant les terres rares entrant en E et sortant par *b*.

2° On procède ensuite à l'*étalement* des terres rares sur la résine, par circulation de la solution éluante à travers les colonnes reliées en série suivant le trajet E, A, B, C, ..., N, S.

On arrête en principe l'élution quand la terre rare qui progresse le plus vite a atteint la sortie S de la dernière colonne.

Si le nombre des colonnes est assez grand et si l'élution est menée convenablement, on obtient ainsi une *localisation* poussée des différentes terres rares dans les colonnes successives, certaines colonnes pouvant même ne contenir qu'un seul élément.

3° On substitue alors au trajet E, ..., S, les trajets séparés *ab*, *cd*, *ef*, ..., *mn*, et l'on extrait les terres rares de chaque colonne, en divisant les solutions en fractions successives à chacune des sorties *b*, *d*, *f*, ... On réalise ainsi, sans opérations intermédiaires, une seconde séparation qui, portant sur des produits déjà disposés dans un ordre favorable, aboutit à une excellente purification des terres rares localisées dans les différentes colonnes, et réduit beaucoup l'importance des fractions « de chevauchement » contenant des mélanges. De plus, on peut sans inconvénients utiliser, dans ce cas, des solutions éluantes à pH élevé qui donnent directement des solutions concentrées dans lesquelles on peut immédiatement précipiter les terres rares.

Le procédé a été appliqué avec succès au Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S. à Bellevue, à la séparation des terres cériques. Dans une petite installation-pilote, composée de six colonnes de 50 cm de hauteur et 4 cm de diamètre intérieur, remplies de résine synthétique du type « Permutite », on a traité, par exemple, un mélange de 40 g d'oxydes contenant 30 % de Nd_2O_3, 31,5 % de Pr_6O_{11}, 35 % de La_2O_3 et un peu de samarium et de cérium. On a obtenu, en une seule opération, 8,6 g de Nd_2O_3, 11,5 g de Pr_6O_{11} et 10 g de La_2O_3, tous ces produits titrant au moins 95 % et la pureté atteignant 99,5 % dans de nombreuses fractions.

Une autre installation, comprenant six colonnes de 1,50 m de haut et 11 cm de diamètre, est capable de traiter 1 à 2 kg de terres rares par opération, la durée d'un traitement étant d'une huitaine de jours.

La méthode paraît donc particulièrement convenir à la séparation de grosses quantités de produits. Elle doit être appliquée avec fruit à la séparation des terres yttriques, en particulier en vue de la préparation d'oxyde d'yttrium pur et de l'obtention de concentrés contenant les éléments les plus rares, qui seront ensuite facilement isolés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Décomposition thermique du carbonate de thallium monovalent.* Note (*) de M. **Mortéza Rassa**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons étudié la décomposition thermique du carbonate de thallium, CO_3Tl_2, en partant du vide et en mesurant les pressions successives de gaz carbonique obtenues entre 300 et 400°. Par refroidissement, opéré très lentement et par paliers, la recombinaison de CO_2 et de Tl_2O n'est que partielle.

Les sels de thallium monovalents présentent certaines analogies avec les sels alcalins. Dans le cas des carbonates les propriétés communes sont peu nombreuses. CO_3Tl_2 est soluble dans l'eau et peut donner un carbonate acide CO_3HTl mais il fond à une température peu élevée 273° et se décompose ensuite à partir de 300°.



$$CO_3Tl_2 \rightleftharpoons CO_2 + Tl_2O.$$

Du point de vue de la loi des phases, le système est divariant car l'oxyde Tl_2O fond vers 300° et est miscible en toutes proportions dans le carbonate fondu.

Cette décomposition thermique a été étudiée en 1930 par Czentnershver [1]. Cet auteur s'est attaché surtout à fixer le seuil de la décomposition pour des mélanges en proportions variables de carbonate et d'oxyde.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de reprendre cette étude d'un autre point de vue et de la compléter.

La description de l'appareil construit à cet effet sera donnée ailleurs. Cet appareil permet de chauffer le sel dans le vide à des températures fixes et d'enregistrer photographiquement les pressions de gaz carbonique successivement obtenues

L'argent et l'or sont les seuls métaux usuels qui soient sans action sur le carbonate thalleux fondu. La silice, et même la porcelaine, sont attaquées. Nous avons donc utilisé un creuset d'argent assez profond pour éviter le grimpage du sel en fusion.

Pour une température donnée et un appareil de volume constant le poids de carbonate décomposé (ou de Tl_2O formé) pour atteindre à l'équilibre devrait être constant; par conséquent la proportion Tl_2O/CO_3Tl_2 varie avec la quantité de carbonate mise en jeu et il convient de partir toujours d'un même poids si l'on veut avoir des expériences comparables. Pour diverses raisons soixante et une expériences ont dû être réalisées. Leurs résultats peuvent se résumer ainsi :

Lorsque l'on chauffe lentement et progressivement dans le vide du carbonate de thallium CO_3Tl_2 préalablement et soigneusement débarrassé des gaz occlus

---

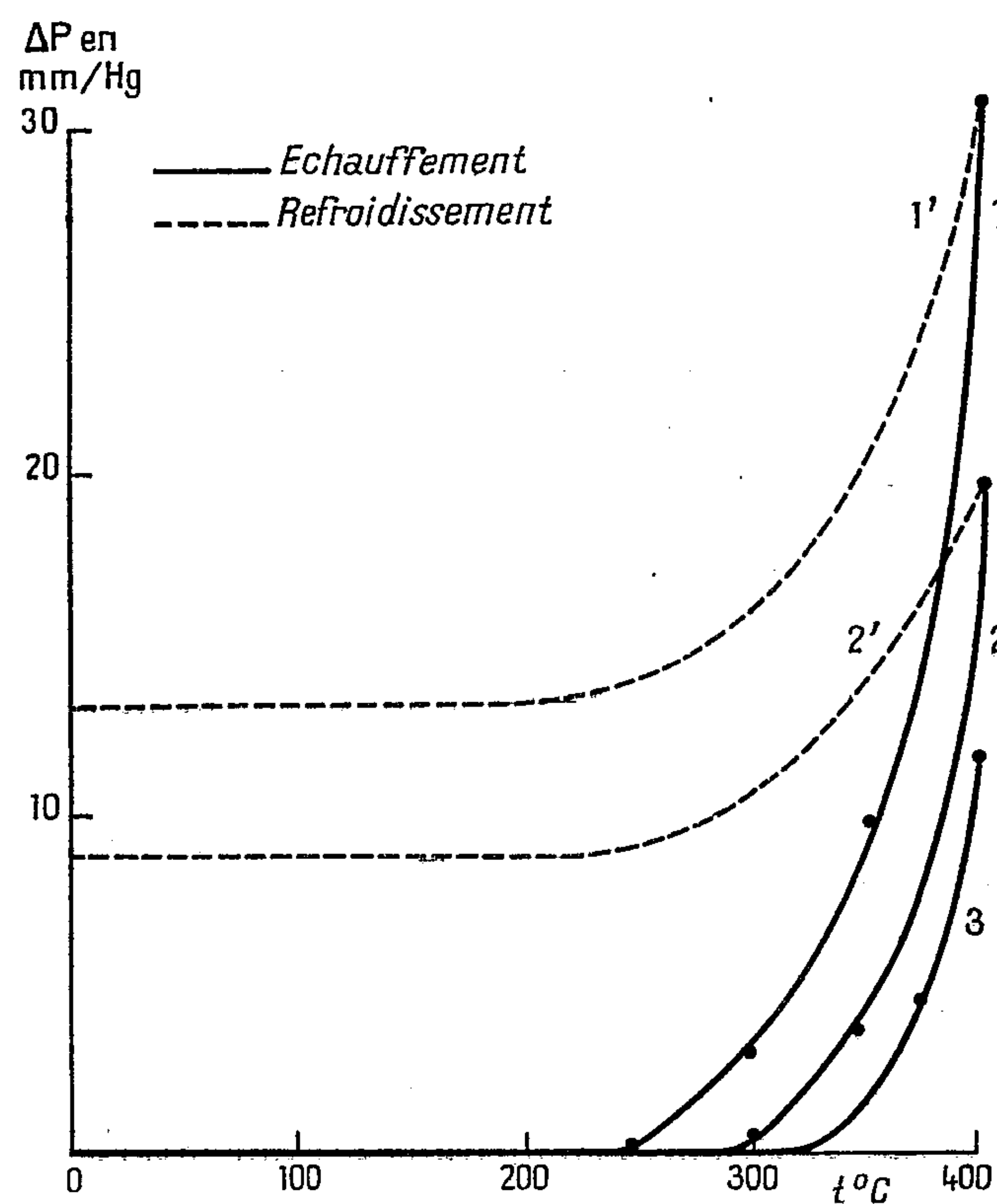
(*) Séance du 20 avril 1953.

(1) *J. Chim. Phys.*, **27**, 1930, p. 9-28.

on constate un commencement de décomposition entre 230 et 240° c'est-à-dire avant la température de fusion 273°, mais le dégagement gazeux n'est sensible qu'à la jauge et le refroidissement ne provoque pour ainsi dire aucune recombinaison. Ce n'est qu'au-dessus de la température de fusion, au-dessous de 300°, que le phénomène est observable au manomètre à mercure.

t(°C)	250	300	350	400
Valeurs de l'augmentation de pression Δp(mm/Hg)	0,38	3,2	10,2	30,7

Lorsqu'on laisse refroidir lentement, par exemple par paliers successifs d'une heure, distants de 10°, la pression baisse d'abord rapidement, mais en restant toujours supérieure à celle obtenue à la montée et au-dessous de 300° l'absorption de l'anhydride carbonique n'est presque plus perceptible par lecture du manomètre.



Si après avoir fait le vide dans l'appareil on recommence à chauffer dans les mêmes conditions que la première fois le produit restant qui est un mélange de carbonate et d'oxyde thalleux, on obtient des pressions inférieures à celles que l'on pouvait prévoir. La réabsorption au refroidissement est incomplète; et après retour au vide une troisième série d'expériences réalisées sur un

produit dans lequel le rapport Tl_2O/CO_3Tl_2 a encore augmenté donne des pressions inférieures, pour chaque température, à celle de la deuxième série d'expériences.

Les courbes de la figure montrent clairement l'évolution du phénomène.

Ces résultats sont difficilement comparables à ceux obtenus par Czentnersher. Nous ne pensons pas que la proportion Tl_2O/CO_3Tl_2 soit le seul facteur à considérer.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Énergie d'activation et facteur d'entropie dans l'hydrolyse des phtalides substitués; comparaison avec les esters benzoïques.* Note (*) de MM. **Jean Vène**, **Jean Tirouflet** et **Claude Pinel**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cinétique de l'hydrolyse alcaline de différents phtalides substitués en 5 et 6 a été étudiée dans l'alcool à 75,4 %, dans le but de préciser l'influence du substituant sur les facteurs E et PZ de l'équation d'Arrhénius. Le facteur PZ est peu influencé par le substituant. La variation de E est comparable à celle observée dans l'hydrolyse des esters benzoïques correspondants.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons envisagé les variations de E et PZ dans l'hydrolyse alcaline des phtalides substitués. La concentration employée, limitée par la faible teneur en alcool (20 %), ne nous avait pas permis d'obtenir une précision suffisante pour séparer nettement l'effet des différents substituants. Les mesures ont été reprises à une concentration de M/110 en lactone et en soude dans l'alcool à 75,4 % en poids. La précision a été augmentée en outre par une amélioration de la technique expérimentale : emploi de fioles en U pour les réactions très rapides, étude de la constante de dissociation des acides-alcools correspondants ([2]) permettant un meilleur choix de l'indicateur (bleu de thymol), utilisation d'une lumière standard pour l'appréciation visuelle du virage, accroissement de l'intervalle de température utilisé. Le phtalide, le chloro-5 et le bromo-5 phtalide ont été étudiés à cinq températures (0, 15, 25, 35 et 45°). Il en résulte dix déterminations expérimentales pour E, l'écart maximum (ΔE) sur la valeur moyenne est de 90 calories pour le phtalide. Le tableau indique les principaux résultats (E en calories, k et PZ en mol.gr/l.sec^{-1}).

La teneur élevée en alcool du milieu réactionnel oblige à formuler certaines réserves sur la signification exacte de la constante obtenue dans ces conditions ([3]).

(*) Séance du 20 avril 1953.

([1]) J. Vène, J. Tirouflet et R. Carrié, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2074.

([2]) J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1426.

([3]) Caudri, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 48, 1929, p. 422.

	$10^3 k_{25°}$	E	Log_{10}PZ
Phtalide	36,3	16.990 ± 90	11,02 ± 0,07
Amino-5 phtalide	0,433	20.380 ± 100	11,58 ± 0,09
Méthoxy-5 phtalide	5,83	18.050 ± 220	10,99 ± 0,14
Chloro-5 phtalide	167	16.360 ± 190	11,22 ± 0,23
Bromo-5 phtalide	190	16.460 ± 290	11,34 ± 0,22
Amino-6 phlalide	11,8	17.370 ± 220	10,82 ± 0,15
Chloro-6 phtalide	262	15.980 ± 190	11,13 ± 0,14
Bromo-6 phtalide	270	15.830 ± 200	11,04 ± 0,15

Cependant, les mesures, ayant été faites toutes à la même concentration et dans le même solvant, sont comparables entre elles. Ces résultats présentent de plus l'avantage de pouvoir être rapprochés directement de ceux obtenus pour l'hydrolyse des esters benzoïques substitués dans des conditions semblables ([4]), ([5]). Les valeurs de k sont beaucoup plus grandes pour les phtalides que pour les esters; c'est surtout le facteur PZ qui est responsable de cet accroissement. Pour les esters PZ restait constant en méta et para; pour les phlalides on note de légères variations, mais elles ne sont guère supérieures aux erreurs expérimentales. Dans les deux cas l'effet du substituant sur l'énergie d'activation est sensiblement le même ainsi que le montre le tableau suivant donnant $(E_X—E_H)=\Delta E_X$ (E_X étant l'énergie d'activation pour le substituant X).

Position.	Para (5).				Méta (6).
Substituant.	NH_2.	OCH_3.	Cl.	Br.	Cl.
Esters benzoïques	+2 300	+950	—900	—900	— 1 300
Phtalides	+3 390	+1 060	—630	—530	— 1 010

Il semble cependant qu'il existe un accroissement systématique de l'effet mésomère (+ M) du substituant pour les phtalides, accroissement qu'on peut expliquer en considérant la stabilisation de la forme limite par suite de la présence du cycle lactonique.

Nous avons vérifié par ailleurs la validité de l'équation de Hammett ([6]) à chacune des cinq températures utilisées.

L'emploi de l'alcool à 75,4 % nous a permis en outre de comparer, à la température de 35°, les dérivés aminés, acétaminés et les dérivés benzaminés ([7]) que nous n'avions pu étudier jusqu'à présent par suite de leur faible solubilité dans l'eau. Les valeurs correspondantes de $10^3 k_{35°}$, exprimées en mol-g/l s^{-1} sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Position	4.	5.	6.	7.
Dérivé aminé	27,8	1,33	30,5	2,81
Dérivé acétaminé	124,5	32	131	258
Dérivé benzaminé	–	50,3	150	245

([4]) INGOLD et NATHAN, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 224.
([5]) EVANS, GORDON et WATSON, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1430.
([6]) *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 96.
([7]) J. TIROUFLET, *Thèse Sciences*, Paris, 1952.

La comparaison avec le phtalide ($10^3 k_{35°} = 92,5$) indique que l'effet mésomère (+ M) du groupe amino en 5 est considérablement atténué par la substitution d'un groupe acyle; cette atténuation est encore plus marquée pour le benzoyle que pour l'acétyle; corrélativement l'effet inductif (— I) est accru en méta et ortho. Ce résultat est conforme aux propriétés attendues pour les deux groupes acyles considérés.

Les résultats obtenus pour les dérivés aminés et halogénés en 4 et 7 feront l'objet d'une prochaine Note.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la semi-hydrogénation de la liaison acétylénique*. Note de M. **René Romanet**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude soignée par des techniques diverses [spectrographie Raman (1), spectrographie infrarouge (2), diagramme de congélation (3), distillation analytique (4)] des produits obtenus dans la semi-hydrogénation catalytique des corps à liaison acétylénique montre que, à côté du dérivé *cis* formé en quantité prépondérante, on obtient toujours du dérivé *trans*. Comme, de plus, il se forme toujours un peu de dérivé saturé la purification du composé *cis* est difficile (4), (5) et, sans doute, de nombreux corps *cis* éthyléniques obtenus par semi-hydrogénation et décrits comme purs ne le sont pas.

Deux mécanismes de principe ont été mis en avant pour l'hydrogénation catalytique. Le premier, suggéré par G. Vavon (6) et M. Bourguel (7), développé par A. et L. Farkas (8), suppose que les deux atomes d'une même molécule d'hydrogène sont ajoutés *simultanément* sur la liaison multiple d'où formation du dérivé *cis*. Le deuxième mécanisme, développé par J. Horiuti et H. Polanyi (9) et confirmé par G. Twig (10) pour l'hydrogénation de l'éthylène, suppose que deux atomes d'hydrogène sont fixés *successivement* par la molécule éthylénique chimisorbée; la chimisorption de la molécule se faisant avec attache en deux sites du catalyseur, la structure du dérivé hydrogéné serait automatiquement fixée (*cis* addition).

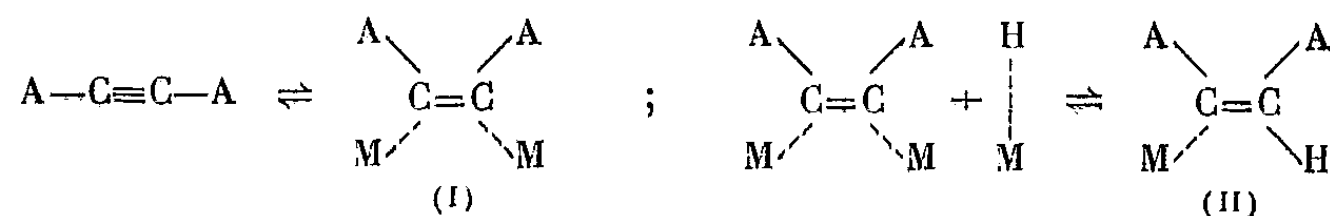
---

(1) G. Smets, *Acad. roy. Belg.*, Classe Sci., **21**, 1947, p. 3.
(2) F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 877.
(3) A. L. Henne et K. W. Greenlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1943, p. 2020.
(4) R. Romanet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1044.
(5) D. E. Annes et R. E. Bowman, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 677.
(6) *Bull. Soc. Chim. France*, IV, **41**, 1927, p. 1253.
(7) *Bull. Soc. Chim. France*, IV, **51**, 1932, p. 253.
(8) A. Farkas et L. Farkas, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1937, p. 837; *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 22; *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1939, p. 906.
(9) J. Horiuti et M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 1934, p. 1164; R. Greenhalgh et M. Polanyi, *Ibid.*, **35**, 1939, p. 520.
(10) G. Twig, *Discussions of the Faraday Society*, n° **8**, 1950, p. 152.

Farkas explique la formation du dérivé *trans* dans la semi-hydrogénation par une conversion ultérieure du dérivé primaire *cis* sous l'action du catalyseur : certains des ions formés par perte momentanée d'un proton subiraient la *cis* → *trans* conversion. On a plutôt tendance à admettre aujourd'hui que la perte d'un proton se fait avec rétention de structure. Greenhalgh et Polanyi expliquent la *cis* → *trans* conversion des composés éthyléniques par un échange d'hydrogène sur la molécule chimisorbée ce qui donne le dérivé *trans* après désorption.

Or j'ai montré ([11]) que le dérivé *trans* n'est pas dû à une isomérisation ultérieure du dérivé *cis* considéré comme produit primaire unique de semi-hydrogénation, mais qu'il se forme au cours même de celle-ci, ce qui revient à dire que la règle de *cis* addition de l'hydrogène n'est pas rigoureuse. Ce résultat apporte une contribution à la connaissance du mécanisme de l'hydrogénation catalytique des liaisons multiples C—C, lequel reste encore obscur. On peut interpréter les résultats de la semi-hydrogénation comme suit :

1° Le composé acétylénique est chimisorbé avec fixation en deux sites, centres actifs, pour le corps considéré, du réseau cristallin superficiel du catalyseur, présentant un écartement tel que le complexe I soit formé avec des tensions faibles ;



2° réaction avec un atome d'hydrogène chimisorbé sur un centre voisin, centre actif pour l'hydrogène, pour donner le complexe intermédiaire (II) de « demi-hydrogénation » ;

3° normalement une nouvelle demi-hydrogénation sur le complexe (II) donnera le dérivé *cis*-éthylénique.

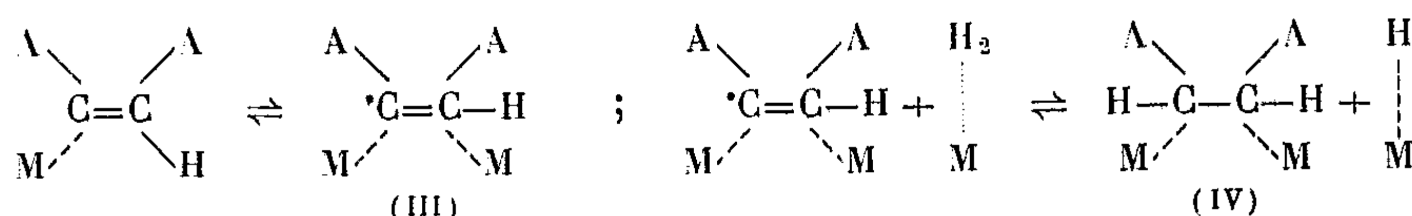
Il me paraît logique d'admettre que dans le complexe (II) la barrière de potentiel séparant les formes *cis* et *trans* est abaissée, la liaison avec le catalyseur diminuant la densité des électrons π par suite d'une certaine résonance entre ces derniers et les électrons « métalliques » du catalyseur [électrons entrant dans la « resonating-valence-bond » théorie de L. Pauling ([12])]. Par suite la probabilité de rotation autour de la double liaison est augmentée et les molécules complexes II qui passeront ainsi à la structure *trans* donneront ultérieurement le dérivé *trans* éthylénique.

Il est raisonnable de penser que la probabilité de *cis* → *trans* conversion du complexe (II) dépend non seulement du composé acétylénique soumis à

([11]) R. Romanet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1176.
([12]) *Proc. Roy. Soc.*, A, **196**, 1949, p. 343.

l'hydrogénation, de la température, mais encore du catalyseur : nature, activité et réseau cristallin superficiel.

L'hydrogénation préférentielle du composé acétylénique étant attribuée à sa plus forte adsorption, laquelle est à rattacher à son caractère de plus grande insaturation, on peut expliquer la formation de composé saturé avant la transformation de la totalité du composé acétylénique en composé éthylénique par l'existence sur le catalyseur de centres actifs pour celui-ci mais peu ou non actifs pour celui-là. La chimisorption du dérivé éthylénique peut se produire, soit après formation et désorption de ce dernier, soit par une marche différente de la réaction à partir du composé (II); celui-ci, du fait de son insaturation, pourrait contracter une deuxième liaison avec le catalyseur en un site inactif pour le composé acétylénique et former le radical (III) qui, par action sur un atome d'hydrogène chimisorbé ou sur une molécule d'hydrogène de la couche de Van der Waals, donnerait le composé (IV), c'est-à-dire le composé éthylénique chimisorbé; d'où le composé saturé après hydrogénation.



Théoriquement le radical III pourrait donner des produits de polymérisation; en fait il s'en forme très peu, sans doute pour des raisons d'empêchement stérique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse quantitative des xylènes isomères par leurs spectres d'absorption ultraviolets de vapeurs.* Note de M. **Alain Berton**, présentée par M. Paul Lebeau.

Une des méthodes physiques les plus indiquées pour effectuer cette analyse consiste à utiliser les spectres d'absorption infrarouges entre 7 et 10 μ ou entre 12 et 14 μ [1]. Malheureusement, tous les laboratoires ne possèdent pas les spectromètres correspondants.

Nous avons donc fait appel aux spectres ultraviolets de vapeurs, les spectres en solution, à l'inverse de ces derniers, quoiqu'ils conduisent également à une méthode d'analyse plus laborieuse [2], ne présentant pas des bandes étroites d'absorption aussi distinctes pour les différents isomères.

(1) P. Lambert et J. Lecomte, *Ann. Phys.*, 18, 1932, p. 329; *Publ. Sc. Techn. Minist. Air*, n° 34, Paris, 1939; W. I. Kaye et M. V. Otis, *Ann. Chem.*, n° 20, 1948, p. 1006.

(2) R. T. Vaughn et A. E. Stearn, *Ann. Chem.*, 21, 1949, p. 1361; N. D. Coggeshall, *Ann. Chem.*, 22, 1950, p. 380.

Nous ne décrirons pas ici les détails techniques de la méthode qui a été publiée d'autre part ([3]). Indiquons seulement qu'un volume déterminé de l'échantillon est vaporisé dans une cloche et que l'atmosphère, ainsi chargée de vapeurs, est transvasée dans un tube fermé par des lames à faces parallèles en quartz à travers lesquelles passe le faisceau ultraviolet d'une lampe à décharge électrique dans l'hydrogène.

Les quantités de vapeurs étant relativement faibles, on augmente la sensibilité de la méthode en allongeant le tube. Nous utilisons un tube de 5 m de long. Pour éviter l'encombrement d'un tel tube, on peut employer une cuve plus courte à réflexions multiples.

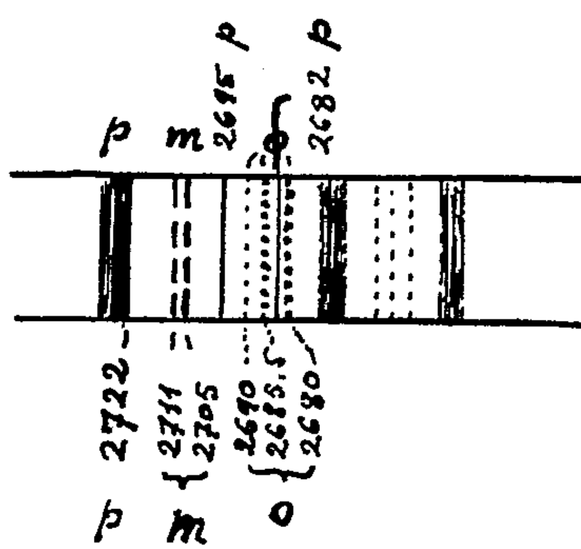


Fig. 1.

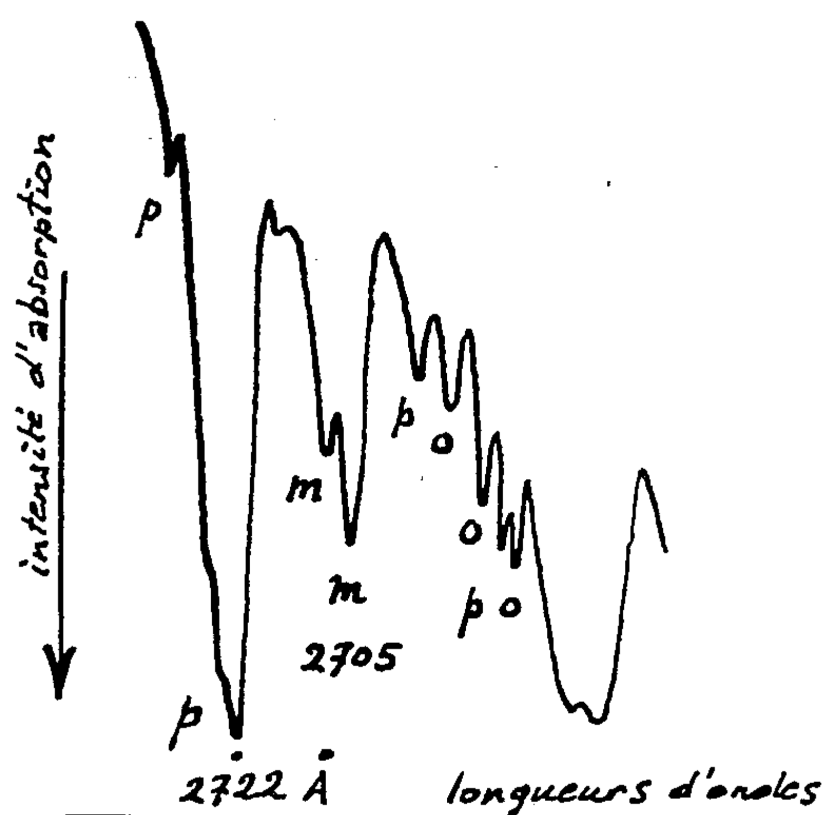


Fig. 2.

L'allure générale des spectres du paraxylène (É 138,3°) et du métaxylène (É 139°) est assez voisine : bandes étroites groupées en paquets alors que l'isomère ortho (É 144°) présente une seule série de bandes très étroites régulièrement espacées. Leur étude a été faite dernièrement par C. O. Cooper et H. Sponer ([4]).

Les bandes que nous avons utilisées pour les dosages sont les suivantes (*fig.* 1) :

paraxylène : 2 722 Å, très forte;

métaxylène : 2 705 Å, forte;

ortho-xylène : 2 685,5 Å, moyenne.

Ce sont celles qui sont les plus intenses et qui sont bien séparées les unes des autres.

([3]) A. Berton, *Ann. Chim.*, **19**, 1944, p. 394; *Peintures Pigm. Vernis*, 1952, p. 704.

([4]) C. O. Cooper et H. Sponer, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1248; C. O. Cooper et M. L. N. Sastri, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 607.

On peut ainsi déceler, dans nos conditions opératoires, un minimum de 0,1 % de para, un minimum de 1 % de méta et un minimum de 5 % d'ortho.

La méthode de dosage employée consiste à comparer, à l'aide d'un microphotomètre, l'intensité de la bande considérée à celle des mêmes bandes des spectres de vapeurs de xylènes de compositions connues, les différents spectres étant naturellement obtenus dans les mêmes conditions et sur la même plaque photographique.

La précision des résultats est en moyenne de $\pm$ 10 %; elle peut être améliorée en utilisant un spectrophotomètre électronique.

La méthode d'analyse quantitative des xylènes que nous avons mise au point se caractérise, en conclusion, par sa spécificité absolue et par une grande sensibilité pour les isomères para et méta.

MINÉRALOGIE. — *Les matières organiques d'endogangue des phosphates de chaux nord-africains.* Note (*) de M. **Léon D. Visse**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Les matières organiques des phosphates de chaux nord-africains sont principalement concentrées dans les pseudoolithes et plus rarement dans les coprolithes (endogangue). L'exogangue, lorsqu'elle est calcaroargileuse, en contient également, mais en très faibles proportions.

Ces matières organiques déterminent les faibles réactions exothermiques qu'enregistrent, entre 300 et 500°, les courbes d'analyse thermique différentielle des phosphates bruts; elles modifient aussi, entre 250 et 500°, les courbes thermogravimétriques.

L'analyse élémentaire des produits organiques extraits des phosphates algéro-tunisiens permet de conclure :

1° Les teneurs en C et H oscillent entre 52 et 62 % (C) et 5,5 et 7 % (H).

2° Les produits sont fortement oxydés (O : 7,5 à 9,5 %).

3° Les teneurs en soufre sont élevées (18 à 22 %), bien que très légèrement augmentées par la présence de pyrite colloïdale et de soufre libre dont l'élimination avant toute analyse, n'est pas toujours complète (Metlaoui). Ces fortes teneurs en soufre autorisent la comparaison de ces matières organiques avec celles des calcaires bitumineux et non avec celles des schistes bitumineux.

4° Les teneurs en azote varient entre 1,5 et 2,5 %.

La confrontation des données stratigraphiques et géographiques avec les résultats analytiques démontre que :

(*) Séance du 20 avril 1953.

1° dans un même gisement (Dj. Onng) (¹), les valeurs du rapport C/H des matières organiques incluses dans les éléments phosphatés ne présentent pas de variations importantes, quel que soit le caractère morphologique prédominant des matériaux phosphatés : pseudoolithes (couche A), ou coprolithes (couche B). De même, les teneurs en azote et en soufre restent sensiblement constantes;

2° la composition chimique élémentaire des produits organiques varie peu pour des phosphates appartenant à un même bassin sédimentaire et à un même faisceau (faisceau D du bassin de Gafsa) (²);

3° la nature minéralogique de l'exogangue paraît influer sur cette composition élémentaire, puisque deux minerais très différents, comme ceux de la couche A du Djebel Onng (à exogangue calcaro-montmorillonitique) et la couche II de Metlaoui (à exogangue quartzo-montmorillonitique) présentent des teneurs en C, H, O, N et S légèrement différentes, dont l'explication peut être recherchée dans l'action des eaux oxygénées d'anciens courants (²).

L'analyse physicochimique des matières organiques conduit aux résultats suivants :

Elles sont partiellement solubles dans certains solvants organiques : mélange alcool-benzène et pyridine, par exemple.

Les complexes solubles sont caractérisés par :

a. des teneurs élevées en soufre (12 à 14 %);

b. des valeurs du rapport C/H relativement constantes, comprises entre 9 et 10.

La composition élémentaire des fractions insolubles varie, par contre, dans de larges limites : C : 25 à 65 %; O : 4 à 10 %; S : 10 à 20 %.

1° Les essais de fractionnement par les solvants organiques laissent donc apparaître un « fond organique » plus ou moins « évolué », qui présente parfois, par la valeur de son rapport C/H, une grande analogie avec les tourbes (couche A du Djebel Onng).

2° Leur pyrogénation, en l'absence de quantités notables de soufre minéral (pyrite et gypse), fournit une certaine quantité de composés thiophéniques, accompagnés de divers hydrocarbures, liquides et gazeux. En effet, après un dégagement d'eau (200° C) et de gaz (300°), il distille (entre 350 et 500°), à pression ordinaire et en un temps très court, une huile jaunâtre dosant 5,5 à 8 % de S.

3° L'existence de matières humiques, déjà signalées par P. Boischot et V. Vincent (³), sont souvent abondantes (7 à 8 % Dj. Onng et 8 à 10 %

(¹) L. Visse, *Étude du gisement de phosphate du Djebel Onng*, Paris, 1952.

(²) L. Visse, *Genèse des dépôts phosphatés du Bassin de Gafsa*, Pub. 19ᵉ Congrès International de Géologie, Alger. 1952.

(³) *Annales d'Agriculture*, 1939.

à Metlaoui). Elles ont été mises en évidence dans la plupart des phosphates d'Algérie, de Tunisie et du Maroc. Elles rendent compte, partiellement, des fonctions acides des matières organiques et rapprochent celles-ci des tourbes et des lignites.

Interprétations. — 1° Indépendamment d'une source organique animale, riche en corps gras, les matières organiques des phosphates nord-africains proviennent, pour une part, d'algues uni- et pluricellulaires : présence de matières humiques et de vestiges cellulosiques et d'iode.

Les noyaux sulfurés, générateurs, par dépolymérisation, des composés thiophéniques, ont pu prendre naissance par action de l'hydrogène sulfuré (dessulfarase microbienne) sur le noyau oxygéné privé d'azote (désaminase) des porphyrines, suivant l'opinion récente de M. Picon, qui pourrait attester ainsi la présence des dérivés de décomposition de la chlorophylle.

2° La présence simultanée de complexes organiques plus ou moins évolués s'explique par le fait que le noyau thiophénique donne facilement des corps antiseptiques, interdisant toute fermentation à des pH neutres (milieu d'accumulation), ce qui a favorisé la fossilisation exceptionnelle des vestiges organiques inclus dans les éléments phosphatés.

3° Les éléments phosphatés, pseudoolithes ou coprolithes, des phosphates algéro-tunisiens se seraient formés dans une mer peu profonde, dans un milieu de pH supérieur à 7 (valeurs favorables à la fixation de soufre).

Le fait que le milieu de genèse des phosphates nord-africains au cours de son histoire ait été propice aux phénomènes habituels d'humification mérite d'être souligné.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la croissance des cristallites dans les sols d'hydroxyde de nickel.* Note de Mme **Jacqueline Longuet-Escard** et M. **Jacques Mering**, transmise par M. Charles Mauguin.

Les suspensions stables de cristallites très fines de $Ni(OH)_2$ subissent une évolution lente, se traduisant par la croissance de ces cristallites (1), (2), pour l'étude de laquelle nous avons appliqué la méthode quantitative décrite dans deux Notes récentes (3). A cet effet, nous avons effectué des photométries précises des intensités des rayons X diffusés ; pour chaque stade de vieillissement, nous avons photométré les diagrammes donnés par la suspension liquide, ainsi que par la phase solide retirée de la suspension, et exposée dans des

(1) J. Longuet-Escard et O. Bagno, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1205.

(2) O. Bagno, J. Longuet-Escard et A. Mathieu-Sicaud, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1350.

(3) J. Mering et J. Longuet-Escard, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1501 et 1577.

humidités relatives variant entre 0 et 80 %. Notre technique expérimentale comporte l'emploi d'un faisceau monochromatique ($K\alpha$ du cuivre), et d'une chambre à focalisation, évacuée d'air; l'erreur géométrique et l'erreur chromatique sont négligeables. Les intensités mesurées ont été transcrites dans l'espace réciproque, en s'appuyant sur le fait que, dans les structures stratifiées, l'intensité est concentrée autour des rangées (hkZ) du réseau réciproque. De ces intensités, nous avons déduit les fonctions $G'_{hk}(Z)$ [3], en utilisant les facteurs de structures calculés pour la maille hexagonale normale de $Ni(OH)_2$, corrigés pour la dispersion d'après les données de Wyckoff [4].

Nous avons constaté que la fonction $G'_{hk}(Z)$ est la même pour toutes les rangées autres que (ooZ); c'est une fonction continue et périodique, de période $1/c$, avec $c = 4{,}60$ kX. Sa forme diffuse s'affine à mesure que le vieillissement se poursuit; mais pour chaque stade de vieillissement, cette forme est indépendante de l'état d'hydratation de l'échantillon. Par contre, la fonction $G'_{00}(Z)$ n'est identique à $G'_{hk}(Z)$ que pour la substance dispersée dans l'eau. Elle est toujours différente de $G'_{hk}(Z)$ pour les substances en poudre, et sa forme dépend de l'humidité relative du milieu; elle ne révèle pas de périodicité dans le domaine explorable. La fonction d'interférence peut donc être représentée comme une somme de deux fonctions : une fonction $G_1(\vec{s})$, triplement périodique dans tout l'espace réciproque, et une fonction $G_2(\vec{s})$, concentrée autour de la rangée (ooZ), et dont la variation avec Z est donnée par la différence $G'_{00}(Z) - G'_{hk}(Z)$.

Cet ensemble est caractéristique des édifices formés par l'empilement de petits domaines ordonnés, séparés par des défauts; chaque défaut est défini par un vecteur translation, dont la composante parallèle au plan (001) est quelconque, la composante perpendiculaire pouvant prendre une ou plusieurs valeurs discrètes; cette dernière composante étant fonction de l'humidité relative, on peut conclure que l'intervalle entre deux domaines ordonnés adjacents emprisonne réversiblement des molécules d'eau. Les domaines ordonnés sont constitués par les cristallites préexistant dans la suspension; ceci résulte de l'identité de $G'_{00}(Z)$ et $G'_{hk}(Z)$ dans les suspensions liquides. Les empilements sont analogues à ceux des graphites [5], avec la différence que dans les $Ni(OH)_2$ vieillis à froid la répartition des défauts n'est pas désordonnée.

La figure 1 donne les contenus des fonctions delta composant la fonction $g_1(ooz)$, transformée de Fourier de $G_1(\vec{s})$ dans la direction de l'axe c; les résultats se rapportent à trois stades de vieillissement à froid, et à un vieillis-

---

[4] *Phys. Rev.*, **35**, 1930, p. 215 et 583.
[5] R. E. FRANKLIN, *Acta Cryst.*, **4**, 1951, p. 253.

sement accéléré, produit par l'ébullition de la suspension. Les points relatifs à la suspension bouillie, sont très voisins des points calculés en admettant une répartition désordonnée des défauts, dans des empilements de 13 couches de

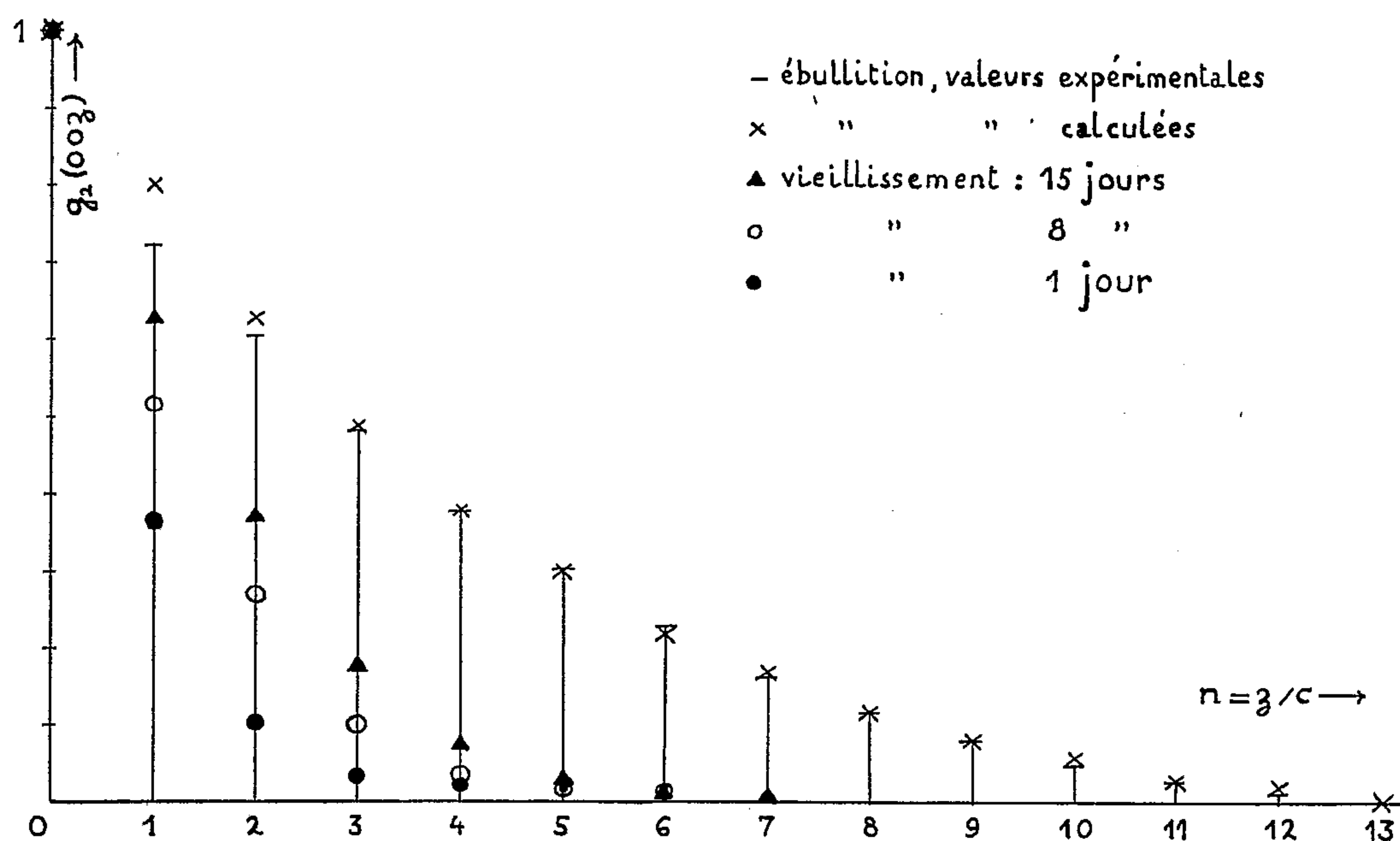


Fig. 1.

$Ni(OH)_2$ (probabilité de défaut $p = 0,14$). A partir des données de la figure 1, nous avons calculé la répartition pondérale des épaisseurs des cristallites dans les suspensions vieillies à froid (*fig.* 2). On voit que ces suspensions sont

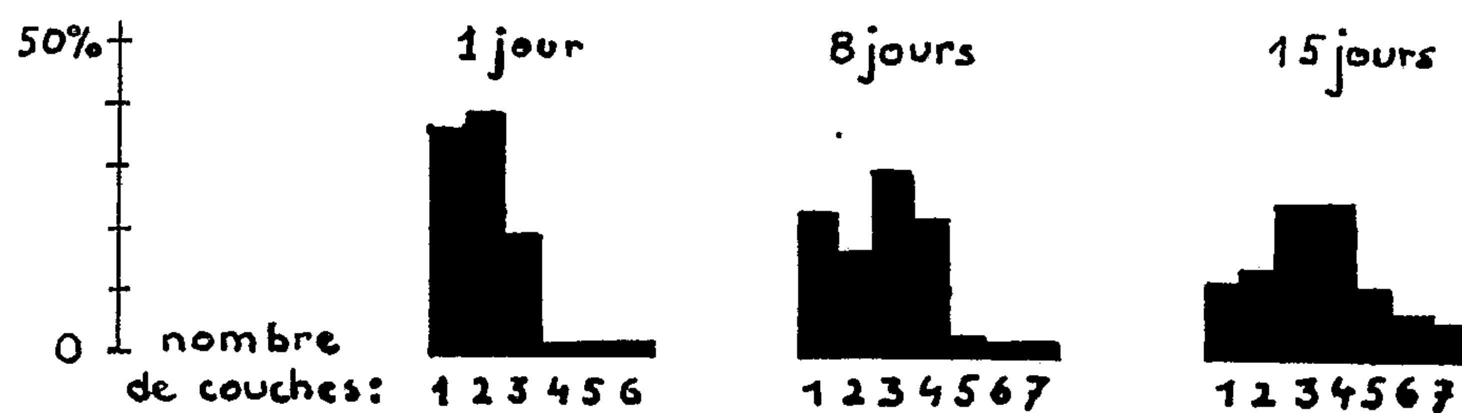


Fig. 2.

composées essentiellement de particules comprenant une, deux, trois et quatre couches élémentaires de $Ni(OH)_2$. La variation de cette répartition avec le temps est en accord avec l'hypothèse d'une croissance par fusionnement; les particules les plus fines, donc les plus mobiles, fusionnent plus rapidement que les autres.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de surfaces taraudées d'un type spécial dans le Jurassique de l'Est du Bassin de Paris.* Note de M. **Pierre-L. Maubeuge**, transmise par M. Pierre Pruvost.

1. Il existe dans le Jurassique de l'Est du Bassin de Paris un certain nombre de niveaux constitués par des lits à nodules phosphatés remaniés, des surfaces taraudées par les lithophages et encroûtées d'huîtres, qui se suivent sur des *distances considérables*. L'extension de ces surfaces taraudées montre qu'elles sont imputables à des mouvements épirogéniques. Elles sont, en effet, souvent accompagnées de lacunes stratigraphiques plus ou moins importantes que l'analyse chronologique détaillée possible dans le Jurassique met en évidence.

Ces mouvements, reconnus par H. Stille et niés presque simultanément par E. Argand [1], seraient évidents si l'on voyait une discordance angulaire entre les séries en contact. Or le propre de ces surfaces est précisément de nous apparaître comme pénéhorizontales; par là elles constituent de précieux repères pour les études structurales. Il est clair que la discordance angulaire doit avoir été plus marquée sur les rivages, mais ceux-ci ont disparu par érosion récente. Plus ou moins loin des côtes, mais toujours dans le domaine littoral, les surfaces d'émersion apparaissent horizontales.

On doit noter d'ailleurs, que ces surfaces sont presques toutes, sinon toutes, des indices de *transgressions*. Si elles ont été précédées de régressions, les indices des séries régressives ont été détruits par le nouveau cycle sédimentaire.

2. Certaines de ces surfaces ont des extensions moindres. Ainsi, à côté des indices de mouvements épirogéniques constants dans la région envisagée, au contact du Bajocien-Bathonien, par exemple, quels que soient les faciès en contact, ou à la base du Bajocien supérieur, on constate l'existence de discontinuités d'allures différentes.

Dans la partie inférieure de ce même Bajocien supérieur, on remarque, par exemple, des surfaces taraudées, d'aspect identique aux précédentes, et même couvertes, elles aussi, de formations conglomératiques. Mais leur caractère est d'avoir une faible extension géographique. Parfois on observe leur brusque disparition latérale; aucune anomalie stratigraphique ne leur correspond et aucune discordance angulaire ne marque leurs limites. On peut dès lors penser qu'il s'agit de surfaces d'*érosion sous-marine* ou d'*interruption du dépôt*, en relation, par exemple, avec de faibles pulsations épirogéniques locales.

---

[1] E. Argand, *La tectonique de l'Asie*, *XIIIe Congr. Géol. Int.*, p. 171-372; H. Stille, *Grundfragen der vergleichenden Tektonik*, 1924.

3. J'ai découvert, les années dernières, des surfaces taraudées, uniquement dans le Jurassique supérieur d'ailleurs, d'un type différent, qui n'ont pas été encore signalées dans l'Est du Bassin de Paris.

Les nombreuses carrières de Lérouville, Euville, celles de la partie occidentale du célèbre vallon de Creüe (Meuse), montrent le calcaire blanc à entroques recouvert, tantôt par des formations coralligènes, tantôt par des calcaires lithographiques crayeux (faciès des « Calcaires de Creüe »), et même par un nouvel horizon à entroques.

Or, en certains points du moins, le toit du calcaire à entroques se termine par une surface taraudée par les lithophages, couverte d'huîtres plates et parfois de traînées conglomératiques peu développées. Ces surfaces, au lieu d'être horizontales, affectent des inclinaisons ayant jusqu'à 15 cm de pente au mètre. Leur orientation est variable. Le fait le plus surprenant est de les voir, dans des cas favorables, disparaître soudain et buter contre des formations récifales ou des calcaires lithographiques, sans qu'il soit possible d'y retrouver leur trace. Le massif du calcaire à entroques affecte donc des formes lenticulaires et se trouve tronqué obliquement en hauteur, pouvant doubler de puissance selon les endroits.

On peut donc attribuer ces surfaces d'érosion obliques, soit à la manifestation de la zone littorale contre les récifs argoviens (6 à 10-12 m d'amplitude du mouvement selon les endroits), soit à des ravinements sous-marins localisés analogues à ceux invoqués pour les cuvettes de la craie phosphatée de Picardie ([2]). La première explication maintient plausible l'origine littorale de ces surfaces taraudées, vis-à-vis des partisans de l'érosion sous-marine généralisée ([3]).

Du point de vue de la géologie appliquée, s'il s'agissait du contact de deux séries de perméabilités plus différentes, le calcaire à entroques étant une roche magasin pour des liquides, l'intérêt pratique en serait plus accusé. Mais, du point de vue de la géologie structurale, il apparaît bien que de telles surfaces taraudées sont négligeables; elles n'ont aucune valeur pour l'établissement des courbes de niveaux d'un étage suivi sur de longues distances. Cela provient précisément du fait qu'elles ne sont pas en relation avec des mouvements épirogéniques.

4. Un autre type de surfaces taraudées est intermédiaire entre les exemples précédents. Dans le Synclinal de l'Orne, les horizons coralligènes du Bajocien moyen sont terminés par une surface taraudée portant les Calcaires sableux à *Teloceras coronatum*. Souvent, on voit des récifs coralliens saillir plus haut que la surface taraudée; celle-ci s'incurve,

---

([2]) J. Gosselet, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 29, p. 65; 30, p. 208.

([3]) J. B. Skrodzki, *Soc. Linn. Normandie*, 1881; A. Bigot, *Mém. Soc. Biogéographie*, 7, 1940, p. 31-39.

formant de vastes cuvettes peu accusées, pour disparaître contre les récifs non taraudés. Subsidence et épirogénie sont ici évidentes, bien que légères.

Il est encore difficile de préciser lesquelles, parmi ces surfaces d'« omission » ([4]), sont des indices d'émersion; toutefois l'océanographie contemporaine ne montrant pas de nombreuses surfaces sous-marines érodées se poursuivant sur d'immenses étendues, on peut légitimement penser que ces dernières au moins, dans les séries géologiques jurassiques, sont des indices d'émersions.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence d'une faille de direction W-E sur la rive gauche de l'Adour, entre la Chambre d'Amour et Bayonne (Basses-Pyrénées).* Note de M. **Henry Agalède**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La 2e édition de la feuille géologique de Bayonne au 1/80 000 représente la terminaison S-W des sables dunaires des Landes comme normale et transgressive sur une série détritique complexe ([1]) recouvrant le Nummulitique classique de Biarritz.

Sans entrer dans l'analyse stratigraphique détaillée de la couverture détritique ([2]) masquant, hors des falaises maritimes, la série nummulitique, lorsque l'on examine du haut de la falaise de grès stampiens dominant, au Sud de la piscine de La Chambre d'Amour, le domaine sableux de Chiberta au Nord, l'arrêt brutal de ceux-ci suggère l'existence d'une faille W-E, qui amènerait, au contact, les sables des Landes constituant sa lèvre Nord et des dépôts graveleux formant sa lèvre Sud. Or on suit parfaitement ce contact vers l'Est.

Si, de la piscine de La Chambre d'Amour, on se dirige à travers les propriétés privées du ravin du Moulin de Marbot, on constate que les sables dunaires consolidés et rubéfiés de la rive droite du ravin, butent brutalement contre les graviers de la rive gauche, recouvrant les grès et marnes stampiennes, sans qu'il soit possible de les retrouver sous les sables dunaires de la rive droite. Sur le plateau maraîcher de Labourdie, on observe, dans une ancienne gravière située immédiatement au Nord d'un château d'eau, le passage brutal de ces graviers aux sables dunaires, et cela, aussi bien sur le plateau lui-même que dans les chemins creux des environs. Le contact par faille de ces deux formations est d'autant plus

---

([4]) *Voir* aussi P. Comte, *Ann. Soc. Géol. Nord*, 66, 1946, p. 210-213.

([1]) Cette édition considère l'ensemble de cette série détritique comme étant des graviers supérieurs du Miocène (M4-3). Or celle-ci présente, verticalement et horizontalement, des faciès très variés, englobant des matériaux détritiques paraissant s'être déposés du Miocène supérieur au Quaternaire ancien.

([2]) Cette étude sera donnée ultérieurement.

probable, qu'à la limite Nord de la gravière et au contact des sables dunaires, apparaît une source ascendante permanente de débit moyen et constant. Dans l'ancienne gravière elle-même des mares d'eau permanentes, alimentées par cette source qui s'écoule vers le Moulin de Marbot, suggèrent le substratum imperméable des marnes stampiennes.

Si, quittant le plateau de Labourdie, on descend vers le Refuge Notre-Dame, ce même contact brusque des sables et des graviers se voit nettement, en face des jardins de cet établissement, dans les caniveaux de la route de La Barre. Là, les « graviers supérieurs du Miocène » sont affectés d'un léger crochet de faille, que souligne encore une zone aquifère au flanc de la colline.

Plus à l'Est, et dans la plaine agricole constituant la propriété des Sœurs du Refuge, le passage de l'accident est moins net, mais reste pourtant visible en automne, lors des labours, grâce à la différence de teintes que présentent les sols, suivant qu'ils sont établis, sur les sables dunaires de la lèvre Nord de l'accident, ou sur les graviers de la lèvre Sud. En outre, sur le passage de cette limite entre sols différents, se trouve une importante source ascendante, abondante et permanente, captée par la communauté religieuse pour son alimentation. Immédiatement au Sud de cette source s'observent, dans un chemin creux longeant la propriété des Sœurs, des graviers polygéniques très différents, comme éléments et ciment, de ceux déjà considérés. Ces graviers paraissent reposer sur des marnes à *Operculina ammonæa* du Stampien inférieur dont un affleurement très fossilifère se trouve dans le lit d'un petit ruisseau (3), à 200 m au Sud.

En suivant toujours vers l'Est le contact des sables et des graviers, on remarque, dans la région de Dubrocq, à l'altitude d'environ 25 m et dans le bas-côté d'un chemin se rendant à Mary, une autre source ascendante (4), captée pour l'irrigation de cultures vivrières. Il s'agit encore là d'une source permanente, de débit régulier, apparaissant au contact même des sables et des graviers; ces derniers formant sur la lèvre Sud une petite falaise, contre laquelle sont plaqués des sables éoliens provenant des dunes de la lèvre Nord.

Au Nord-Est de cette dernière source, toujours sur le passage de la faille, se rencontre, à l'altitude de 10 m, une autre source ascendante et permanente, dont les eaux alimentent le ruisseau de Maharin. En ce point et immédiatement au Sud, à l'altitude de 30 m, d'anciennes gravières formant falaise permettent d'observer deux couches de graviers polygéniques, séparés par un horizon de sables dunaires. Ces graviers sont identiques à

(3) Cf. *Feuille de Bayonne au* 1/20 000e, no 4 ($x = 140{,}220$; $y = 288{,}060$).

(4) *Ibid.* ($x = 140{,}440$; $y = 288{,}440$).

ceux décrits par Passemard comme plio-quaternaires dans cette région ([5]).

La faille considérée se poursuit dans l'axe de la vallée du ruisseau de Maharin où s'observent, toujours sur la lèvre Sud, les falaises de graviers polygéniques plio-quaternaires, plus ou moins détruites par l'exploitation, tandis que la lèvre Nord est formée de dunes sableuses, s'arrêtant au pied des falaises graveleuses. A l'ancien moulin de Hasquette, les dunes de la lèvre Nord et les graviers de la lèvre Sud se resserrent en un « verrou » étranglant la vallée. A la base de ce « verrou » et sous les Établissements Bréguet, une source ascendante balise en ce point le passage de la faille. Cette dernière se continue, plus difficile à suivre, jusqu'à l'Adour, en bordure du quartier de Larmagnan; on peut admettre que, dans ce secteur, la lèvre Sud est formée par des marnes à *Operculina ammonæa* du Stampien inférieur, dont l'imperméabilité provoque, en bordure de l'Adour, la zone marécageuse du confluent des ruisseaux de Maharin et Beyris, tandis que la lèvre Nord est constituée par les dunes sur lesquelles sont bâties les maisons de Larmagnan.

Conclusions. — Entre la mer et Bayonne, l'examen détaillé des conditions stratigraphiques et hydrogéologiques de la région, permet d'avancer que :

1° *Le contact entre les sables dunaires terminant la région landaise et les formations nummulitiques, néogènes ou quaternaires avec lesquelles commence le Pays basque est dû à une faille verticale, à compartiment Nord affaissé*;

2° *Les sédiments les plus récents affectés par cet accident étant des graviers plio-quaternaires, ceci prouverait qu'il a rejoué le rôle du Quaternaire ancien.*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action d'un mélange d'acides aminés et de vitamines sur la prolifération des cultures de tissus de Crown-Gall de Scorsonère ; comparaison avec l'action du lait de Coco.* Note de M[lle] **Denise Paris** et M. **Louis Duhamet**, présentée par M. Roger Heim.

Un mélange d'acides aminés et de vitamines décelés dans le lait de Coco exerce sur la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère une action stimulante comparable à celle que produit le lait de Coco lui-même.

Le lait de Coco stimule la prolifération des tissus végétaux, en particulier des tissus tumoraux ([1]) qui sont insensibles aux auxines ou ne réagissent que faiblement à leur présence. Le principe actif n'étant pas encore connu, nous nous sommes proposé de rechercher si les acides aminés et les vitamines entrant dans la composition du lait de Coco ne seraient pas, en partie, les facteurs de

(5) *Les stations paléolithiques du Pays basque et leurs relations avec les terrasses d'alluvions* (*Thèses Sc. Univ. Strasbourg*, Bodiou, Bayonne 1924).

(1) L. Duhamet, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 770. ; *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1781.

son activité. Nous avons cultivé des tissus de Crown-Gall de Scorsonère sur des milieux constitués par la solution de Knop diluée de moitié, additionnée de 0,04 % de ClK ([2]), d'oligo-éléments, de 5 % de glucose, de 1 % de gélose et dans certains cas de vitamines, d'acides aminés ou d'un mélange de ces corps.

Les milieux employés furent les suivants :

1° Milieu témoin dépourvu de substance de croissance.

2° Milieu contenant les vitamines du lait de Coco ([3]) à des concentrations de l'ordre de celles qu'on obtiendrait par l'addition de 10 % de lait de Coco : acide nicotinique, $6,4.10^{-8}$; acide pantothénique, $5,2.10^{-6}$; biotine, 2.10^{-9} ; riboflavine, 10^{-9} ; acide folique, 3.10^{-10} ; vitamine B_1, 5.10^{-9} ; pyridoxine, 10^{-9} ([4]).

3° Milieu renfermant les acides aminés du lait de Coco ([5]) à des doses telles que la concentration totale des composés organiques azotés soit de 0,3 °/₀₀, ce qui correspond à celle des milieux à 10 % de lait de Coco ([6]) : acide glutamique *dl*, $1,4.10^{-4}$; arginine *l*, $7,2.10^{-5}$; leucine *l*, $1,8.10^{-5}$; lysine *l*, $2,1.10^{-5}$; acide aspartique *l*, $2,1.10^{-5}$; tyrosine *l*, $1,8.10^{-5}$; alanine *dl*, 3.10^{-5} ; histidine *l*, $1,2.10^{-5}$; phénylalanine *l*, $0,8.10^{-5}$; sérine *dl*, $0,9.10^{-5}$ cystéine, $1,2.10^{-5}$. Concentration totale en acides aminés *l* : 273 mg/l ([7]).

4° Milieu renfermant les vitamines du milieu 2 et les acides aminés du milieu 3.

L'ensemencement fut réalisé à l'aide de fragments cubiques suivant une technique précisée par l'un de nous ([8]); les réactions des tissus variant en fonction du poids initial, des explantats de deux tailles différentes furent utilisés (125 et 30 mg en moyenne). Le graphique indique les accroissements obtenus au bout de 48 jours en présence des différents types de milieux : les acides aminés exercent une action relativement faible; l'adjonction des vitamines, par elles-mêmes dépourvues d'action significative, augmente considérablement l'effet stimulant des acides aminés, la réaction obtenue présente alors une intensité analogue à celle que produit habituellement le lait de Coco à la dose de 10 % dans le milieu.

([2]) Cette addition est recommandée par R. HELLER, *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 947-948.

([3]) J. M. VANDENBELT, *Nature*, **156**, 1945, p. 174.

([4]) Vandenbelt signale ces deux dernières vitamines à l'état de traces non dosables par les méthodes colorimétriques.

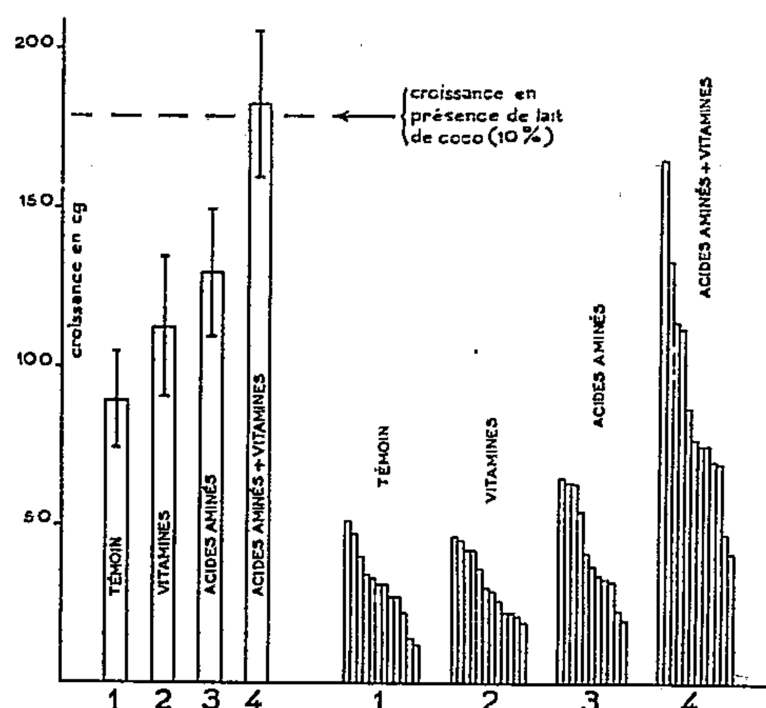
([5]) E. S. PRADERA, E. FERNANDEZ et O. CALDERIN, *Amer. J. Diseases of Children*, **64**, 1942, p. 977.

([6]) La teneur du lait de Coco en protéines varie d'après divers auteurs entre 0,3 et 0,5 %. Un dosage effectué par Ph. Daste sur le lait extrait de noix provenant d'Abidjan et utilisé dans nos essais indiquait 0,32 %.

([7]) L'hydrolyse des protéines naturelles ne donnant que des aminoacides l, nous avons doublé les doses des acides aminés *dl*.

([8]) L. DUHAMET, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 24 janvier 1953.

Il n'est cependant pas sûr que notre mélange soit aussi actif que les substances contenues dans le lait de Coco, car celui-ci contient aussi, comme le révèlent les fractionnements par chromatographie (9), des substances inhibitrices qui peuvent masquer en partie les effets des principes excitants. Nos résultats



Action des acides aminés et des vitamines décelés dans le lait de coco sur la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère.

Le graphique placé à gauche indique la moyenne des accroissements (en poids frais) obtenus au bout de 48 jours de culture à partir de 12 explantats d'un poids initial moyen de 125 mg et ensemencés sur les milieux 1, 2, 3 et 4. Les segments représentent les limites de variabilité des accroissements calculées par le t de Student-Fisher et évaluées pour la quasi-certitude 95 %. Un trait en tirets permet de comparer l'action d'un milieu renfermant 10 % de lait de coco (stimulation moyenne 100 %).

Le diagramme placé à droite figure les accroissements individuels de 12 fragments de 30 mg ensemencés sur les mêmes milieux. La variabilité est grande, mais l'intensité des réactions est plus marquée.

doivent être rapprochés de ceux de Shantz et Steward (10) qui ont séparé du lait de Coco trois substances de constitution encore inconnue et actives seulement en présence d'un hydrolysat de caséine. Ce dernier jouerait, peut-être, un rôle analogue à celui des acides aminés et les substances inconnues isolées par ces auteurs se conduiraient comme les vitamines du lait de Coco. Ainsi, l'association des acides aminés et des vitamines décelés dans le lait de Coco reproduit avec toute son ampleur la remarquable action de ce produit complexe sur la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère.

---

(9) Travaux inédits de Ch. Mentzer et L. Duhamet.

(10) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6133.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Parnassiacées. Développement de l'embryon chez le* Parnassia palustris *L.* Note de M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Parnassia palustris* se développe suivant des lois qui peuvent être très exactement déterminées; elles sont analogues à celles qui ont été décrites au sujet du *Claytonia perfoliata* Donn. et notablement différentes de celles que l'on observe chez les Droséracées et les Saxifragacées, familles dans lesquelles on range ordinairement le genre *Parnassia*.

Les *Parnassia* ont été tour à tour rapprochés des Renonculacées, des Cistacées, des Violacées, des Hypéricacées et même des Gentianacées. On les a également considérés comme une tribu des Droséracées. Actuellement, on les range le plus souvent parmi les Saxifragacées. Lula Pace [1], s'appuyant sur les caractères de l'ovule, du sac, et quelque peu sur ceux de l'albumen et de l'embryon dont elle observe quelques très rares stades, affirme que les *Parnassia* se rapprochent plus étroitement des Droséracées que des Saxifragacées. Van Tieghem (1906), très sagement, en fait une famille spéciale. Pour étudier les vrais rapports de ces plantes, dont la position systématique se trouve si controversée, il m'a paru nécessaire de bien déterminer les règles qui président au développement de l'embryon chez la principale des espèces du genre, le *P. palustris* L.

La bipartition simultanée des deux éléments *ca* et *cb* du proembryon bicellulaire engendre une tétrade en T de la catégorie A_2 (*fig.* 1 et 2). Il s'édifie ensuite un proembryon octocellulaire (*fig.* 4) puis un proembryon à 16 cellules (*fig.* 8), analogues à ceux qui s'observent dans le type embryonomique du *Polygonum Persicaria*. Aux dépens du blastomère *ca* se forment les quadrants *q* (*fig.* 3 à 5), puis les octants *l* et *l'* (*fig.* 6 à 8). Des parois verticales cruciales partagent l'élément intermédiaire *m* de la tétrade (*fig.* 5 et 6). Il se constitue ensuite des cloisons d'abord verticales (*fig.* 7, 9), puis horizontales; ces dernières apparaissent souvent en premier lieu dans les régions adjacentes à l'axe (*fig.* 11, 15). Dans le blastomère inférieur *ci* un cloisonnement horizontal engendre les cellules *n* et *n'* (*fig.* 3 et 4). La première, *n*, donne un massif cellulaire régulièrement édifié par des processus analogues à ceux qui viennent d'être décrits pour l'étage *m*, toutefois le cloisonnement horizontal débute dans les régions externes (*fig.* 8 à 19). Le second élément, *n'*, fournit deux étages superposés *o* et *p* (*fig.* 7 à 9).

L'octant supérieur *l* produit le point végétatif de la tige et la majeure partie des cotylédons, d'une manière plus précise les méristèmes cotylédonaires proprement dits, ainsi que l'indiquent les figures 18, 20, 22, 23 et 24. Seule une portion, basale externe, du cotylédon provient de l'octant inférieur *l'* (*fig.* 24 en l'_1). Cette partie constitue une zone de croissance qui repousse vers le haut la pointe méristématique du cotylédon issue de l'octant supérieur *l*. Cette particularité semble assez fréquente : elle a été déjà signalée chez certaines Renonculacées [2]. L'hypocotyle a triple origine : il est formé à la fois par

(1) *Bot. Gazette*, 54, 1912, p. 306.
(2) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 59, 1912, p. 23 et 26.

la portion de l' qui n'intervient pas dans l'édification du cotylédon (*fig.* 24, en l'_2) et par les étages *m* et *n*. Dans l'étage *n* les éléments inférieurs voisins de l'axe représentent les initiales de l'écorce de la racine (*fig.* 22); les éléments périphériques peuvent contribuer à la formation des portions latérales de la coiffe. Ce tissu est presque entièrement fourni par l'étage *o* (*fig.* 14 à 22), tandis que l'étage *p* donne un très court suspenseur (*fig.* 8 à 21).

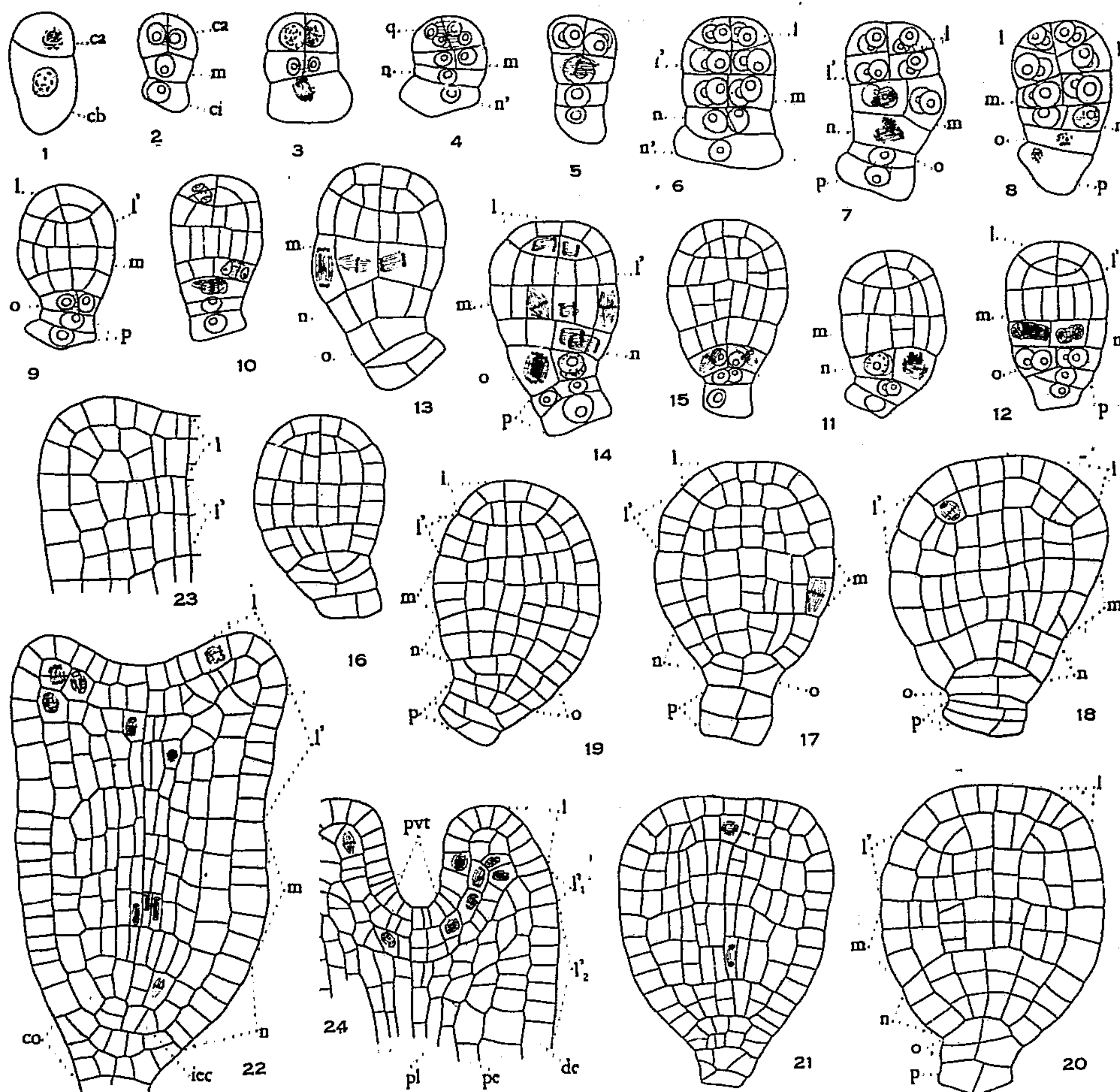


Fig. 1 à 24. — *Parnassia palustris* L. — Développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m*, cellule moyenne de la tétrade; *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *q*, quadrants; *l* et *l'*, octants supérieurs et inférieurs; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *co*, coiffe; *pvt*, point végétatif de la tige *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome. G : 300.

Ainsi le *Parnassia palustris* appartient à la première période du système périodique, en outre, dans cette période, au premier groupe embryogénique et au mégarchétype III; il prend place à côté du *Polygonum*, de l'*Oxybaphus*, du *Claytonia perfoliata* ([3]), et présente un type de développement très voisin de

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, **168**, 1919, p. 791; **206**, 1938, p. 1830; **221**, 1945,

celui de cette dernière espèce. La construction des octants, chez le *Claytonia*, n'avait pas permis de suivre leurs destinées respectives. Le *Parnassia*, chez lequel la région cotylée *sensu lato* provient presque entièrement de *l*, se rapproche beaucoup à ce point de vue de l'archétype du *Polygonum Persicaria*.

Les renseignements fournis par l'embryologie font apparaître, d'autre part, des différences très importantes entre les *Parnassia*, les *Drosera* et les Saxifragacées herbacées. Dans l'état des recherches embryogéniques, les *Parnassia* présentent certaines affinités avec des types de plantes actuellement rangées parmi les Polygonales, Chénopodiales, Caryophyllales. Ils n'en offrent aucune avec les Droséracées ou les Saxifragacées.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude des substances insaponifiables des huiles de graines de Crucifères* (II). Note (*) de M. **Émile André**, Mlles **Marie Carbouères** et **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Note (1), nous avons indiqué que si l'on applique, pour déterminer la quantité de substances insaponifiables contenues dans une huile ou une graisse, la méthode adoptée par la « Commission Internationale pour l'Étude des Matières Grasses » on constate : 1° qu'en employant comme liquide d'épuisement de la solution hydroalcoolique de savons de HOK l'éther de pétrole léger ou l'éther ordinaire (éther sulfurique), le résultat obtenu est différent. L'éther ordinaire extrait plus complètement les substances à doser que l'éther de pétrole. Ajoutons que si l'on observe rigoureusement la technique indiquée, on obtient avec ce dernier solvant des résultats assez constants. Nous avons reconnu toutefois que l'on ne parvient pas à extraire, par ce moyen, toutes les matières insaponifiables. Une partie d'entre elles est retenue opiniâtrement par la solution savonneuse. Pour le démontrer, il suffit de précipiter les savons de potassium en les transformant en savons de baryum et d'épuiser ces derniers par lixiviation à l'acétone après les avoir lavés et séchés.

En appliquant cette méthode, on constate que l'on peut récupérer une nouvelle quantité d'insaponifiables. Désignons par A les substances extractibles par l'éther de pétrole, par B les substances non extractibles par l'éther de pétrole mais que l'on peut extraire par l'éther ordinaire et par C les substances qui résistent à l'action de l'un et l'autre de ces dissol-

---

p. 209 ; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **66**, 1919, p. 168 ; *Embryogénie et Classification*, 3e fasc., Paris, 1948, p. 24.

(*) Séance du 20 avril 1953.

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 665.

vants. Dans le cas d'une huile de colza de la variété dite « Lembke Alsace » nous avons constaté que dans la somme A+B+C, la fraction C représente environ 40 % du total.

Il convenait de vérifier que nous ne nous trouvions pas en présence d'un cas particulier. Dans ce but, nous avons appliqué la même série d'essais à d'autres huiles. Nous avons tenu à étudier d'abord quelques huiles de graines de crucifères : navette d'hiver, moutarde blanche, moutarde noire d'Alsace, chou cavalier, sanve; d'autre part, nous avons examiné, à titre de comparaison, diverses huiles choisies parmi celles que nous avions à notre disposition : huiles de maïs, de lin, d'olive, de soja et de palme. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant. Insistons sur le fait que les substances qui figurent sous la lettre B (2e colonne) représentent les insaponifiables que l'épuisement par l'éther de pétrole a laissés dans la solution hydroalcoolique de savons mais qui ont pu être extraites ensuite par l'éther ordinaire.

SUBSTANCES INSAPONIFIABLES POUR 100.

Huiles de	Épuisement de la solution hydroalcoolique de savons de HOK par		Substances retenues par la solution hydroalcoolique de savons de HOK, extraites des savons de $(HO)_2Ba$ par	Total des substances insaponifiables
	Éther de pétrole A.	Éther ordinaire B.	Acétone C.	(A + B + C).
Huiles de graines de crucifères.				
Navette d'hiver	0,55	0,52	0,57	1,65
Moutarde blanche	0,76	0,50	0,76	2,0
Moutarde noire (Alsace)	1,2	0,15	0,55	1,9
Chou cavalier	0,77	0,47	0,60	1,84
Sanve	1,06	0,26	0,56	1,88
Huiles diverses.				
Maïs	2,5	0,9	0,27	3,7
Lin	1,0	0,55	0,36	1,9
Olive	0,62	0,28	0,33	1,2
Soja	0,51	0,30	0,28	1,1
Palme	0,65	0,26	0,10	1,0

La lecture des données numériques ci-dessus suscite un certain nombre de remarques dont nous nous contenterons d'indiquer les plus importantes.

Ce n'est pas sans surprise que nous avons constaté que le dosage (?) fait en employant l'éther de pétrole comme liquide d'extraction peut laisser dans la solution savonneuse jusqu'à la moitié des substances que l'on prétend doser. Tel est le cas par exemple pour l'huile de navette d'hiver;

l'huile de graines de moutarde noire est au contraire celle dont les substances insaponifiables sont le plus complètement extraites par ce dissolvant. Il n'est guère possible actuellement de trouver l'explication de ces particularités.

Mais c'est surtout l'examen des données qui figurent dans la colonne C qui mérite de fixer l'attention. Ces substances, que nous appelons « l'insaponifiable résistant », existent dans toutes les huiles que nous avons examinées; toutefois leur proportion varie considérablement d'une huile à une autre. Dans la somme A+B+C (insaponifiable total) elles représentent seulement 7,3 et 10 % pour l'huile de maïs et l'huile de palme. Au contraire dans l'huile de moutarde blanche et dans l'huile de navette la proportion des insaponifiables C représente 38 et 34 % de cette somme.

Nous tenons à faire remarquer en terminant que toutes les huiles de graines de crucifères examinées contiennent une quantité d'insaponifiable C nettement plus élevée que les huiles qui figurent en bas du tableau sous le nom « d'huiles diverses ».

Pour conclure nous croyons pouvoir dire que l'étude des substances insaponifiables d'un corps gras doit toujours commencer par l'examen approfondi de l'efficacité des moyens mis en œuvre pour les extraire. Faute de cette précaution, on risque de n'entreprendre qu'une étude fragmentaire, limitée aux constituants les plus faciles à obtenir en appliquant des méthodes imparfaites.

PHYSIOLOGIE. — *Théorie de la vibration des cordes vocales.*

Note de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le larynx, pendant la phonation, fonctionne comme un distributeur de débit à période imposée par celle des influx récurrentiels. La durée de l'ouverture glottique, ainsi que son amplitude maximum, croissent avec la pression intrapharyngobuccale et avec l'impédance ramenée par le pavillon susglottique, qui modifient ainsi la fourniture glottique.

1. Des travaux expérimentaux récents ([1]), ([2]) ont montré que, pendant la phonation, la période de la vibration des cordes vocales est imposée par celle des influx rythmiques transmis au larynx par le nerf récurrent. Le larynx ne fonctionne donc pas comme une anche en régime d'auto-oscillation entretenu par le courant d'air, mais comme un robinet dont le débit rythmé à période imposée se transforme en pression acoustique dans les cavités susglottiques.

([1]) R. Husson, *Étude des phénom. physiol. et acoust. fondam. de la voix chantée, Thèse Fac. Sc.*, Paris, 1950.

([2]) P. Laget, *Revue de Laryngologie du Professeur Portmann*, Supplémentum au numéro de février 1953, Bordeaux.

Le distributeur laryngien contient toutefois une réaction élastique sensible aux modifications de pression et de vitesse, dont dépend la fourniture pendant chaque période.

Les théories classiques, comme celles de Wegel ([3]), assimilant le larynx à une anche autoentretenue, sont donc sans rapport avec la réalité. La théorie du larynx ne saurait avoir pour objet la recherche d'une fréquence, puisque cette dernière est imposée, mais de rendre compte de la réaction exercée par le pavillon susglottique, soit sur le comportement vibratoire des cordes vocales pendant la durée d'une période, soit sur la fourniture laryngée.

2. En prenant pour fonctions du temps : 1° l'élongation x d'une corde vocale en son milieu à partir de sa position d'accolement; 2° les variations de pressions acoustiques y, z, η et ζ débitées respectivement par les goulots linguovélaire, susvélaire, buccolabial et nasonarinaire; et en désignant respectivement par Z_2 et Z_3 l'impédance du milieu extérieur prébuccal et celle opposée par le goulot nasonarinaire, le système différentiel définissant la vibration des cordes vocales pendant la phonation dans le cas le plus général (sons nasalisés) est de la forme

$$(1)\qquad M\frac{d^2x}{dt^2} + [A - a(y+z)]\frac{dx}{dt} + [B - b(y+z)]x - [C - c(y+z)]x^2 = 0,$$

$$(2)\qquad D\frac{d^2y}{dt^2} + y + z + \eta - Fx^2 = 0,$$

$$(3)\qquad E\frac{d^2z}{dt^2} + y + z + \zeta - Fx^2 = 0,$$

$$(4)\qquad O\frac{d^2\eta}{dt^2} + Z_2 I\frac{d\eta}{dt} + \eta - Ly = 0,$$

$$(5)\qquad Q\frac{d^2\zeta}{dt^2} + {}_3\,\frac{d\zeta}{dt} + \zeta - Nz = 0.$$

Ce système est valable dans tout l'intervalle de temps (0, T) d'une phase vibratoire d'écartement des cordes vocales; après quoi x est identiquement nul jusqu'à l'instant Θ qui voit survenir la stimulation récurrentielle suivante, amorçant une nouvelle période vibratoire. Dans l'intervalle (T, Θ), les équations (2), (3), (4) et (5) restent valables.

Comme η (onde de pression qui sort de la bouche) et ζ (onde de pression qui sort des narines) sont des fonctions périodiques du temps de période Θ imposée, il en est de même pour y et z, et l'équation (1), qui définit le mouvement d'une corde vocale, est alors une *équation de Mathieu généralisée* à faibles coefficients a, b et c de modulation ([4]).

([3]) *Bell Syst. Techn. J.*, 9, 1930, p. 207.

([4]) Y. Rocard, *Dynamique Générale des Vibrations*, Masson, Paris, 2e édit., 1949, p. 108 et 423.

Dans l'émission des sons non nasalisés, on a : $z \equiv \zeta \equiv 0$, et les équations (3) et (5) disparaissent.

3. Physiquement, les équations (4) et (5) ramènent sur le larynx les impédances de sorties Z_2 et Z_3 (Z_3 étant toujours beaucoup plus grand que Z_2). Ce transfert est maximum au voisinage d'un état de résonance ([4]), et il accroît les termes amortissants et les coefficients de modulation de l'équation (1). Il en résulte une perturbation des pressions intraglottiques, entraînant une modification corrélative de la phase d'écartement des cordes vocales en durée T et en amplitude maximum U.

Cette modification s'étudie analytiquement en formant des valeurs approchées de la *première demi-quasi-période* du mouvement représenté par l'équation (1). Quelle que soit la méthode employée, on trouve que T et U sont des fonctions croissantes de $\sqrt{P}$, où P est la pression moyenne intrapharyngée. De plus, dès l'origine du mouvement, T est de l'ordre de Θ 2, et tend à croître en fonction de P et de toute surpression intrapharyngée.

4. Il résulte de l'analyse ci-dessus que la durée d'ouverture de la glotte, à chaque période, ainsi que l'amplitude maximum atteinte, croissent dans les quatre conditions suivantes :

1° Lorsque croît l'impédance du goulot buccolabial (soit qu'il s'allonge ou qu'il diminue de section), fait vérifié par l'observation laryngostroboscopique directe ([5]) et la tomographie du larynx en phonation ([6]).

2° Lorsque le pavillon susglottique accroche un état de résonance sur un harmonique de la fourniture glottique, fait vérifié par l'observation laryngostroboscopique ([7]).

3° Lorsque l'impédance du milieu extérieur croît devant l'orifice buccal, fait indirectement observé par l'étude des conditions de la phonation dans des salles à réverbérations croissantes ([8]).

4° Lorsque le voile du palais s'abaisse, ce qui ajoute à l'impédance buccolabiale une impédance nasale beaucoup plus élevée, fait vérifié par la tomographie du larynx en phonation ([9]) et par diverses expériences directes ([10]).

([5]) Ouvrage cité à la Note ([1]), p. 19 et 71.

([6]) R. Husson et A. Djian, *Tomographie et Phonation*, *Journ. de Radiol. et d'Électrol.*, **33**, 1952, p. 133.

([7]) Ouvrage cité à la Note ([1]), p. 19.

([8]) R. Husson, *Annales des Télécomm.*, **7**, n° **2**, 1952, p. 61 et 69.

([9]) Ouvrage cité à la Note ([6]), p. 133.

([10]) Ouvrage cité à la Note ([1]), p. 47-48.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les modifications de l'intensité des échanges de l'organisme refroidi.* Note de MM. **Jean Giaja** et **Vojin Popović**, présentée par M. Paul Portier.

Par l'effet cumulatif de l'acclimatation au froid, de l'alimentation protidique et du dinitrophénol on peut quadrupler les échanges du Rat à l'état de poïkilothermie expérimentale, sa température étant maintenue à 15°.

Les échanges du Rat refroidi, par la méthode de confinement, à environ 15°, évalués d'après la consommation d'oxygène, sont très bas par rapport à ceux de l'état normal : la consommation d'oxygène du Rat à jeun, acclimaté aux températures moyennes et refroidi à 15° n'est que de 10-15 % de celle de son métabolisme de base en euthermie. Ce niveau des échanges à l'état de poïkilothermie expérimentale peut être influencé dans de fortes proportions par divers facteurs, la température du sujet étant maintenue, par une température extérieure appropriée, au niveau de 14-15°.

Nous avons montré (1) que l'intensité de la consommation d'oxygène du Rat refroidi dépend du milieu thermique auquel le sujet a été préalablement acclimaté. Le Rat provenant d'un milieu froid (10°), refroidi à 15°, consomme environ 80 % plus d'oxygène que celui provenant d'un milieu chaud (30°), refroidi au même niveau. De même, l'alimentation protidique élève fortement les échanges dans la poïkilothermie expérimentale : augmentation de la consommation d'oxygène de 125 % après ingestion de viande, par rapport à l'état de jeûne (2).

Une très importante élévation de l'intensité des échanges dans la poïkilothermie expérimentale est également obtenue par l'action du dinitrophénol 1-2-4. Cette substance élève très fortement le métabolisme des homéothermes en agissant directement sur les oxydations cellulaires, comme l'ont montré H. Magne, A. Mayer et L. Plantefol (3). Son effet se manifeste, dans le même sens également, dans la poïkilothermie expérimentale. En injectant sous la peau du dinitrophénol à la dose de 2 mg pour 100 g de poids du sujet à des rats refroidis à 14-15°, on constate une augmentation de leur consommation d'oxygène de 50 à 100 %. Cumulant l'effet de trois facteurs, acclimatation au froid, alimentation protidique et dinitrophénol, on obtient une augmentation de plusieurs fois la consommation d'oxygène du Rat dont la température est maintenue à

---

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1210.
(2) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 89.
(3) *Ann. Physiol. et Physicochim. biol.*, 7, 1931, p. 269.

environ 15°. Ainsi, le Rat qui, acclimaté au chaud consomme une fois refroidi à 15°, 120 cm³ d'oxygène par kilogramme-heure, en consomme dans le même état de poïkilothermie de 300 à 445 cm³, lorsqu'il a été préalablement acclimaté au froid, qu'il a ingéré de la viande et qu'une fois refroidi on lui a injecté du dinitrophénol. Dans ce cas, les oxydations ont presque quadruplé d'intensité, sans que le niveau de la température du sujet, réglée par la température extérieure, ait notablement varié.

Ces expériences montrent que l'intensité des échanges dans la poïkilothermie expérimentale est très malléable, plus même que dans l'euthermie. Cette constatation pose la question du retentissement que peuvent avoir ces modifications de l'intensité des échanges sur le fonctionnement de l'organisme refroidi, sur la durée possible de la vie de l'homéotherme refroidi, sur le niveau le plus bas de température compatible avec la vie, sur la physiologie cardiaque et en général sur la physiologie de l'organisme à l'état de poïkilothermie expérimentale.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Un aspect fonctionnel du système spécifique d'innervation des myofibrilles intrafusoriales, révélé chez l'Homme par électromyographie.* Note de M. **Jacques Paillard**, présentée par M. André Mayer.

Dans une précédente Note (¹) relative à l'étude des réflexes tendineux chez l'Homme, nous posions, en présence de la variabilité des réponses observées, le problème du rôle éventuel des influences attribuables à un ajustement de la sensibilité des récepteurs musculaires de tension (fuseaux de Kuhne).

Nous avons, pour aborder ce problème, utilisé la possibilité depuis longtemps signalée par P. Hoffmann (²) d'évoquer chez l'Homme, par stimulation électrique du nerf sciatique au creux poplité, une réponse réflexe assimilable dans ses caractéristiques à la réponse classiquement évoquée par percussion mécanique du tendon d'Achille.

Une adaptation de la méthode d'exploration des réflexes tendineux antérieurement décrite (¹), permet d'intriquer suivant diverses modalités expérimentales, les chocs mécaniques sur le tendon et les stimulations électriques sur le nerf (*fig.* 1). Cette possibilité d'une exclusion expérimentale des récepteurs périphériques réalisée par le réflexe électriquement déclenché (RE) permet, par comparaison avec la réponse évoquée par percussion du tendon (RT), de reconnaître la part des influences spécifiques imputables aux variations de la sensibilité fusoriale.

(¹) J. Paillard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1505.

(²) *Untersuchung über die Eigenreflexe menschlicher Musklen*, 1922, Berlin, Springer, p. 106.

Résultats. — 1° Certaines influences affectent parallèlement RE et RT. Parmi celles-ci, nous avons étudié plus spécialement : *a.* les influences facilitatrices, sur le muscle interrogé, de son innervation volontaire (*fig.* 2 A), de certaines stimulations cutanées, et de diverses autres manifestations, comme par exemple les effets primaires du sursaut au bruit soudain; *b.* les influences inhibitrices d'une contraction du muscle antagoniste, de certaines stimulations cutanées ou des efforts de relaxation active du sujet (*fig.* 2 B).

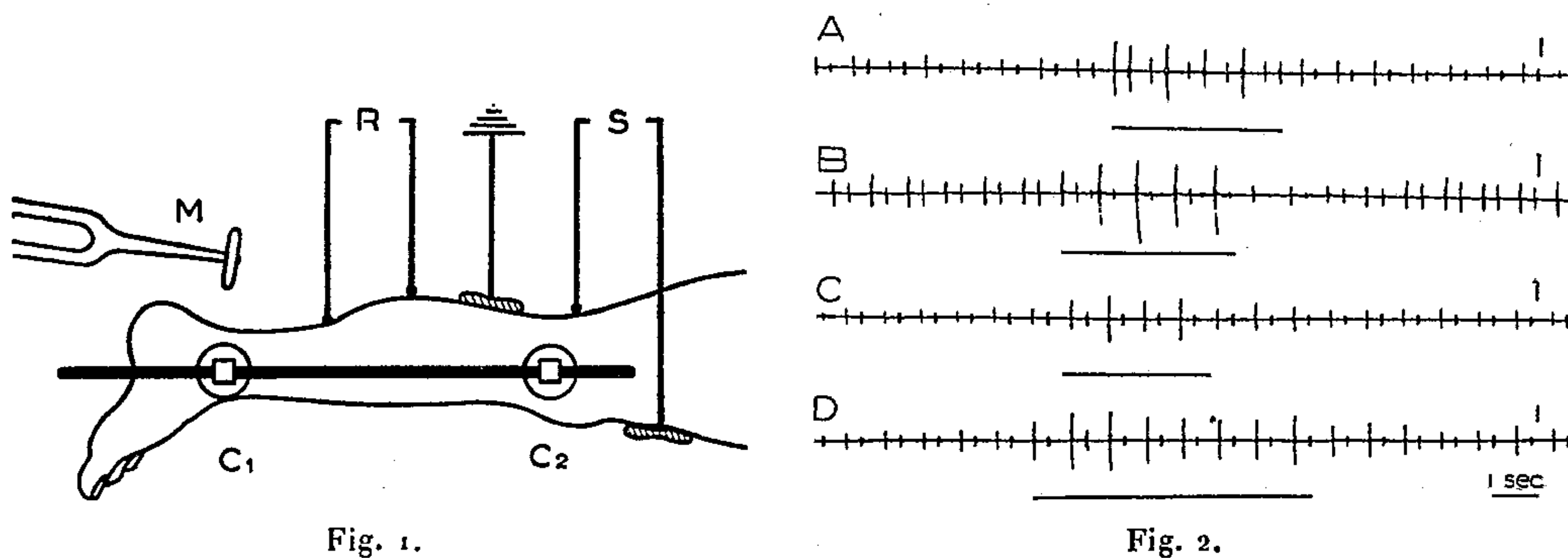


Fig. 1.

Fig. 2.

2° De nombreuses situations expérimentales conduisent, par contre, à une nette dissociation des effets sur RE et RT, ainsi : *a.* la facilitation de RE avec inhibition de RT dans le cas d'un raccourcissement du muscle en contraction isotonique (*fig.* 2 B), et inversement la facilitation de RT avec inhibition de RE dans le cas d'un allongement passif du muscle; mais les effets les plus remarquables à signaler sont ; *b.* ceux qui atteignent spécifiquement RT sans modifier RE. Ce fait déjà mentionné par I. Sommer [3] dans le cas de la manœuvre de Jendrassik (*fig.* 2 C) peut être étendu à l'ensemble des manifestations dont nous avons antérieurement décrit la généralisation à toute la musculature (*fig.* 2 D).

Discussion. — En ce qui concerne les répercussions parallèles sur RE et RT (1° *a* et *b*), il apparaît logique de les attribuer à des influences communes portant directement sur le motoneurone.

Pour l'interprétation des faits relatifs aux répercussions dissociées, on peut penser à l'intervention d'une modification de la sensibilité des fuseaux par variation de leur tension propre. Certains résultats (2° *a*) peuvent vraisemblablement être interprétés en fonction d'une action purement mécanique et exogène sur la tension du fuseau, abaissant le seuil de réponse lors d'un étirement et l'élevant lors d'un raccourcissement. Les autres données (2° *b*) conduisent à admettre, comme l'a récemment

---

[3] *Dtsche Z. Nervenhkde*, **150**, 1940, p. 249.

indiqué P. Hoffmann ([4]) à propos des observations de Sommer, la participation de l'innervation intrinsèque des myofibrilles intrafusoriales par les fibres nerveuses γ ([5]). Le rôle de cette innervation particulière dans la régulation du message proprioceptif commence à être mieux connu ([6]); les modalités de son contrôle central restent à préciser.

Ces observations démontrent ainsi la possibilité chez l'Homme d'une action centrale, aux effets massifs et indifférenciés ([1]), qui atteindrait électivement les motoneurones d'origine du système de fibres γ, sans influencer directement la population des motoneurones activée par les afférences d'origine électrique. Sans vouloir identifier les mécanismes, étant donné la nature indirecte de nos arguments expérimentaux, il paraît intéressant de rapprocher ces constatations de certaines données récentes d'électrophysiologie animale ([7]).

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Importance et signification des arrêts de développement au stade nymphal chez* Thaumetopoea processionea *L.* Note de M. **Émile Biliotti**, présentée par M. Émile Roubaud.

Le cycle évolutif de nombreux Lépidoptères est marqué par des « arrêts de développement » qui se présentent à divers stades et à différentes époques de l'année selon les espèces.

Chez la Processionnaire du Chêne, *Thaumetopoea processionea* L., un arrêt de développement se produit à la fin de l'évolution embryonnaire et avant l'éclosion des chenilles, de septembre à avril, dans la région parisienne; notre attention a été retenue, ces dernières années, par un phénomène de caractère différent qui se présente au stade nymphal, mais sans atteindre la totalité des individus.

En dépouillant, durant l'hiver, des nids de nymphose de l'été précédent, c'est-à-dire après l'éclosion normale des papillons, nous avons constaté la présence d'un nombre variable de nymphes vivantes demeurées non écloses.

Les mêmes faits ont été observés dans nos élevages et dans les « éclosoirs » expérimentaux qui nous permettent de suivre, hors du laboratoire, l'évolution de la faune des nids de nymphose.

Des arrêts inhabituels de développement, au stade nymphal, avaient déjà été observés occasionnellement chez *Thaumetopoea processionea* L. ([1]),

---

([4]) *Dtsche Z. Nervenhkde*, 166, 1951, p. 60.

([5]) L. Leksell, *Acta Physiol. Scand.*, 10 (suppl. 31), 1945, p. 84.

([6]) C. C. Hunt, *J. Physiol.*, 117, 1952, p. 359.

([7]) R. Granit et B. R. Kaada, *Acta Physiol. Scand.*, 27, 1952, p. 130.

([1]) G. Cecconi, *Manuale di entomologia forestale*, Padova, 1924.

Thaumetopoea pityocampa Schiff. et *Thaumetopoea wilkinsoni* Tams. Dans ce dernier cas, Wilkinson ([2]) signale qu'un petit nombre d'individus (7 cas constatés) peuvent rester à l'état de nymphe pendant 17 ou même 29 mois, au lieu de 5 qui est la durée normale. Aucune précision n'avait été donnée sur le cas de la Processionnaire du Chêne.

Nous avons suivi, grâce à des prélèvements de nids faits dans un certain nombre de localités infestées par *Thaumetopoea processionea*, le devenir des nymphes à éclosions retardées.

Les nids récoltés en juillet 1951 ont donné des papillons (d'éclosion normale) du 16 août au 13 septembre de la même année (25 % des papillons étaient éclos au 25 août, 50 % au 29 août et 75 % au 2 septembre). De nouvelles sorties se sont produites l'année suivante, du 20 juin au 24 juillet 1952 (25 % au 5 juillet, 50 % le 7, 75 % le 10). Les émergences normales de papillons issus des chenilles écloses la même année se sont produites du 31 juillet au 13 août 1952 (25 % le 5 août, 50 % le 6 et 75 % le 8).

Dans toutes les localités, nous avons constaté l'existence de chrysalides à éclosions retardées (un seul de nos prélèvements de nids a été négatif à ce sujet), les pourcentages extrêmes étant de 9 et 50 %. Des examens de nids, au cours de l'hiver 1951-1952, nous ont montré des pourcentages comparables, mais généralement supérieurs, de chrysalides non écloses, avec un maximum de 75 %. Les nids de juillet 1951 ont été conservés pour mettre en évidence l'éclosion possible de papillons en 1953. D'autre part, les œufs pondus par les imagos éclos en juillet 1952 ont été recueillis et ont montré une évolution embryonnaire normale; leurs éclosions seront suivies en 1953 dans la nature.

Des chrysalides récoltées dans la nature, avant l'hiver 1951-1952 et placées à 4, 15, 25 et 35°, n'ont pas donné de papillons; par contre, des chrysalides de même provenance placées à une température de —5°, pendant 9 jours ou plus, ont toutes donné des papillons avant l'époque des sorties dans la nature, lorsqu'elles ont été ensuite placées à 15° ou à 25°. Le délai d'éclosion a été de 72 jours à 25° et de 134 jours à 15°.

Jusqu'à une expérimentation plus détaillée, nous considérons le phénomène décrit comme une diapause vraie, touchant une portion variable des individus d'une population, ainsi que cela se produit chez de nombreux *Noctuidæ*.

Nous lui accordons une grande importance écologique dans la régulation des infestations de Processionnaires pour laquelle il peut jouer un rôle comparable à celui attribué par Barnes ([3]) aux arrêts de développement

---

([2]) *Bull. Ent. Res.*, 17, p. 163-183.

([3]) *Ann. Appl. Biol.*, 39, n° 3, p. 370-373.

des larves matures de certaines Cecidomyies. Nous estimons également qu'il joue un rôle important pour le maintien de certaines espèces appartenant à la biocénose dont *Thaumetopoea processionnea* est l'élément de base ([4]). En particulier, pour *Psychophagus omnivorus* Walk, qui peut vivre, à la fois, en parasite primaire (attaquant les chrysalides de Processionnaire), ou en parasite secondaire (attaquant les pupes de Tachinaires, notamment celles de *Ctenophorocera pavida* Meig).

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Acide glutamique et infection*. Note de MM. **Paul Durand**, **Gérard Renoux** et **Maurice Huet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Injecté à la Souris dès l'infection, l'acide glutamique diminue la dose L/50 de *Salm. typhi murium*.

Au cours du traitement de la fièvre typhoïde humaine, nous avons prescrit de l'acide glutamique à quelques malades pour amender des troubles psychomoteurs qui n'avaient pas complètement cédé à la thérapeutique « cortisone-antibiotique » ([1]), ([2]), ([3]). Une élévation thermique consécutive à la cure glutamique, nous a incités à donner le même acide aminé à d'autres malades sans complications neurologiques. Nous avons alors constaté le phénomène que nous résumons ici, nous réservant de publier en détails nos observations : quelques convalescents de typhoïde, apyrétiques depuis 10 jours au moins, font, après l'ingestion de cet acide aminé (1,5 à 3,5 g par jour pendant 5 ou 6 jours), une rechute typique, parfois même avec hémoculture positive; d'autres malades soumis à la même thérapeutique restant parfaitement apyrétiques.

Peut-être ces individus qui rechutent sous l'influence de l'acide glutamique sont-ils des porteurs de germes, non guéris en profondeur, malgré les apparences?

Pour vérifier cette hypothèse, nous nous adressons à *Salm. typhi murium* qui, chez la Souris, crée une maladie vraie et non une intoxication aiguë. Une première expérience a pour but de déterminer chez cet animal l'influence d'une série d'injections d'acide glutamique commencées juste avant l'infection, sur la dose L/50 de notre souche de *Salm. typhi murium*.

La souche « Édouard » de *Salm. txphi murium* a été isolée un mois aupa-

---

([4]) P. Grison et É. Biliotti, *Ann. Sc. Nat. ser. Zoologie* (sous presse).

([1]) P. Durand, *Congrès de Médecine et Hygiène*, Trapani, 9-11 mai 1952.

([2]) P. Durand et G. Renoux, *Tunisie Médicale*, décembre 1952, p. 987.

([3]) P. Durand et G. Renoux, *Semaine des Hôpitaux* (sous presse).

ravant des selles d'un enfant : une expérience préliminaire nous avait montré que la dose L/50 en 12 jours pour les souris suisses mâles de 20 g était égale à 17 500 cellules bactériennes. La numération des bacilles est faite par référence au nombre de colonies développées sur bouillon gélosé ordinaire en boîtes de Pétri : ce milieu est ensemencé en triple exemplaire avec des portions aliquotes des trois plus fortes dilutions en eau salée à 0,85 % ; le compte des colonies est fait après 24 et 48 h de culture à 37°.

Cent-deux souris suisses mâles d'un poids moyen de 22 g servent à cette expérience :

12 souris reçoivent pendant 15 jours, en deux injections, 30 μg par jour d'acide glutamique; ce sont les témoins de l'action de l'acide glutamique;

30 souris, réparties en cinq séries de 6, sont infectées par l'injection intrapéritonéale de 0,5 ml de la suspension microbienne choisie; ce sont les témoins de l'infection;

30 souris, réparties en cinq séries de 6, sont infectées; elles reçoivent tous les jours pendant 12 jours, en deux injections, 3 μg d'acide glutamique; la première injection est faite 1 h avant l'infection;

30 souris sont traitées comme le lot précédent, mais reçoivent des doses quotidiennes de 30 μg d'acide glutamique.

Les souris sont observées pendant 18 jours, la dernière mort s'est produite le 14e. Les résultats des cultures après autopsies prouvent que la mort des souris est bien dûe à *Salm. typhi murium.*

Le tableau ci-joint donne, en même temps que les doses injectées, les résultats de cette expérience.

Nombre de bacilles injectés.	Témoins.					Acide glutamique 3 μg.					Acide glutamique : 30 μg.				
	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
4 000 000...	6	0	13	0	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
200 000...	3	3	7	3	70	3	3	9	3	75	6	0	17	0	100
10 000...	4	2	4	5	44	5	1	6	4	60	6	0	11	0	100
500...	0	6	0	11	0	1	5	1	9	10	4	2	5	2	71
25...	0	6	0	17	0	0	6	0	15	0	1	5	1	7	12,5
1...	–	–	–	–	–	0	6	0	21	0	0	6	0	13	0

a, morts; *b*, survivants; *c*, totaux cumulatifs des morts; *d*, totaux cumulatifs des survivants; *e*, pourcentage des morts.

Les doses L/50 de *Salm. typhi murium* sont :

Souris témoins de l'infection	20 000 bacilles
» traitées par 3 μg d'acide glutamique	7 000 »
» » 30 μg » »	240 »

Les souris n'ayant reçu que l'acide glutamique font, sans aucun trouble, le même accroissement pondéral que des souris normales.

Ainsi, la virulence d'une souche de *Salm. typhi murium* est remarquablement augmentée pour les souris traitées par l'acide glutamique : la dose L/50 est 100 fois plus faible que chez les souris témoins, bien que cet acide aminé soit sans action défavorable chez les souris saines.

Cette expérience paraît donc confirmer l'impression clinique que nous avions : l'acide glutamique, par un mécanisme que des expériences en cours essayent d'élucider, favorise chez l'être vivant l'infection par les Salmonelles.

La séance est levée à 15 h 35 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1953.

Le Cinquantenaire de l'Académie malgache, par H. POISSON et C. BARBIER. Tananarive, Imprimerie officielle, 1952; 1 fasc. 28,5 cm.

Solitudes dans les régions polaires, par JULES ROUCH. Extrait du *Bulletin de la Section de géographie* du Comité des travaux historiques et scientifiques 1951. Paris, Imprimerie nationale, 1952; 1 fasc. 23,5 cm.

Annuaire du Muséum national d'histoire naturelle pour l'année 1953. Paris, Éditions du Muséum, 1953; 1 fasc. 18,5 cm.

Institut français de Mayence. *La classe de français.* Revue pour l'enseignement du français, 3e année, n° 4, 1953; 1 fasc. 21 cm.

Suppléments au *Bulletin biologique de France et de Belgique* XXXVII. *Contribution à l'étude des invertébrés de la faune marine benthique de l'Indochine*, par CONSTANTIN DAWYDOFF. Paris, Laboratoire d'évolution des êtres organisés et Les Presses universitaires de France, 1952; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. M. Caullery).

Mécanique céleste. Équations canoniques et variations de constantes, par JEAN CHAZY, in Collection *Euclide.* Paris, Presses universitaires de France, 1952; 1 vol. 19,5 cm.

Que sais-je? Les nombres premiers, par ÉMILE BOREL. Paris, Presses universitaires de France, 1953; 1 vol. 17,5 cm.

Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. Commission de géologie. *Esquisse tectonique du Congo belge et de la Ruanda-Urundi*, à l'échelle du 1/300 000e, et *Notice explicative*, 1 ex. 30 cm; 1 pl. 91,5 cm × 116 cm.

Ministério do comércio indústria. Comissâo reguladora do comércio de arroz. *Formas cultivadas de arroz existentes em Portugal* (*Seu estudo botânico e classificaçâo*), por JOÃO DE CARVALHO E VASCONCELLOS, 1939; *Apéndice I*, 1951 et *Apéndice II*, 1945; Lisboa; 3 fasc. 23,5 cm.

Wissenschaftliche zeitschrift der Universität greisfwald. Jahrgang II, 1952-1953. Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe N2-1; 1 fasc. 30 cm.

Year Book and Buyer's Guide 1953, by F. V. WELLS. London, United trade press, 1953; 1 vol. 27 cm.

Uvod do plasmatologie (*Bioplasmatiky*), par F. K. STUDNICKA. Praha, Prirodovedecké Vydavatelstvi, 1952; 1 vol. 24 cm.

Ceska Akademie vêda a umĕni. *Zoologie-Bezobratlých*, par JULIUS KOMARECK. Praha, Prirodsvĕdecké Vydavatelstvi, 1951; 1 vol. 24,5 cm.

François-Antoine-Alfred Lacroix 1863-1948, by EMMANUEL DE MARGERIE. Reprinted from *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society.* Vol. VIII, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

L'entr'aide dans le monde des animaux et des plantes, par R. TOCQUET, in *Les heures scientifiques.* Introduction de LOUIS MARIN. Paris, Dunod, 1953; 1 vol. 21,5 cm.

L'urbanisme ou la science de l'agglomération, par CAMILLE ROSIER, in *Les heures scientifiques.* Paris, Dunod, 1953; 1 vol. 21,5 cm.

Fédération française des Sociétés de sciences naturelles. Office central de faunistique. *Faune de France.* 57. *Homoptères auchénorhynques.* II. (Jassidæ), par HENRI RIBAUT. Paris, Paul Lechevalier, 1952; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. L. Fage).

Manuel de paléontologie animale, par LÉON MORET. Troisième édition. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 25 cm.

Centre de recherches scientifiques et techniques. Archives des recherches agronomiques au Cambodge, au Laos, au Viêtnam. *Les plantes médicinales du Cambodge, du Laos et du Viêtnam.* T. I. *Renonculacées à Cornacées*, par ALFRED PETELOT. N° 14, 1952. Saïgon, Imprimerie d'Extrême-Orient; 1 vol. 27,5 cm.

Id. — *Expérimentation sur les plantes fourragères en* 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, par A. CHAVANCY, J. DEMPSEY, L. DURAND. N° 15, 1952; Saïgon, Imprimerie d'Extrême-Orient; 1 vol. 27,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national Albert. Mission H. Damas* (1935-1936). Fasc. 21. *Copepoda calanoida und cyclopoida,* von FR KIEFER. Bruxelles, 1952; 1 vol. 28 cm.

Id. — *Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte.* Fasc. 15. *Languriinæ et cladoxeninæ* (*Coleoptera clavicornia*). *Fam. Erotylidæ*, par A. VILLIERS. Bruxelles, 1952; 1 vol. 28 cm.

L'expérience de Foucault et sa signification morale, par JEAN PELSENEER, in *Revue de l'Université de Bruxelles*, nouvelle série, quatrième année, n° 2-3. Bruxelles, 1952; 1 vol. 24 cm.

Pour une histoire négative des sciences, par JEAN PELSENEER, in *Scientia.* Asso, Revue internationale de synthèse scientifique, 1952; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MAI 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice sur ALEXANDRE BIGOT, *Correspondant pour la section de Minéralogie,*

par M. CHARLES JACOB.

Né à Cherbourg le 15 mai 1863, **ALEXANDRE BIGOT** était issu d'une famille modeste, d'origine rurale; cependant son père, d'abord ouvrier à l'Arsenal maritime, y était devenu le chef d'un des ateliers les plus importants. Au Collège de Cherbourg, A. Bigot fit ses études secondaires; après quoi il fut envoyé, pour quelques mois, comme Répétiteur au Lycée du Havre par Louis Liard, alors Recteur de l'Académie de Caen, mais revint rapidement dans la Faculté des Sciences de cette ville, où il passa sa licence, puis commença la préparation au doctorat, continuée ensuite à Paris.

Collectionneur dès sa prime jeunesse, A. Bigot eut l'heureuse fortune d'être remarqué de bonne heure et encouragé aussi bien en Normandie qu'à Paris, et c'est certainement répondre à son vœu le plus cher que d'évoquer rapidement, comme il l'a fait lui-même à l'occasion, la physionomie des milieux où il s'est formé.

En Normandie, tant à Cherbourg qu'au Havre et surtout à Caen, les sciences naturelles avaient de nombreux et actifs fervents, en particulier autour de la Faculté, où enseignaient alors Yves Delage pour la Zoologie, Jules Morière pour la Botanique et la Géologie, jusqu'à la création en 1883, d'une chaire de Géologie et Paléontologie, au profit d'Eugène Eudes-Deslongchamps. Sur ce dernier, nous aurons à insister. Fils de Jacques Eudes-Deslongchamps (1794-1867), le « Cuvier normand », Correspondant de l'Académie des Sciences en 1849, professeur de Zoologie et doyen de la Faculté des Sciences de Caen, Eugène continua l'œuvre du père en poursuivant des travaux mémorables notamment sur les Reptiles fossiles et les Invertébrés de Normandie; il développa le Musée de Caen et créa la station

maritime de Luc-sur-Mer. A l'époque, les relations scientifiques normandes étaient étroites avec Paris, où du reste E. Deslongchamps avait été quelque temps préparateur avant Munier-Chalmas. Bref, c'est ainsi qu'Edmond Hébert, qui, circulant aux environs de Cherbourg, ayant entendu parler du jeune Bigot, puis l'ayant rencontré, l'appela finalement auprès de lui, comme préparateur au Laboratoire de Géologie de la Sorbonne, et l'y garda de 1887 à 1890.

A Paris, tant par la Société géologique que par le Muséum, l'École des Mines, le Collège de France et la Sorbonne, la Géologie et la Paléontologie connaissaient alors une grande époque. En particulier, le Laboratoire de la Sorbonne, le plus central, était très vivant, quoique entreposé dans des installations précaires de la rue Saint-Jacques, pendant que se reconstruisait le nouvel édifice, celui de l'architecte Nénot. Ed. Hébert vieillissant n'y assurait, à vrai dire, plus guère que son enseignement en même temps que ses fonctions de doyen, mais la direction effective, constamment agissante et présente, était assurée par Munier-Chalmas, savant pittoresque dont A. Lacroix a parlé dans une de ses notices, observateur incomparable, d'une habileté manuelle peu commune, rude et imprévu dans ses propos mais toujours bienveillant, formant aussi pour le travail manuel un artisan, le « père Richeton », dressé au « décrottage » des fossiles, au découpage des lames minces, à la photographie, préludant ainsi à la formation de l' « aide technique » qui s'est beaucoup développée depuis. Le Laboratoire était fréquenté par de nombreux savants, au séjour plus ou moins prolongé. Quant aux travailleurs attitrés et attelés en général à la préparation d'une thèse de doctorat, ils furent également nombreux, quitte à essaimer les uns après les autres, notamment pour aller peupler les chaires des Facultés; ce fut en particulier le sort du benjamin de la bande, Alexandre Bigot.

Il achevait à peine sa thèse sur *l'Archéen et le Cambrien dans le Nord du Massif breton et leurs équivalents dans le Pays de Galles*, travail important qu'il devait du reste étendre largement par la suite, notamment avec la découverte sensationnelle en 1925 des Calcaires à *Archeocyathus* et autres organismes constructeurs et à restes de Trilobites au large de la plage de Carteret dans l'Ouest du Cotentin, quand survint le 20 octobre 1889 la mort prématurée à l'âge de 59 ans d'Eugène Deslongchamps. Louis Liard, devenu Directeur de l'Enseignement supérieur, n'hésita pas, pour le remplacer, à désigner « à l'essai » A. Bigot, bien qu'il n'eut pas encore 27 ans. L'essai était justifié; il fut heureux et Bigot occupa le chaire jusqu'à la limite d'âge en 1933, c'est-à-dire pendant 43 ans, et même encore pendant 20 années supplémentaires il fit preuve d'une activité qui s'est maintenue quasi jusqu'à la mort à l'âge de près de 90 ans. Des circonstances familiales devaient du reste consolider la stabilité normande d'A. Bigot qui, le 17 février 1894, épousa la fille unique de son prédécesseur. Il prenait ainsi la charge de la

bibliothèque et des collections des deux Deslongchamps, qu'il n'a cessé d'enrichir et de faire utiliser tant au Musée qu'à la Faculté, toutes richesses qu'il a fallu pour les anéantir, a-t-il pu écrire, un cataclysme comme celui vécu à Caen en juin-juillet 1944.

L'œuvre scientifique d'A. Bigot comment la caractériser ? Peut-être en rappelant que dans toute la Basse-Normandie, c'est-à-dire depuis la pointe de la Hague, la côte occidentale du Cotentin et le Sud du Bocage normand jusqu'à la vallée inférieure de la Seine, et souvent au delà de ces limites, il n'est guère de cailloux ou de fossiles qu'il n'ait remué bien des fois, ni de questions intéressant aussi bien la Géologie et ses applications que d'autres points de vue qui n'aient exigé son concours ou retenu son attention. Nous n'avons pas encore la liste complète de ses publications ou tout au moins celle-ci n'est pas éditée, ce qui pourrait incomber par exemple à la Société linnéenne de Normandie. En attendant, voici quelques rappels très résumés de ses occupations culminantes.

Au premier plan nous mettrons son effort permanent pour la Carte géologique. Il a collaboré au lever d'au moins 12 feuilles au 1/80 000e en première ou seconde édition, ainsi qu'à l'édification des belles synthèses que traduisent les feuilles au 1/320 000e de Rennes-Cherbourg, de Nantes et de Paris.

Dans son Université, grandes ont été ses préoccupations d'enseignement, avec des élèves parmi lesquels a figuré notamment notre Président, Auguste Chevalier. Pour l'administration, il y a été longtemps mêlé puisque ses Collègues l'ont élu et sans cesse réélu comme Doyen de 1897 à 1927, pendant 30 ans.

A signaler aussi son rôle souvent prépondérant dans l'activité locale : Conseil départemental d'hygiène du Calvados depuis 1900, étude tout au long de sa carrière de centaines de projets hydrologiques pour le Calvados, l'Orne et la Manche, puis, après les désastres de 1944, étude des projets d'alimentation en eau des communes sinistrées du Calvados et de la Manche. Et il convient d'appuyer sur son concours aux travaux et à l'administration des Sociétés scientifiques locales, principalement la Société linnéenne et celle des Antiquaires de Normandie, fondées il y a bien longtemps, en 1823, par Arcisse de Caumont, Jean Lamouroux et quelques autres, aussi bien normands et français qu'étrangers. De la Société linnéenne, Bigot a fini par devenir le Secrétaire « quasi perpétuel », et cela depuis 1896, c'est-à-dire pendant plus d'un demi-siècle. Ainsi sont sortis, outre d'innombrables publications géologiques, des articles assez imprévus d'une sorte de « violon d'Ingres » vibrant à propos de l'archéologie, de l'histoire et même des beaux-arts dans sa chère Normandie.

A tous égards, son rayonnement a fait école, et bien au delà de sa petite patrie, quoique le plus souvent à propos d'elle. Si dans son propre Labo-

ratoire il se montrait parfois de caractère un peu entier, combien, en plein air et à la moindre occasion, il savait être accueillant et Dieu sait le nombre des visiteurs qu'il a reçus et conduits sur le terrain normand, individuellement ou en groupes tant français qu'étrangers : Sociétés géologiques, Congrès international de 1900, excursions interuniversitaires, excursions de la Sorbonne, etc. Ces réunions ont laissé leur trace écrite dans des guides successifs, dont un en langue anglaise, et dans des monographies, dont la plus réussie peut-être est celle de 1902 intitulée : *La Basse-Normandie. Esquisse géologique et morphologique.*

Une existence aussi remplie ne pouvait manquer de s'attirer des récompenses ou des honneurs. L'Académie des Sciences, qui l'avait élu Correspondant en 1919, lui a décerné en 1923 le prix Marquet attribué pour la première fois et en 1944 le Prix Albert Ier de Monaco. Il fut aussi Correspondant de l'Académie d'Agriculture. La Société géologique de France l'a élu deux fois Vice-Président et lui a décerné en 1918 son Prix Prestwich et, le 6 juin 1946, sa plus haute distinction, le Prix Gaudry, pour lequel l'honneur m'est échu de rédiger le rapport d'usage. Enfin, sans parler d'autres marques d'estime françaises ou étrangères, une promotion au grade de Commandeur dans la Légion d'honneur a été, le 18 février 1950, l'occasion d'une manifestation émouvante en présence de toutes les autorités locales et à laquelle nous nous sommes associés, manifestation relatée par la suite dans une brochure à laquelle cette Notice a fait de nombreux emprunts.

Alexandre Bigot s'est éteint le 20 avril dernier, dans la demeure de Mathieu (Calvados), propriété des Deslongchamps depuis plus d'un siècle. Hélas, certains des enfants ou petits-enfants avaient disparu antérieurement. Son unique fils, André, charmant jeune homme en qui s'annonçaient les qualités des ascendants, est tombé à l'ennemi en Argonne en 1915. Des deux filles, Jeanne et Louise, la seconde seule subsiste et a épousé après la mort de l'aînée, son beau-frère l'Ingénieur Pierre Henry, bien connu par des études minières souvent au loin. Des neuf petits-enfants d'A. Bigot, une fille a été tuée comme Infirmière d'État en 1944. Un frère plus jeune de celle-ci, Jacques Henry, vient de terminer ses études de géologie et s'engage dans la recherche pétrolière. A cette famille, nous exprimons toute notre sympathie.

M. **Henri Humbert** rend compte à l'Académie de la part qu'il a prise à l'Assemblée générale de l'**Union internationale pour la protection de la nature**, qui s'est tenue à Caracas, du 3 au 9 septembre 1952, et des excursions botaniques qu'il a pu faire à cette occasion au Vénézuéla, en Colombie et en République Dominicaine, d'où il a rapporté des documents photographiques

dont il présente les projections. D'importantes collections botaniques ont été recueillies, qui seront étudiées au laboratoire de Phanérogamie du Muséum, en collaboration avec les Institutions scientifiques des pays intéressés.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur les intervalles séparant deux nombres premiers consécutifs.* Note (*) de M. ÉMILE BOREL.

Dans un livre récent sur les nombres premiers, j'ai indiqué que les plus grands intervalles séparant deux nombres premiers consécutifs paraissaient inférieurs aux résultats déduits du calcul des probabilités. Ce fait est confirmé par une statistique faite sur une table récente de nombres premiers publiée dans le *Bolletino della Unione Matematica Italiana*.

Dans son fascicule de mars 1953, le *Bolletino della Unione Matematica Italiana* publie la liste des 3 684 nombres premiers compris entre 12 012 000 et 12 072 060 calculée par Giuseppe Palama et L. Poletti. L'intervalle moyen séparant deux nombres premiers consécutifs est 16,28. Par un calcul semblable à celui que j'ai développé dans mon livre récent sur les Nombres premiers [1], on voit que, si les 3 684 nombres premiers étaient distribués au hasard, le nombre des intervalles supérieurs à six fois l'intervalle moyen, soit 97,68 devrait en moyenne être égal à 9,22. En fait, ce nombre est égal à 2 : il y a un intervalle égal à 102 et un autre égal à 108.

L'hypothèse d'après laquelle les grands intervalles sont inférieurs à ceux que donnerait le hasard se trouve donc confirmée par cette statistique. Ceci tendrait à confirmer l'hypothèse plus générale d'après laquelle la distribution des nombres premiers serait plus régulière que la distribution au hasard; certaines conséquences déduites de l'hypothèse de la distribution au hasard seraient ainsi vraies *a fortiori* [2].

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Action de la lumière sur les solutions de trichlorure de rhodium tripyridiné*-1.2.6. Note de M. MARCEL DELÉPINE.

Expériences sur les solutions de $RhPy_3Cl_3$-1.2.6 dans le chloroforme, le chlorure de méthylène, le tétrachlorure d'acétylène et l'acétone exposées à la lumière. Comme avec le dérivé iridié $IrPy_3Cl_3$-1.2.6, une molécule de pyridine est expulsée; le reste $RhPy_2Cl_3$ subit un sort comparable à celui de $IrPy_2Cl_3$, à quelques nuances près [1].

Les combinaisons de l'iridium-III et du rhodium-III ont des ressem-

(*) Séance du 27 avril 1953.

[1] *Voir* ce livre (collection *Que sais-je?*), p. 130-133.

[2] *Voir* mon Mémoire sur les nombres premiers dans les progressions arithmétiques (*Rendiconti del Circolo matematico di Palermo* (2e série, **1**).

[1] M. DELÉPINE, *Voir Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1156 et 1533; **234**, 1952, p. 1721.

blances si fréquentes qu'il m'a semblé utile d'examiner si cette similitude s'étendait à la décomposition photochimique des solutions de trichlorure de rhodium tripyridiné Rh Py_3Cl_3-1.2.6. A vrai dire, lors de la préparation de ce dernier, faite il y a plus de vingt ans [2], j'avais observé la décomposition extrêmement rapide de sa solution chloroformique, mais d'autres recherches me détournèrent d'approfondir le sujet; je l'avais toutefois signalée à Pierre Poulenc qui en fit état dans sa thèse [3] et réalisa quelques autres décompositions photochimiques de complexes de rhodium qu'il avait isolés.

La présente Note a pour objet la décomposition photochimique des solutions du trichlorure précité dans le chloroforme, le chlorure de méthylène, le tétrachlorure d'acétylène et l'acétone; ce sont toutes des solutions d'un beau jaune avec une pointe d'orangé. On retrouvera une fois de plus le parallélisme espéré, avec cependant quelques différences, en raison de la moindre stabilité des complexes rhodiés.

1. *Chloroforme.* — On a opéré dans du chloroforme (1/130e environ) tel quel *a*, ou additionné d'eau *b*, ou d'acide chlorhydrique *c*, ou de pyridine *d*.

a. La solution chloroformique simple se trouble en moins de 2 mn à un bon soleil (juin 1952), tandis qu'à l'obscurité elle est encore limpide après plus de 6 mois. Au bout de 5 à 6 jours d'ensoleillement, on put récolter 80 % de cristaux rouge-brique dont l'ammoniaque ne dissolvait qu'une portion infime; ils ne constituaient donc pas le dipyridinotétrachlorure de pyridine $[RhPy_2Cl_4]PyH$, ni l'aquo dipyridiné trichloré $Rh(OH_2)Py_2Cl_3$ que ce réactif dissoudrait. Leur analyse conduit à les considérer comme le chlorure de rhodium dipyridiné polymérisé $[RhPy_2Cl_3]_n$ ou son mélange avec le chlorure semi-hydraté $Rh_2(OH_2)Py_4Cl_6$ dont j'ai fait état antérieurement [2]. Ainsi, après une dessiccation à 110° qui n'a fait perdre que 1 %, on a trouvé % : Rh, 27,4; Cl, 28,7 alors que le semi-hydrate demande Rh, 27,33; Cl, 28,26 et le polymère $[RhPy_2Cl_3]_n$, Rh, 28,00; Cl, 28,98. Le chlorure initial $RhPy_3Cl_3$ contient 23,04 % de Rh. Le phénomène fondamental est donc une perte de pyridine comme avec le dérivé iridié, les réactions accessoires étant à peine marquées. La pyridine libérée a été trouvée en rapport avec la perte exigée.

b. Deux expériences avec l'eau (0,3 cm^3 pour 170 g de chloroforme) ont été faites, l'une en juillet 1952, l'autre en mars 1953. Dans le premier cas, grand ensoleillement; dans le second, luminosité faible. Dans l'expérience de juillet, il fut récolté 90 % de cristaux rouges, dont 30 % restèrent insolubles dans les alcalis; au cours de cette dissolution il fut observé

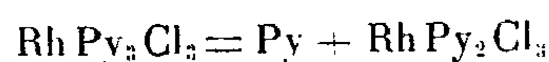
---

[2] M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 45, 1929, p. 235-249.

[3] *Ann. Chim.*, 11e série, 4, 1935, p. 620.

une nette odeur de pyridine indiquant la présence d'un peu de dipyridinotétrachlorure, mais la majeure partie était de l'aquo $Rh(OH_2)Py_2Cl_3$; du chloroforme, il fut extrait une notable quantité de pyridine libérée. Dans l'expérience de mars 1953, il fut récolté 85 % de cristaux ne contenant que 10 % d'insoluble dans la potasse (avec une odeur de pyridine faible). La solution potassique acidifiée par l'acide acétique a laissé déposer de l'aquo monohydraté $Rh(OH)_2Py_2Cl_3$, OH_2 déjà décrit ([2]). La pyridine libérée fut trouvée dans la proportion attendue. Le chloroforme évaporé ne laissa guère que 1,2 % d'extrait par rapport au produit initial.

On a ici avec une netteté parfaite la transformation



$$RhPy_3Cl_3 = Py + RhPy_2Cl_3$$

avec fixation ultérieure de OH_2, suivant le processus invoqué dans le cas de l'iridium.

c. La solution chloroformique fut additionnée de 0,7 cm³ de ClH concentré pour 300 g (mars 1953). L'altération fut rapide. Après deux jours, on put séparer 85 % de cristaux par rapport à la matière initiale.

Par action successive de l'alcool méthylique qui dissout l'aquo, puis de la potasse qui dissout le dipyridinotétrachlorure en laissant un résidu insoluble (polymère ou semi-hydrate), on trouve que le produit précipité contient environ 50 % d'aquo, 18 % de dipyridinotétrachlorure et 32 % de polymère (on a trouvé dans ce dernier 26,8 % de rhodium).

d. Chloroforme et pyridine. Comme la pyridine s'unit plus aisément au trichlorure de rhodium tripyridiné qu'au dérivé iridié correspondant, il a été fait une expérience en ajoutant à la solution chloroformique 1/300ᵉ de pyridine.

L'action photochimique est sensiblement moins rapide que dans les expériences précédentes. Il s'est séparé après six jours (beau temps, en juillet 1952) 57 % de cristaux rouges insolubles dans l'ammoniaque qu'on a supposés les mêmes que dans le cas du chloroforme seul; mais le chloroforme épuisé par de l'acide chlorhydrique étendu a fourni plus de 20 % de chlorure $Cl[RhCl_2Py_4]$. La pyridine pousse donc à la formation de ce chlorure, apportant un appui à la raison pour laquelle cette expérience avait été tentée; une partie de la pyridine libérée par la formation du composé insoluble s'est portée sur le trichlorure non encore détruit selon la réaction $RhPy_3Cl_3 + Py = Cl[RhCl_2Py_4]$.

2. *Chlorure de méthylène*. — On peut dissoudre 4,7 % de $RhPy_3Cl_3$ dans ce solvant. La lumière provoque dans la solution un dépôt de cristaux rouges contenant 27,6 % de Rh, nombres intermédiaires entre ceux du polymère $[RhPy_2Cl_3]_n$ et du semi-aquo $Rh_2(OH_2)Py_4Cl_6$. Après cinq mois à l'obscurité, pas de décomposition.

3. *Tétrachlorure d'acétylène*. — Solubilité voisine de 10 %. Comme dans

le cas du dérivé iridié la combinaison provenant de l'insolation contient du tétrachlorure d'acétylène fortement retenu; laissée longtemps à l'air jusqu'à poids constant, elle ne subit qu'une perte insignifiante à 100°; portée ensuite à 170°, elle perd 11 %. La teneur en Rh est de 22,2 % pour le produit séché à 100°, de 25,1 % pour celui chauffé à 170°. Ces nombres se concilient respectivement avec $RhPy_2Cl_3 + 1/2\,C_2H_2Cl_4$ (Rh %, 22,8) et $RhPy_2Cl_3 + 1/4\ C_2H_2Cl_4$ (Rh %, 25,1). A l'obscurité, décomposition insignifiante après six mois.

4. *Acétone.* — Solubilité faible, 0,4 g % environ. La précipitation à la lumière (octobre 1952) fut relativement lente, comparée à celle d'une solution chloroformique. Le dépôt contenait 25,3 % de métal, nombres inférieurs à ceux de $RhPy_2Cl_3$ (28 %) et du semi-aquo (27,3 %), ce qui laissait soupçonner, comme dans le cas du dérivé iridié, la présence d'acétone; en fait, bouilli avec de la soude, il a laissé distiller 7,8 % d'acétone, ce qui indique la présence de 58 % de combinaison $Rh(C_3H_6O)Py_2Cl_3$(Rh %, 24,2) et d'un complément plus riche en rhodium, polymère ou semi-aquo. Ici, la polymérisation rapide du monomère fait que la combinaison acétonique ne s'effectue que partiellement, mais la preuve subsiste, comme pour le cas de l'iridium, que l'expulsion de la pyridine n'est pas liée à la nature chlorée du solvant. Le 3 avril 1953, la solution acétonique datant du 10 octobre 1952 était restée limpide à l'obscurité.

Ajoutons enfin que la lumière de l'arc électrique ou celle d'une lampe à mercure provoquent également la décomposition de la solution chloroformique ou acétonique. Cette observation permettrait à des opérateurs convenablement outillés de mettre en jeu des intensités lumineuses mesurées ce que je n'ai pu faire avec le soleil; toutefois, la formation de cristaux insolubles souvent adhérents aux parois et les opacifiant rendra difficile une déduction théorique du rendement photochimique.

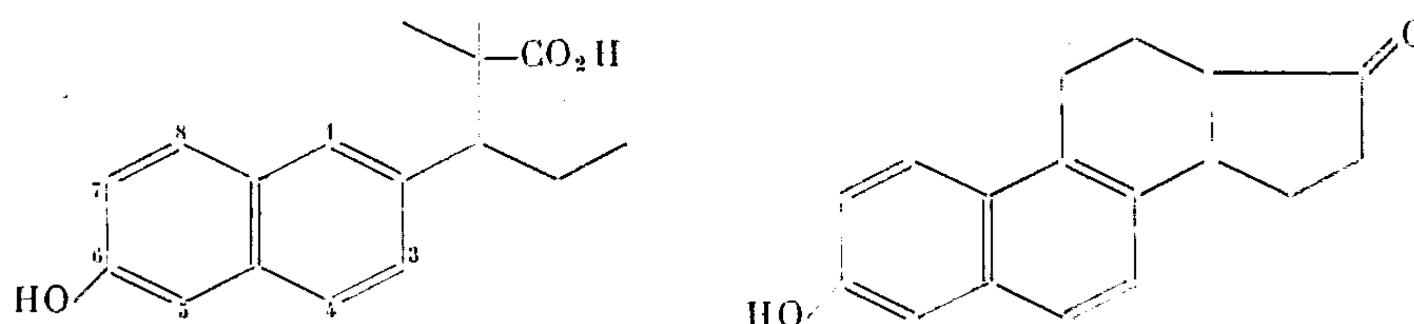
CHIMIE ENDOCRINIENNE. — *Structure chimique et activité œstrogène dans le groupe des isomères de l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique.* Note (*) de MM. **Robert Courrier** et **Jean Jacques**.

Dans la nouvelle classe des œstrogènes artificiels naphtaléniques, l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique est beaucoup plus puissant que les six autres acides qui résultent du déplacement de l'hydroxyle phénolique dans toutes les positions possibles.

Si l'on veut considérer l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique comme un « modèle ouvert » qui « recouvre » assez exactement la structure des œstrogènes

(*) Séance du 27 avril 1953.

naturels, celle de l'équilénine en particulier, on reconnaîtra que le groupement hydroxyle, placé en 6 sur le noyau naphtalénique, contribue notablement, pour sa part, à la ressemblance des deux séries.



Nous avions, avec A. Horeau ([1]), admis *a priori* que cette position spéciale de l'hydroxyle phénolique (ou son éther méthylique) devait être, dans cette nouvelle classe d'œstrogènes artificiels naphtaléniques, celle qui permettrait d'atteindre le maximum de l'activité physiologique. Cependant le succès de notre prévision (l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique est, en effet, sur le vagin de la rate castrée, plus actif que l'œstradiol lui-même) ne nous dispensait pas de soumettre notre hypothèse initiale à des vérifications plus étendues.

C'est dans ce but que nous avons entrepris la synthèse de *tous* les isomères de l'éther méthylique de l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique, isomères chez lesquels le méthoxyle prenait sur le noyau naphtalénique, *toutes* les positions possibles, la chaîne hydrocarbonée porteuse de la fonction acide restant en place.

Nous avons déjà antérieurement publié ([2]) quelques résultats partiels concernant cette entreprise ; la présente Note fait le bilan du travail achevé. Le tableau ci-joint rassemble les résultats obtenus.

Il en ressort que, de tous les corps synthétisés, l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique est, de beaucoup, l'œstrogène le plus puissant ; les plus actifs de ses isomères exigent des doses environ 200 fois supérieures pour provoquer une réaction identique sur le vagin de la rate castrée. Les isomères portant le méthoxyle en 3, 4, 7, 8, sont inactifs à 500 γ (une seule injection dans l'huile). Seuls les isomères (VIII) et (XI) (OCH_3 en 1 et en 5) présentent une activité quelque peu supérieure.

Dans les cas des dérivés éthyléniques (I) à (VII), produits intermédiaires dans la synthèse chimique de ces acides, la différence est toujours nette, puisqu'ils sont tous inactifs à 500 γ, alors que l'acide (V), correspondant à l'acide α.α-diméthyl β-éthylallénolique est actif à la dose de 25 γ.

Le caractère spécialement favorable de cette position 6 du méthoxyle est encore accusé par le fait que le déplacement d'un seul carbone de ce substituant sur le noyau naphtalénique (de 6 à 5, ou de 6 à 7) provoque un effon-

([1]) R. Courrier, A. Horeau et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 159.
([2]) R. Courrier et J. Jacques, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 217.

Corps.	Dose et résultats positifs.
OCH_3, CO_2H (I)	500 γ 0/5
CO_2H, OCH_3 (II)	500 γ 0/5
CO_2H, OCH_3 (III)	500 γ 0/5
CO_2H, OCH_3 (IV)	500 γ 0/4
CO_2H, OCH_3 (V)	50 γ 3/4 25 γ 2/4
OCH_3, CO_2H (VI)	500 γ 0/5
OCH_3, CO_2H (VII)	500 γ 0/8
OCH_3, CO_2H (VIII)	500 γ 5/6 (*) 250 γ 0/4
CO_2H, OCH_3 (IX)	500 γ 0/5
CO_2H, OCH_3 (X)	500 γ 0/5
CO_2H, OCH_3 (XI)	250 γ 4/4 125 γ 0/4 (**)
CO_2H, OCH_3 (XII)	3 γ 8/10 1,5 γ 5/8 1 γ 0/8
OCH_3, CO_2H (XIII)	500 γ 0/5
OCH_3, CO_2H (XIV)	500 γ 0/6 (**)

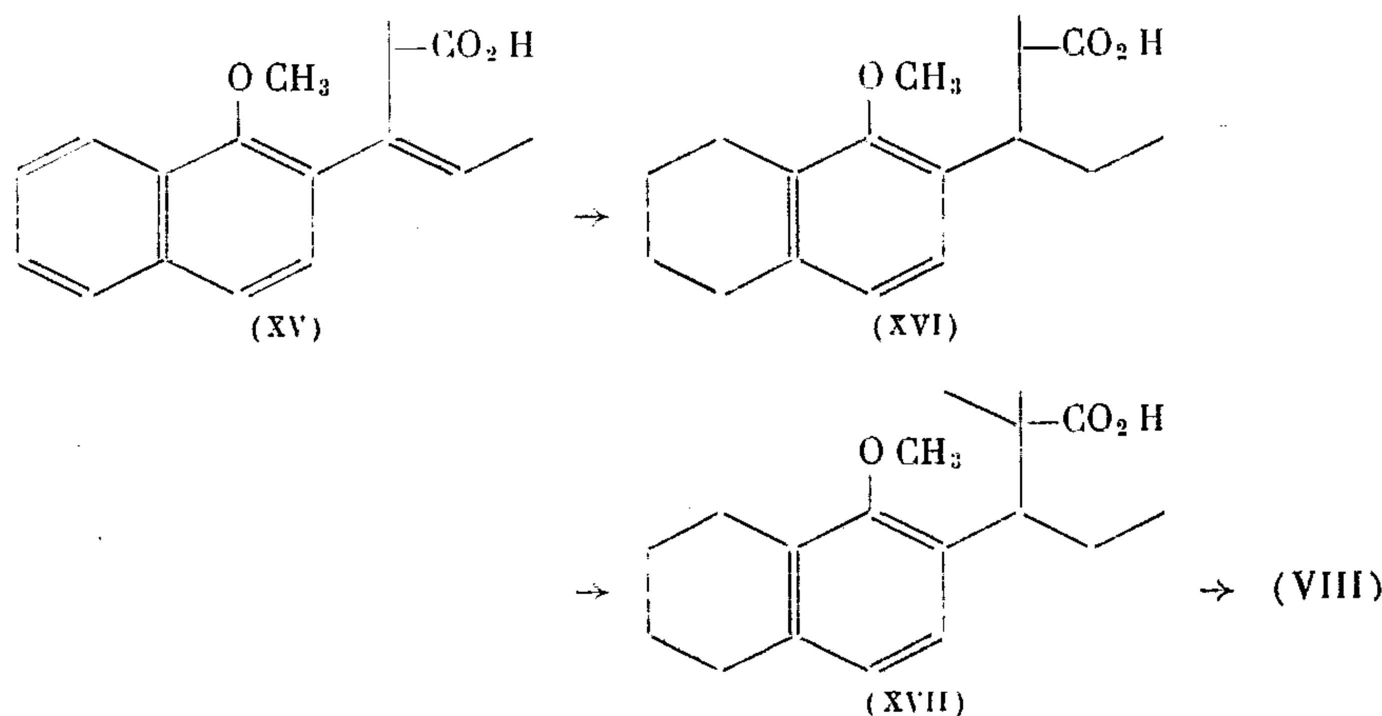
(*) Réaction tardive.
(**) Ébauche de réaction.

drement considérable de l'activité œstrogène. Comment ne pas voir là une confirmation de l'importance de la forme de la molécule, et plus précisément de la « ressemblance » avec la structure spatiale des hormones naturelles?

En ce qui concerne la synthèse chimique des isomères (VII), (XI) et (XIV), nous n'en donnerons ici que le principe; un mémoire détaillé sur ce sujet paraîtra ultérieurement.

Pour les isomères (XI) et (XIV), nous partons de la β-naphtylamine, qui, par sulfonation, donne un mélange des acides amino-2 naphtalène-sulfoniques 5 et 8. Après séparation de ces deux acides, nous passons, pour chacun d'eux, par les étapes suivantes : aminonaphtol, acétaminonaphtol, acétaminométhoxynaphtalène, aminométhoxynaphtalène, cyanométhoxynaphtalène, et enfin propionylméthoxynaphtalène. En possession du propionyl-2 méthoxy-5 naphtalène (F 92-93°), et du propionylméthoxy-8 naphtalène (F 70°), la réaction de Réformatzki avec l'α-bromoisobutyrate d'éthyle, et les opérations suivantes, que nous avons décrites et qui aboutissent aux acides cherchés, ne présentent aucune difficulté notable.

Pour obtenir l'acide (VIII), qu'antérieurement nous avions essayé en vain d'atteindre par hydrogénation de l'éthylénique (I) (3), nous avons utilisé la voie suivante (avec la collaboration de D. Vincendon) : La réaction de Réformatzki, entre l'α-bromopropionate d'éthyle et le méthoxy-1 propionyl-2 naphtalène, fournit l'acide éthylénique (XV), qui est hydrogéné en acide tétralinique (XVI). L'ester méthylique de celui-ci, traité par le triphénylméthylsodium, puis par l'iodure de méthyle, fournit l'ester méthylique (XVII). Cet ester, déshydrogéné par le soufre, puis saponifié, donne finalement l'acide (VIII) cherché. Ce bref schéma ne rend évidemment pas compte des difficultés rencontrées; elles tiennent à l'existence des isomères éthyléniques dans le cas de (XV), et des diastéréoisomères dans le cas de (XVI).



(3) J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 271.

Quand l'hydrogénation du précurseur éthylénique est impossible, ce procédé d'obtention des dérivés de l'acide allénolique $\alpha\alpha$-diméthyl substitués, représente l'application d'une méthode préconisée par A. Horeau. Il sera ultérieurement fourni d'autres exemples de son caractère de généralité.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Émile Durand intitulé : *Électrostatique et Magnétostatique*, dont il a écrit la *Préface*.

M. **André Mayer** présente à l'Académie un Ouvrage de MM. Michel Cépède et Maurice Lengellé intitulé : *Économie alimentaire du globe. Essai d'interprétation*, dont il a écrit la *Préface*, et s'exprime en ces termes :

Ce n'est que récemment que les besoins alimentaires et l'alimentation ont été physicochimiquement définis. Sur cette connaissance se sont édifiées les parties neuves de la médecine et de l'hygiène publique. Son importance n'est pas moindre dans d'autres champs.

La satisfaction des besoins physiologiques des hommes a dominé longtemps l'organisation des sociétés. Elle est encore aujourd'hui un des facteurs les plus importants de l'aménagement de celles-ci. D'autre part, la production et la distribution des aliments sont à la base même de l'économie rurale. C'est pourquoi la nouvelle connaissance de l'alimentation ouvre aussi tout un domaine aux études sociologiques et plus particulièrement aux études économiques. C'est ce domaine qu'ont exploré MM. Cépède et Lengellé. Le livre qui résulte de leurs travaux n'est pas seulement un recueil considérable de documents de première importance, c'est une œuvre originale, un essai d'interprétation de ces documents. Cette interprétation incite à étudier l'Économie sous un angle nouveau.

M. **Jacques Duclaux** fait hommage d'un Ouvrage qu'il vient de publier sous le titre *Colloïdes et gels*, et qui est une introduction générale à la physicochimie colloïdale, sous ses formes les plus diverses. Toutes les questions y sont traitées de manière élémentaire et sans aucun calcul, en s'attachant surtout à mettre en relief l'unité des phénomènes présentés par les diverses classes de colloïdes.

M. **Emmanuel de Margerie** fait hommage à l'Académie du Recueil *In Memoriam B. A. Popoff* (1871-1950), dont il a écrit la *Préface*, et dont les articles (par MM. André Cailleux, Eugène Raguin, Georges A. Deicha, Nicolas Oulianoff, Matthias Matschinski, O. Mellis, A. Dreimanis, M. Mohnsame) sont réunis par M. Matthias Matschinsky, continuateur du savant défunt.

NOMINATIONS.

M. **Albert Pérard** est désigné pour représenter l'Académie dans la Commission administrative de la Fondation Carnegie, en remplacement de M. **Georges Durand-Viel**, qui désire être déchargé de cette mission.

CORRESPONDANCE.

M. **Albert Châtelet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

L'Académie est informée de la réunion à Ancône, du 11 au 31 juillet 1953, de la **IIIe Exposition de la préparation biologique**, dans le cadre de l'Exposition internationale de la Pêche.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° André Roos. *Chimie-physique et résistance des ciments.*

2° Bibliothèque scientifique. 25. *La Géométrie et le problème de l'espace*, par Ferdinand Gonseth. V. *Les géométries non euclidiennes.*

3° Louis Chauvois. *Nouvelle traduction française des deux lettres de William Harvey à Jean Riolan sur la circulation du sang.*

4° Ministério da economia (Lisboa). Comissão reguladora de comércio de arroz. *Directrizes para o melhoramento do arroz*, por *Manuel Vianna e Silva.*

5° Inspection générale des services agricoles. *Recherche agronomique de Madagascar. Compte rendu*, n° 1.

6° *Cuivre, laitons, alliages.* Revue technique et de vulgarisation, nos 1 à 12.

Il signale également un fascicule polycopié émanant de la « National Science foundation », à Washington, donnant une liste des *Congrès étrangers et internationaux* qui doivent avoir lieu dans les années 1953 et suivantes.

ALGÈBRE. — *Sur la permutabilité des opérateurs linéaires.* Note de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Le but de cette Note est de donner deux conditions nécessaires pour que deux opérateurs linéaires permutables soient fonctions d'un même opérateur linéaire.

Soient A et B deux opérateurs linéaires permutables sur un espace vectoriel E à n dimensions sur un corps commutatif K de caractéristique nulle. Le problème de savoir s'il existe un opérateur linéaire C tel que $A = P(C)$, $B = Q(C)$ où P et Q sont des polynomes a été posé par G. Frobenius [1]. Le premier contre-exemple a été donné par H. B. Phillips [2]. Nous allons montrer que le problème se ramène à un cas réduit pour lequel nous énoncerons deux conditions nécessaires à l'existence de C.

Supposons que l'on ait $E = E_1 \dotplus \ldots \dotplus E_s = \sum_i \dotplus E_i$, où les sous-espaces E_i sont stables pour A et B, et qu'il existe dans chaque E_i un opérateur linéaire C_i tel que l'on ait $A_i = P_i(C_i)$, $B_i = Q_i(C_i)$, où P_i et Q_i sont des polynomes et où A_i, B_i désignent les opérateurs induits par A, B dans E_i. Quitte à remplacer C_i par $C_i + \lambda_i I_i$ ($\lambda_i \in K$, I_i induit par I dans E_i), on peut supposer que les polynomes minimaux des C_i sont premiers entre eux deux à deux (ceci pourrait être en défaut si K était fini). Dans ces conditions, il existera deux polynomes P et Q tels que $A = P(C)$, $B = Q(C)$ où C est défini par $Cu = C_i u$ si $u \in E_i$. On est ainsi ramené au cas où il n'existe pas deux sous-espaces supplémentaires E_1, E_2 stables pour A et B; nous dirons que A et B sont non simultanément décomposables. Cela implique que A et B sont des polynomes minimaux primaires. Soit alors R l'anneau d'opérateurs engendré par A et B, N le radical de R; R contient un corps $K' \cong R/N$ et en substituant K' à K on se ramène au cas où A, B ont des polynomes minimaux de la forme $(x-\lambda)^{\alpha}$, $(x-\mu)^{\beta}$ (ceci pourrait être en défaut si K n'était pas parfait). Finalement on pourra supposer que $A^{\alpha} = 0$, $B^{\beta} = 0$, $C^{\gamma} = 0$.

Théorème. — *Soit* A *et* B *deux opérateurs linéaires permutables non simultanément décomposables,* x^{α} *et* x^{β} *leurs polynomes minimaux,* $[n_1, \ldots, n_{\alpha}]$ *et* $[m_1, \ldots, m_{\beta}]$ *leurs caractéristiques de Segré. Pour que* A *et* B *soient des polynomes d'un même opérateur linéaire* C *les conditions suivantes sont nécessaires :*

1° $n_i = m_j = 0$, $(i = 1, \ldots, \alpha - 2; j = 1, \ldots, \beta - 2)$.

2° *Les sous-espaces* $\overset{-i}{A}(O) = \{u \in E \mid A^i u = O\}$, $A^i(E)$, $\overset{-j}{B}(O)$, $B^j(E)$ $(i = 1, \ldots, \alpha; j = 1, \ldots, \beta)$ *forment un ensemble totalement ordonné par la relation d'inclusion.*

---

[1] *Sitz. Berl. Akad.*, 1896, p. 601-614.

[2] *Amer. J.*, 1919, p. 266-278.

Si C existe, on ne peut avoir $E = E_1 + E_2$, où E_1 et E_2 sont stables pour C, car E_1 et E_2 seraient aussi stables pour A et B; il en résulte que C est non dérogatoire, ce qui permet de se ramener au cas où son polynome minimal est x^n. Le théorème résultera alors du lemme suivant :

LEMME. — *Soit* C *un opérateur linéaire non dérogatoire de polynome minimal* x^n *et* $A = b_i C^i + \ldots + b_{n-1} C^{n-1}$ *où* $b_i \neq 0$; *il existe* $C' = C + a_2 C^2 + \ldots + a_{n-i} C^{n-i}$ *tel que* $A = b_i C'^i$.

En identifiant les coefficients de $C^i, \ldots, C^{n-1}$ dans l'équation

$$b_i C^i + \ldots + b_{n-1} C^{n-1} = b_i (C + a_2 C^2 + \ldots + a_{n-i} C^{n-i}),$$

on obtient un système récurrent qui permet de calculer $a_2, \ldots, a_{n-i}$ d'une façon unique [le lemme pourrait être en défaut si K était de caractéristique $\neq 0$, car les équations qui déterminent les a_k sont de la forme $i a_k + \varphi_k(a_2, \ldots, a_{k-1}) = b_k / b_i$].

Le polynome minimal de C' est encore x^n, donc C' est non dérogatoire et les seuls sous-espaces stables pour C' sont E, CE, ..., $C^{n-1}E$, O. On déduit de là les conditions 1° et 2° du théorème.

Le contre-exemple donné par H. B. Phillips à la suite de la question de G. Frobenius est le suivant :

$$A = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad B = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Si l'on désigne par e_1, e_2, e_3 les vecteurs de base de l'espace, on a, en notant par des parenthèses les sous-espaces engendrés, $A(E) = (e_1)$, $B(E) = (e_2)$. La condition 2° du théorème permet donc de reconnaître immédiatement que A et B ne sont pas fonctions d'un même opérateur.

ALGÈBRE. — *Sur une équivalence en relation avec l'équivalence réversible généralisée.* Note de M. **Gabriel Thierrin**, présenté par M. Arnaud Denjoy.

Propriétés d'une équivalence définie à partir d'un complexe H du demi-groupe D. Sous certaines conditions, cette équivalence coïncide avec l'équivalence réversible ([1]) généralisée Σ_H associée à ce complexe H.

1. Appelons *composé à droite* F_a de H par a l'ensemble des éléments x tels que

$$a \in Hx.$$

Toute classe mod Σ_H est formée de composés à droite Fa.

([1]) P. Dubreil, *Rendiconti di Matematica*, série V, 10, fasc. 1-2, 1951.

La relation Ω_H définie par $a\Omega_H a'$ si et seulement si l'on a $F_a = F_{a'} = o$, ou s'il existe un nombre fini d'éléments $r_1, r_2, \ldots, r_n \in D$ tels que

$$F_a \between F_{r_1} \between F_{r_2} \between \ldots \between F_{r_n} \between F_{a'}$$

est une relation d'*équivalence* (²).

Posons $V_H = D - HD$. Si $V_H \neq o$, V_H est une classe $\bmod \Omega_H$. C'est de plus un complexe consistant à gauche. Toute classe $\bmod \Omega_H$, différence de V_H, est formée de complexes de la forme Ha. Si $H \subseteq K$ et si $V_H = V_K$, on a

$$\Omega_H \subseteq \Omega_K.$$

Si Ω_H^* désigne la trace de Ω_H sur HD, l'équivalence Ω_H^* est *régulière à droite* et les *ensembles-quotients* HD/Ω_H^* et D/Σ_H *sont isomorphes*. Dans le cas où le complexe H se réduit à un seul élément, Ω_H^* est l'égalité. Si S est un sous-groupoïde et si $S \subseteq SD$, on a

$$\Omega_S^* = \Sigma_S^*,$$

où Ω_S^* et Σ_S^* sont les traces respectives de Ω_S et Σ_S sur SD. Si $SD = D$, on a

$$\Omega_S = \Sigma_S.$$

Si H est une classe de l'équivalence régulière à droite R et si R^* est la trace de R sur HD, on a

$$\Omega_H^* \subseteq R^*.$$

Si $HD = D$, ce qui exige que D soit globalement idempotent, on a

$$\Omega_H \subseteq R.$$

Cela est vérifié en particulier lorsque H contient un élément neutre à gauche dans D.

2. Si $H \subseteq HD$ et si T est la saturation de H par Ω_H, la condition nécessaire et suffisante pour que $H = T$ est que la relation

$$Hx \cap H \neq o$$

entraîne

$$Hx \subseteq H.$$

Si K est un complexe contenant H, tel que la relation $Ky \cap K \neq o$ entraîne $Ky \subseteq K$, et si $K \subseteq KD = HD$, alors $T \subseteq K$. Si Z est l'ensemble des éléments z tels que $Hz \cap H \neq o$, on a

$$H \subseteq HZ \subseteq T.$$

Si de plus H est *astreint à droite*, c'est-à-dire si la relation $Hx \cap Hy \neq o$ entraîne $Hx = Hy$, alors $Hz = T$.

(²) Si H et K sont deux complexes de D, la notation $H \between K$ signifie $H \cap K \neq o$.

Si $HD = D$, et si H est tel que $Hx \cap H \neq o$ entraîne $Hx \subseteq H$, on a

$$\Omega_H \subseteq R_H,$$

où R_H est l'équivalence principale associée à H.

3. Si H est astreint à droite, la relation $F_a \cap F_b \neq o$ entraîne $F_a = F_b$. Inversement, un complexe H, tel que la relation $F_a \cap F_b \neq o$ entraîne $F_a = F_b$, est astreint à droite. Dans ce cas, toute classe X mod Ω_H, $X \neq V_H$, est un complexe de la forme Ha et inversement tout complexe Ha est une classe mod Ω_H. Toute classe Y mod Σ_H est un composé à droite F_a et inversement tout composé à droite $F_a \neq o$ est une classe mod Σ_H. On a d'autre part

$$XD \subseteq HD, \qquad \Omega_H \subseteq \Omega_X.$$

La *classe* X est un complexe *astreint à droite* et l'on a

$$\Omega_H^* = \Omega_X^*,$$

où Ω_H^* et Ω_X^* sont les traces respectives de Ω_H et Ω_X sur XD. Si de plus $H \subseteq X$, alors

$$HD = XD, \qquad \Omega_H = \Omega_X.$$

4. Soient maintenant H_1 et H_2 deux complexes astreints de D, dont l'intersection $H = H_1 \cap H_2$ n'est pas vide.

Si $HD = H_1D = H_2D$, $H_1 \cap V_{H_1} = o$, $H_2 \cap V_{H_2} = o$, et si H_1 et H_2 sont respectivement contenus dans une classe mod Ω_{H_1} et une classe mod Ω_{H_2}, pour que les équivalences $\underline{\Omega_{H_1}}$ et $\underline{\Omega_{H_2}}$ soient *permutables*, il faut et il suffit que, pour chaque couple $h_1 \in H_1$, $h_2 \in H_2$, il existe au moins un élément $m \in D$ tel que

$$h_1 \in H_2 m, \qquad h_2 \in H_1 m.$$

Si le demi-groupe D vérifie la règle de simplification à droite, le complexe H est astreint à droite. On a alors

$$\Sigma_H = \Sigma_{H_1} \cap \Sigma_{H_2}.$$

Si en outre $V_H = V_{H_1} = V_{H_2}$, on a aussi

$$\Omega_H = \Omega_{H_1} \cap \Omega_{H_2}.$$

ALGÈBRE. — *Sur la structure des formes à multiplication extérieure.* Note (*) de M. **Marcel Vivier**, présentée par M. Joseph Pérès.

La présente Note reprend les définitions et les notations d'une Note précédente (1). Elle analyse la structure des formes dont la dérivée totale (relativement à une forme quadratique régulière Δ) est nulle et elle indique comment ces polynomes se transforment par dualité, d'où la structure d'une forme générale et de sa corrélative dans une base canonique a de Δ.

(*) Séance du 27 avril 1953.

(1) M. Vivier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 879.

1. $\binom{2n}{p}$ désignant une forme générale du degré p en les indéterminées $X_1, \ldots, X_n, \ldots, Y_1, \ldots, Y_n$ qui constituent la base (a), on pose $\Delta = \Sigma_1^n \omega_i$ $\omega_i = X_i Y_i$ et $[a] = (\Delta^n/n!)$. On dit que $H \in \binom{2n}{r}$ est du degré zéro en tout ω_i ou que H est un élément du sous-module $\Omega^n_{0,r}$ si chaque monome de H possède, quel que soit i, une dérivée nulle par rapport à ω_i. On dit que $H \in \binom{2n}{2k+r}$ est du degré k en les ω_i ou que H est élément du sous-module $\Omega^n_{k,r}$ si chaque monome de H contient strictement k facteurs ω_i multipliés par un monome $\in \Omega^{nk}_{0,r}$ non annulateur du produit des ω_i.

Théorème. — *$\binom{2n}{p}$ est somme directe des sous-modules $\Omega^n_{k,p-2k}$ pour les valeurs de k, allant de zéro à s* ($2s$ est le plus grand entier contenu dans p); car toute dérivée par rapport au produit de k_1 facteurs ω_i est nulle dans les sous-modules où $k < k_1$. Pour tout $F \in \binom{2n}{p}$, et avec $H_i \in \Omega^n_{i,p-2i}$ on a donc le développement unique :

(1) $$F = \Sigma_0^s H_i.$$

u_i étant un *élément simple* de $\Omega^n_{i,0}$, si $\partial F/\partial u_t \neq 0$ pour au moins une valeur de u et si $\partial F/\partial u_{t+1} = 0$ pour toute valeur de u_{t+1}, t est le degré le plus élevé en les ω_i des termes de F, $\Sigma' u_t(\partial F/\partial u_t)$ est la somme des termes de F contenus dans $\Omega^n_{t,p-2t}$. En opérant sur le résidu $F - \Sigma' u_t(\partial F/\partial u_t)$ comme ci-dessus sur F, et ainsi de suite, on réalise la décomposition de F selon (1).

2. D'une façon générale $pH = \Sigma_1^n X_i(\partial H/\partial X_i) + Y_i(\partial H/\partial Y_i)$. On a en outre, $kH_k = \Sigma_1^n \omega_i(\partial H/\partial \omega_i)$; $S_i(H)$ désignant la somme des termes en X_i ou Y_i dans H et $R_i(H)$ la différence $H - S_i(H)$. On peut écrire

$$S_i(H) = X_i \frac{\partial H}{\partial X_i} + Y_i \frac{\partial H}{\partial Y_i} - \omega_i \frac{\partial H}{\partial \omega_i} \quad \text{et} \quad R_i(H) = \frac{\partial(\omega_i H)}{\partial \omega_i},$$
$$\Sigma_1^n S_i(H) = (k+r)H \quad \text{d'où} \quad \Sigma_1^n R_i(H) = (n-k-r)H.$$

Notons enfin que si $dF/d\Delta = 0$, $[d(\partial F/\partial \omega_i)/d\Delta] = 0$ quel que soit i.

3. *Structure de $H \in \Omega^n_{k,r}$ quand $dH/d\Delta = 0$.* Lemme 1. — *La dérivée totale de $R_i(\partial H/\partial \omega_i)$ étant $\partial H/\partial(\omega_i\omega_j)$, la quantité $R_i(\partial H/\partial \omega_j) - R_j(\partial H/\partial \omega_i)$ qui ne contient aucun des indices i et j, et qui appartient à $\Omega^{n-2}_{k-1,r}$ possède une dérivée totale nulle.*

Lemme 2. —

$$\boxed{(n+1-k-r)kH = \Sigma_{(ij)}(\omega_j - \omega_i)\left[R_i\left(\frac{\partial H}{\partial \omega_j}\right) - R_j\left(\frac{\partial H}{\partial \omega_i}\right)\right].}$$

Théorème. — *Pour tout $H \in \Omega^n_{k,r}$ on a $dH/d\Delta = 0$ si et seulement si H est décomposable en une somme de produits tels que* $(\omega_{i_1} - \omega_{j_1}) \ldots (\omega_{i_k} - \omega_{j_k})\pi$.

La suite d'indices $\sigma = i_1 \ldots i_k, j_1 \ldots j_k$ réalise un arrangement *sans répétition* et $\pi \in \Omega^{n-2k}_{0,r}$ est construite avec les seuls indices complémentaires de σ.

Remarque. — $dH/d\Delta = 0$ entraîne $2k + r \leq n$ [*cf.* ([1])] cette condition se retrouve quand on compte le nombre des paramètres indépendants $\in K$ dont les π dépendent.

4. Toute base $[b] = [\overline{X}_1 \ldots \overline{X}_m]$ d'une algèbre extérieure de degré m détermine une transformation corrélative (notée : cor_b) et un système de dérivation très simplement liés. En imposant que tout changement de base conserve le produit m-uple $[b]$, on peut adopter les définitions suivantes :

a. Si $F = \Sigma'_i \lambda_i [b_i] \mathrm{cor}_b\, F = \Sigma \lambda_i [b'_i]$; $(\lambda_i \in K)$; [*cf.* (1)], b'_i est le monome complémentaire de b_i dans b : $b'_i = \partial b / \partial b_i$.

b. La relation $\mathrm{cor}_b Z = [\mathrm{cor}_b A\, \mathrm{cor}_b B]$ associe aux formes A et B une forme Z (éventuellement nulle) indépendante de b. Z est le produit « régressif *réduit* » $A \mid B$. Inversement quelle que soit la base dans laquelle les formes A' et B' son exprimées, on a l'identité

$$[\mathrm{cor}\, A' \mid \mathrm{cor}\, B'] = \mathrm{cor}[A' B'].$$

c. α_i étant un monome de dérivation en $\overline{X}_i$ et α'_i son complémentaire dans b, on a $\boxed{\partial F / \partial \alpha_i = F \mid \alpha'_i}$ d'où avec

$$G = \Sigma \mu_i \alpha'_i, \qquad \mu_i \in K, \qquad F \mid G = \Sigma_i \frac{\partial G}{\partial \alpha'_i} \frac{\partial F}{\partial \alpha_i}.$$

Particularisant ces résultats dans l'algèbre de degré $2n$ et revenant à la base $[a]$ du paragraphe 1, on précise le caractère intrinsèque de la dérivation totale par la relation

$$\boxed{\frac{(n-x)!}{x!} \frac{d^x F}{\partial \Delta^x} = F \mid \Delta^{n-x}} \tag{2}$$

qui entraîne

$$\mathrm{cor}_a [F \Delta^x] = \frac{d^x\, \mathrm{cor}_a F}{\partial \Delta^x}. \tag{3}$$

5. *Forme corrélative dans* $[a]$ *d'un polynome* $F \in \binom{2n}{n-h}$ *ordonné suivant les puissances croissantes de* Δ. — On sait [*cf.* (1)] qu'on peut écrire univoquement $F = \Sigma_{x=0}^{x=s} A_{n-h-2x} (\Delta^x / x!)$ avec $dA / d\Delta = 0$ on en tire en application de (2) et (3)

$$\boxed{\mathrm{Cor}_a(F) = \Sigma_{x=0}^{x=s} (-1)^{s+x}\, \mathfrak{T} A_{n-h-2x} \frac{\Delta^{h+x}}{(h+x)!}} \tag{4}$$

$2s$ désignant encore le plus grand entier contenu dans $n-h$ et $\mathfrak{T}A$ le transformé du polynome A par la substitution $X_i \to Y_i$; $Y_i \to (-X_i)$. On a d'ailleurs $d(\mathfrak{T}A)/d\Delta = 0$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques théorèmes d'unicité.*

Note de M. **Jamil Ahmad Siddiqi**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Un théorème classique de M. Carlson (1) affirme que si $f(z) = O(e^{k|z|})$ est

(1) *Cf.* Titchmarsh, *The Theory of Functions*, Oxford, 1939, p. 185.

une fonction holomorphe dans le demi plan $x \geqq 0$ et si $f(iy) = O(e^{-a|y|})$, où $a > 0$, $f(z) \equiv 0$, $(z = x + iy)$.

Soit $\omega(r)$ une fonction non-négative, continue, décroissante vers zéro avec $1/r$ et telle que $\int^{\infty} r^{-1}(\omega(r))^2\, dr < \infty$. Désignons par D_z le domaine $\cos\theta > \pi/2\, \omega(r)$, $r > r_0$ $(r_0 \geqq 0)$ du plan $z = re^{i\theta}$ et par $\overline{D}_z$ sa fermeture. Nous avons démontré le théorème suivant :

Théorème A. — *Soit* $H(z)$ *une fonction holomorphe dans* D_z *et continue sur* $\overline{D}_z$, *telle que* $\log|H(z)| = O\left(r \exp\left(\int^r u^{-1}\omega(u)\, du\right)\right)$ $(r \to \infty)$ *dans* D_z, *et telle que* $H(z) = O(e^{-a(r)})$ $(r \to \infty)$ *sur sa frontière,* $a(r) = o(r)$ *étant une fonction positive et croissante. Si*

$$\int^{\infty} \frac{a(r)}{r^2} e^{-\frac{\pi}{2}\int^r \frac{\omega(u)}{u}\, du}\, dr = \infty,$$

la fonction $H(z)$ *est identiquement nulle.*

Ce théorème contient le théorème de Carlson comme cas particulier; on le voit facilement en choisissant $\omega(r) = 0$, $r_0 = 0$, $a(r) = a$. La démonstration de ce théorème est basée sur des inégalités d'Ahlfors ([2]) dans la théorie de la représentation conforme et sur un théorème de Carleman ([3]).

Soit $\{\lambda_n\}$ une suite de nombres positifs croissants dont la fonction de distribution $n(t) = \sum_{\lambda_n < t} 1$ est telle que $n(t) = O(t)$ $(t \to \infty)$. Le théorème A nous permet d'obtenir les théorèmes suivants :

Théorème B_1. — *Soit* $F(z)$ *une fonction holomorphe dans* $x > 0$ *et continue dans* $x \geqq 0$, *telle que*

$$\log|F(z)| \leqq mx \log|x\, k(x)| + \sigma(r), \qquad k(x),\ \sigma(r) \uparrow, \quad \int^{\infty} r^{-2}\sigma(r)\, dr < \infty \qquad (x \geqq 0).$$

Soit $F(\lambda_n) = 0$ *avec* $n(t) \geqq mt\,(1/2 + \delta(t))$ *où* $\delta(t)$ *décroît vers zéro. S'il existe une fonction* $\omega(r)$ $(r \geqq r_0 \geqq 0)$, *continue et décroissante vers zéro telle que* $\int^{\infty} r^{-1}[\omega(r)]^2\, dr < \infty$ *et telle que*

$$\log k(r) = O\left(e^{\int^r \frac{\omega(s)}{s} ds}\right) \qquad (r \to \infty),$$

$$\int^{\infty} \left\{ \log \omega(r)\, k(r) - \frac{2}{\pi}(\omega(r))^{-1}\delta(r) \right\} d\left(e^{-\frac{\pi}{2}\int^r \frac{\omega(s)}{s} ds}\right) = \infty,$$

la fonction $F(z)$ *est identiquement nulle.*

Théorème B_2. — *Soit* $F(z)$ *une fonction holomorphe dans* $x > 0$ *et continue dans* $x \geqq 0$, *telle que*

$$\log|F(z)| \leqq mx \log x + Ax + \sigma(r), \qquad \sigma(r) \uparrow, \quad \int^{\infty} r^{-2}\sigma(r)\, dr < \infty \qquad (x \geqq 0).$$

([2]) *Cf.* Mandelbrojt, *Séries Adhérentes etc.*, Paris, 1952, p. 32-34.

([3]) *Cf.* Titchmarsh, *ibid.* ([1]), p. 130.

Soit $F(\lambda_n) = 0$ *avec* $n(t) \geqq mt\,(1/2 - \delta(t))$, *où* $\delta(t)$ *décroît vers zéro. S'il existe une fonction* $\omega(r)$ $(r \geqq r_0 \geqq 0)$ *continue et décroissante telle que*

$$\int^{\infty} r^{-1}[\omega(r)]^2\, dr < \infty$$

et telle que

$$(1) \qquad \begin{cases} \displaystyle\int^{\infty} \left\{ \log \omega(r) + \frac{2}{\pi}(\omega(r))^{-1}\, \delta_1(r) \right\} d\left(e^{-\frac{\pi}{2}\int^{r} \frac{\omega(s)}{s}\, ds}\right) = \infty, \\ \displaystyle\delta_1(r) = 2\int_0^{\infty} \delta(ru)\, \frac{1 + u^2}{1 + u^4}\, du, \end{cases}$$

la fonction $F(z)$ *est identiquement nulle.*

Si dans le théorème B_2, on suppose que $\int^{\infty} t^{-1}\,\delta(t)\, dt < \infty$, ce qui entraîne $\int^{\infty} v^{-1}\,\delta_1(v)\, dv < \infty$, la dernière hypothèse du théorème B_2 est toujours satisfaite, on le voit facilement en prenant, par exemple, $\omega(v) = (1/\log v \log\log v)$. Notre théorème se réduit alors à un théorème de M. Boas ([4]). Il faut toutefois remarquer que notre théorème est plus général que celui de M. Boas car il peut aussi admettre le cas $\int^{\infty} v^{-1}\,\delta(v)\, dv = \infty$. Choisissons, par exemple, $\delta(t) = (1/\log t \log\log t)$. On peut démontrer que dans ce cas $\int^{\infty} v^{-1}\,\delta(v)\, dv = \infty$ et $\delta_1(v) \leqq b\,\delta(v)$ où b est une constante bien déterminée. Si maintenant on prend $\omega(v) = (1/\log v \log\log v)$, on voit que la condition (1) est satisfaite.

En utilisant les théorèmes B_1, B_2 nous obtenons plusieurs résultats, plus particulièrement sur la fermeture de la suite $\{t^{\lambda_n}/F(t)\}$, le théorème de Bernstein, un théorème sur l'unicité du problème des moments de Stieltjes généralisée considéré par M. Mandelbrojt ([5]). Il est intéressant de remarquer que dans aucun de ces théorèmes nous ne faisons de restrictions sur la régularité de la suite croissante $\{\lambda_n\}$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines équations intégrales fonctionnelles.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Dans un travail antérieur ([1]) nous avons signalé que l'analyse symbolique se prêtait à l'étude de certaines équations intégrales singulières; nous nous proposons d'étendre les procédés que nous avons utilisés à l'étude d'équations intégrales fonctionnelles.

([4]) *Tran. Amer. Math. Soc.*, 61, 1947, p. 54-68.

([5]) **Mandelbrojt**, *ibid* (2), chapitre V.

(*) Séance du 27 avril 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 43.

Soit l'équation, d'inconnue $f(x)$,

$$f(\alpha t) + \lambda \int_0^\infty k(x, t) f(x)\, dx = g(t) \tag{1}$$

où α est une constante, $g(t)$ une fonction donnée, et supposons que le noyau $k(x, t)$ ait, au sens de Laplace, une transformée du type

$$\rho(s)\, e^{-x\psi(s)}.$$

Posant $f(t) \supset \varphi(s)$, $g(t) \supset \theta(s)$, l'équation (1) admet l'image

$$\frac{1}{\alpha}\varphi\left(\frac{s}{\alpha}\right) + \lambda \rho(s)\varphi[\psi(s)] = \theta(s). \tag{2}$$

Changeant dans (2), s en $\alpha\psi(s)$, il vient

$$\frac{1}{\alpha}\varphi[\psi(s)] + \lambda\rho[\alpha\psi(s)]\,\varphi\{\psi[\alpha\psi(s)]\} = \theta[\alpha\psi(s)]. \tag{3}$$

Il est alors immédiat que si la fonction $\psi(s)$ est telle que

$$\alpha\psi[\alpha\psi(s)] = s, \tag{4}$$

l'équation (3) prend la forme

$$\frac{1}{\alpha}\varphi[\psi(s)] + \lambda\rho[\alpha\psi(s)]\,\varphi\left(\frac{s}{\alpha}\right) = \theta[\alpha\psi(s)]. \tag{3'}$$

Par élimination de $\varphi[\psi(s)]$ entre (2) et (3'), on pourra calculer $\varphi(s)$ et en déduire la solution $f(t)$ de l'équation (1) par une intégrale de Bromwich.

Or l'équation (4) se ramène à l'étude de l'équation

$$F[F(s)] = s$$

que nous avons considérée dans des publications antérieures ([2]); nous saurons donc trouver des fonctions $\psi(s)$ solutions de (4).

Cette dernière admet en particulier la solution $\psi(s) = 1/\mu s$ ($\mu =$ const.), mais il est à noter qu'elle admet également des solutions fonctions de α, telles

$$\psi(s) = \frac{s}{\alpha}, \qquad \psi(s) = \mu - \frac{s}{\alpha}, \qquad \psi(s) = \frac{1}{\alpha}\,\frac{1}{\mu s - 1} \qquad (\mu = \text{const.}).$$

La méthode permet donc aussi d'étudier des équations intégrales du type précédent dans lesquelles le noyau dépend de α.

Applications. — Soit l'équation en $f(x)$

$$f(\alpha t) + \lambda \int_0^\infty t^{\frac{\nu}{2}} x^{-\frac{\nu}{2}} J_\nu(2\sqrt{tx}) f(x)\, dx = g(t) \qquad (\nu > -1).$$

On a ici

$$\rho(s) = \frac{1}{s^{\nu+1}}, \qquad \psi(s) = \frac{1}{s}$$

([2]) *Loc. cit., voir* aussi GHERMANESCU, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1190.

et les équations (2) et (3) donnent

$$\varphi(s)=\frac{\alpha^{\nu}}{\lambda^{2}-\alpha^{\nu-1}}\left[\frac{\lambda}{\alpha^{\nu}}\frac{1}{s^{\nu+1}}\theta\left(\frac{1}{s}\right)-\theta(\alpha s)\right],$$

d'où l'on tire

$$f(t)=\frac{1}{\lambda^{2}-\alpha^{\nu-1}}\left[\lambda\int_{0}^{\infty}t^{\frac{\nu}{2}}x^{-\frac{\nu}{2}}J_{\nu}(2\sqrt{tx})\,g(x)\,dx-\alpha^{\nu-1}g\left(\frac{t}{\alpha}\right)\right],\qquad \text{avec}\quad \lambda^{2}\neq\alpha^{\nu-1}.$$

D'autre part, pour $\lambda=\varepsilon\,\alpha^{(\nu-1)/2}(\varepsilon=\pm 1)$, le calcul montre que l'équation n'admet de solution que si $g(t)$ est de la forme

$$g(t)=\frac{1}{\alpha^{\nu+1}}F(t)+\frac{\varepsilon}{\alpha^{\nu+\frac{1}{2}}}\int_{0}^{\infty}t^{\frac{\nu}{2}}x^{-\frac{\nu}{2}}J_{\nu}(2\sqrt{tx})\,F(x)\,dx,$$

$F(t)$ étant une fonction arbitraire, et que dans ces conditions on a

$$f(t)=\frac{1}{2}\left[g\left(\frac{t}{\alpha}\right)+\varepsilon\int_{0}^{\infty}t^{\frac{\nu}{2}}x^{-\frac{\nu}{2}}J_{\nu}(2\sqrt{tx})\,h(x)\,dx+\alpha^{\frac{\nu-1}{2}}h\left(\frac{t}{\alpha}\right)\right],$$

$h(t)$ étant une fonction arbitraire.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de Dirichlet singulier.* Note de M. **Pierre Brousse**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étude du problème de Dirichlet pour des équations ayant un coefficient infini sur un morceau de la frontière. Ces équations, se rencontrent en élasticité et en aérodynamique.

1. Dans cette Note, nous donnons quelques résultats relatifs au problème de Dirichlet pour l'équation

$$(E_V)\qquad \Delta V(x,y)-\frac{k}{y}\frac{\partial V(x,y)}{\partial y}=0\qquad (\Delta,\ \text{laplacien};\ k,\ \text{constante positive}),$$

et un domaine D du plan xOy, simplement connexe et *adjacent à* Ox. La frontière de D sera ici formée d'un segment AB de Ox et d'une courbe Γ située tout entière dans le demi-plan $y>0$. On considère les points A, B comme faisant partie du segment AB.

$P(\xi,\eta)$ étant un point de $(\Gamma+AB)$, nous désignons les données sur la frontière par $\varphi(P)$ ou $\varphi(s)$, s étant l'abscisse curviligne de P.

Soit $\mathfrak{T}$ le problème de Dirichlet ainsi défini.

Nous utilisons également l'équation

$$(E_S)\qquad \Delta S(x,y)+\frac{k+2}{y}\frac{\partial S(x,y)}{\partial y}=0$$

déduite de la précédente par la transformation

$$V(x,y)=y^{k+1}S(x,y).$$

2. Supposons d'abord la fonction $\varphi(s)$ continue. En considérant un prolongement continu de $\varphi(P)$ dans le domaine D et une suite de domaines D_n qui

tend vers D en croissant, on arrive au théorème d'existence et d'unicité. *Lorsque la fonction $\varphi(s)$ est continue, le problème $\mathfrak{P}$ a une solution et une seule.*

Mais, par contre

Le problème de Dirichlet relatif à l'équation (E_S), *au domaine* D *et à des données continues sur* $(\Gamma + AB)$ *n'a, en général, pas de solution.*

Relativement au domaine D, l'équation (E_V) a une fonction de Green unique, l'équation (E_S) n'a pas de fonction de Green.

3. $M(x, y)$, $P(\xi, \eta)$ étant deux points de $(D + \Gamma + AB)$, mettons la fonction de Green relative à D et à (E_V), considérée comme fonction de P, sous la forme $y^{k+1}\eta W(M, P)$. *Alors, la solution du problème $\mathfrak{P}$ avec $\varphi(s)$ continue est*

$$V(x, y) = \frac{y^{k+1}}{2\pi}\left[\int_{\Gamma}\eta\,\varphi(P)\frac{dW}{dn}ds + (k+1)\int_{AB}\varphi(P)W\,ds\right]$$

(d/dn, dérivée normale intérieure).

La façon dont $V(x, y)$ se comporte sur Ox est bien déterminée. On a, par exemple, les deux propriétés suivantes :

Toute solution $V(x, y)$ de l'équation (E_V), s'annulant sur un segment AB de Ox et régulière dans un domaine adjacent à AB du côté des y positifs (si petit soit ce domaine) *est le produit de y^{k+1} par une fonction tendant vers une limite finie* lorsque le point $(x, y > 0)$ tend vers un point de AB distinct de A et de B. Cette limite est atteinte uniformément sur tout segment $A'B'$ porté par AB et *intérieur* à AB.

Toute solution $V(x, y)$ de l'équation (E_V), régulière dans D et telle que le quotient $V(x, y)/y^{k+1}$ s'annule sur le segment AB est identiquement nulle dans D.

4. Lorsque la fonction $\varphi(P)$ a sur $(\Gamma + AB)$ des discontinuités de première espèce en nombre fini, *le problème $\mathfrak{P}$ a encore une solution unique.* Si M_0 est un point de discontinuité situé sur AB, la solution V(M) est la somme d'une fonction tendant vers une limite bien déterminée lorsque M tend vers M_0 et de

$$C\int_0^{\theta}\sin^k t\,dt \qquad (C, \text{ constante}; \theta, \text{ angle } x\widehat{M_0}M).$$

5. On obtient de même des propriétés relatives aux discontinuités infinies et aux solutions de l'équation (E_S).

$P(\xi, \eta)$ étant un point variable de Γ, désignons par $\psi(P)$ une fonction continue et telle que le produit $\eta^{k+1}\psi(P)$ tende vers une limite finie lorsque le point P de Γ tend vers A ou vers B. Alors, l'équation (E_S) *a une solution unique,* $S(x, y)$, régulière dans D, prenant sur Γ la valeur $\psi(P)$, et telle que le produit $y^{k+1}S(x, y)$ s'annule à l'intérieur du segment AB et soit borné en A et en B.

M_0 étant un point fixe de AB, toute solution S(M) de l'équation (E_S), régulière dans D, nulle sur $(\Gamma + AB - M_0)$ et *telle que le produit* $(M_0M)^{k+2}S(M)$ *tende vers zéro avec la longueur* M_0M *est identiquement nulle.*

TOPOLOGIE. — *Variétés différentiables cobordantes.*
Note de M. **René Thom**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Cette Note reprend les définitions et notations de deux Notes antérieures ([1]) et ([2]). Toutes les variétés envisagées sont différentiables compactes.

1. *Définitions.* — Deux variétés *orientées* W_0^k, W_1^k, de même dimension k, sont *cobordantes*, s'il existe une variété à bord orientée compacte X^{k+1}, de bord W_0^k et W_1^k (disjointes), telle que :

$$\partial X^{k+1} = W_1^k - W_0^k. \tag{1}$$

Soit Ω_k l'ensemble des classes d'équivalence de variétés orientées de dimension k ainsi défini. La réunion de deux variétés représentant deux classes définit entre éléments de Ω_k une loi d'addition, qui fait de Ω_k un groupe abélien (*groupe de cobordisme* de dimension k) ; la classe nulle est la *classe des variétés-bords.* Le produit topologique de deux variétés définit sur les éléments associés des Ω_i une multiplication anticommutative, qui fait de la somme directe des Ω_k un anneau gradué Ω. Sans aucune condition d'orientabilité, on définit de même : deux variétés cobordantes mod 2, les groupes $\mathfrak{N}_k$ de cobordisme mod 2, et l'anneau $\mathfrak{N}$ des classes de cobordisme mod 2. Tout élément de $\mathfrak{N}$ est d'ordre 2.

Soient W_0^k, W_1^k deux sous-variétés orientées d'une même variété orientable V^n. S'il est possible de trouver dans le produit $V^n \times I$ une sous-variété à bord X^{k+1}, orientable, dont le bord se compose de W_0^k plongée dans $(V^n, 0)$ et de W_1^k plongée dans $(V^n, 1)$, et si (1) est vérifiée pour une orientation convenable de X^{k+1}, on dira que W_0^k et W_1^k sont *L-équivalentes.* Soit $L_k(V^n)$ l'ensemble des classes d'équivalence ainsi définies pour les sous-variétés de dimension k. Si $k < n/2$, les représentants de deux classes peuvent être supposés disjoints; leur réunion définit sur $L_k(V^n)$ *une structure de groupe abélien.* On définira de même l'ensemble $L_k(V^n; Z_2)$ des classes de L-équivalence mod 2. Si $n > 2k+2$, les groupes $L_k(S^n)$ et $L_k(S^n; Z_2)$ sont resp. isomorphes aux groupes de cobordisme Ω_k et $\mathfrak{N}_k$.

2. On a associé dans ([1]) à toute sous-variété W^{n-k} de V^n une application f : $V^n \to M(SO(k))$, dont la classe d'homotopie est bien déterminée. Désignons par $C_{n-k}(V^n)$ l'ensemble des classes d'application $f: V^n \to M(SO(k))$; pour $k > n/2$, $C_{n-k}(V^n)$ peut être muni d'une structure de *groupe de cohomotopie,* car $M(SO(k))$ est asphérique pour les dimensions $< k$. On peut alors montrer, grâce à une généralisation du théorème 2 de ([1]) aux applications de variétés à bord :

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 453.
([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 573.

THÉORÈME 1. — *L'ensemble* $L_{n-k}(V^n)$ *des classes de* L-*équivalence s'identifie à l'ensemble* $C_{n-k}(V^n)$ *des classes d'applications de* V^n *dans* $M(SO(k))$; *pour* $k > n/2$, *les groupes abéliens* $L_{n-k}(V^n)$ *et* $C_{n-k}(V^n)$ *sont canoniquement isomorphes. De même, l'ensemble* $L_{n-k}(V^n; Z_2)$ *des* L-*classes* mod 2 *s'identifie à l'ensemble des applications de* V^n *dans* $M(O(k))$.

Cas particulier : $V^n = S^n$. — En ce cas, le groupe de cohomotopie $C_{n-k}(S^n)$ n'est autre que le groupe d'homotopie $\pi_n(M(SO(k)))$. Nous obtenons ainsi :

THÉORÈME 2. — *Les groupes de cobordisme* Ω_k *et* $\mathfrak{N}_k$ *sont resp. isomorphes aux groupes d'homotopie* $\pi_{r+k}(M(SO(r)))$ *et* $\pi_{r+k}(M(O(r)))(k < r - 1)$.

3. *Les groupes* $\mathfrak{N}_k$. — La détermination du $2r$-type d'homotopie de $M(O(r))$ donne les résultats suivants :

THÉORÈME 3. — *Si une variété* V^n *a tous ses nombres caractéristiques de Stiefel-Whitney nuls, c'est une variété-bord* (mod 2) (3).

THÉORÈME 4. — *L'anneau* $\mathfrak{N}$ *des classes de cobordisme* mod 2 *est isomorphe à une algèbre de polynomes sur le corps* Z_2, *admettant un générateur* X_i *pour toute dimension i non de la forme* $2^m - 1$.

Pour i pair, on peut prendre pour générateur X_i la classe de l'espace projectif réel $PR(i)$; je ne connais pas, par contre, de construction générale des X_i pour i impair ; X_5 est la classe de la *variété de Wu Wen-Tsün* décrite en (4).

4. *Les groupes* Ω_k. — La détermination des groupes $\pi_{k+r}(M(SO(r)))$, $k \leq 7$, donne :

THÉORÈME 5. — *Les groupes* Ω_k *pour* $k \leq 7$, *sont* (5) :

$$\Omega_1 = \Omega_2 = \Omega_3 = 0; \quad \Omega_4 = Z; \quad \Omega_5 = Z_2; \quad \Omega_6 = \Omega_7 = 0.$$

Un générateur de Ω_4 est donné par la classe du plan projectif complexe $PC(2)$; ceci permet d'énoncer :

COROLLAIRE 6. — *Le nombre caractéristique de Pontrjagin* $P^4(V^4)$ *pour une variété orientée de dimension 4 est égal à* 3τ, *où* τ *désigne l'excès du nombre des carrés positifs sur celui des carrés négatifs de la forme quadratique définie par le cup-produit sur* $H^2(V_2; R)$ (6).

Le générateur de Ω_5 est la classe de la variété de Wu Wen-Tsün, citée plus haut.

En appliquant au complexe $M(SO(r))$ la C-théorie de J. P. Serre, on a :

(3) Ceci est la réciproque d'un théorème de L. Pontrjagin (*Math. Sbornik*, 21, (63), 1947, p. 233-284, th. 3).

(4) WU WEN-TSÜN, *Comptes rendus*, 230, 1951, p. 508-.

(5) Les résultats $\Omega_3 = \mathfrak{N}_3 = 0$, $\Omega_4 = Z$, ont été donnés par B. A. Rokhlin (Doklady, 81, 1951, p. 355 et 84, n° 2, 1952, p. 221) ; cette dernière Note contient le résultat erroné $\mathfrak{N}_4 = Z_2$ (au lieu de $Z_2 + Z_2$).

(6) Ce résultat avait été conjecturé par Wu Wen-Tsün, qui avait démontré (*Colloque de Topologie de Strasbourg*, Juillet 1951) que le nombre $P^4(V)$ est divisible par 3 ; il a également été donné par B. A. Rokhlin (*loc. cit.*).

THÉORÈME 7. — *Tous les groupes* Ω_i *sont finis pour* $i \not\equiv 0 \pmod 4$; *l'algèbre* $\Omega \otimes Q$ (Q : *corps des rationnels*) *est isomorphe à une algèbre de polynomes admettant un générateur* Y_{4m} *pour toute dimension divisible par* 4.

On peut prendre pour Y_{4m} la classe de l'espace projectif complexe PC($2m$).

COROLLAIRE 8. — *Si tous les nombres caractéristiques de Pontrjagin d'une variété* V^n *sont nuls, il existe un entier non nul* N *tel que la variété multiple* N.V *soit une variété bord.*

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur les solutions numériques du problème de la chaleur.* Note (*) de M. NOËL MIGNOT, présentée par M. Gaston Julia.

On démontre pour certaines équations aux différences des propriétés analogues à celles des équations de Sturm-Liouville.

Soit l'équation E avec les conditions aux limites C_1 ou C_2 :

(E) $(K(x)\,u'_x)'_x - B(x)\,u(x,t) = C(x)\,u'_t, \quad a \leqq x \leqq b;\ t \geqq 0;\ K > 0;\ C > 0;\ B \geqq 0.$

(C_1) $u_a - hu'_a = p, \quad u_b + Hu'_b = q, \quad h \geqq 0;\ H \geqq 0.$

(C_2) $u_a = u_b, \quad K_a u'_a = K_b u'_b.$

On utilise ([1]) le quadrillage de pas Δx, Δt. Un nœud sera noté $(j; k)$ au lieu de $(j\Delta x, k\Delta t)$.

Les dérivées par rapport à x seront représentées par des différences du même ordre que ces dérivées. On représentera l'équation au point $(j; k+\alpha)\, 0 \leqq \alpha < 1$. La dérivée par rapport au temps sera représentée par une expression d'un ordre quelconque. Cherchons pour le problème homogène des solutions de la forme $u(j; k) = f(j)\,\psi(k)$ les variables se séparent et il vient :

$$(1)\qquad \frac{K(j-1)+K(j)}{2}f(j-1) - \frac{K(j-1)+2K(j)+K(j+1)}{2}f(j) + \frac{K(j)+K(j+1)}{2}f(j+1) - \Delta x^2 B(j) f(j) = -\lambda C(j) f(j)\,\Delta x^2.$$

Nous désignerons par $L_j(f)$ le premier membre qui comporte une erreur en Δx^2. Il faut déterminer λ pour que (1) admette des solutions non nulles satisfaisant à C'_1 ou C'_2 qui s'écrivent :

$$C'_1 \begin{cases} f(0)[(1-l)\Delta x + h] + f(1)(l\Delta x - h) = 0, \\ f(N-1)[(1-l')\Delta x - H] + f(N)[l'\Delta x + H] = 0, \end{cases}$$

$$C'_2 \begin{cases} [K(0)+l(K(1)-K(0))][f(1)-f(0)] = [K[n-1]+l'(K(n)+K(n-1))][(f(n)-f(n-1)], \\ f(0)+l(f(1)-f(0)) = f(n-1)+l'(f(n)-f(n-1)). \end{cases}$$

$\psi(k)$ sera déterminé par $D_\alpha(\psi(k)) = -\lambda\,\Delta t\, M_\alpha[\psi(k)]$.

$M_\alpha[\ ]$ symbolise une moyenne de l'expression entre crochets pour représenter l'équation au point $(j, k+\alpha)$.

(*) Séance du 20 avril 1953.

([1]) L. COLLATZ, *Numerische Behandhung von differential gleichungen*, p. 209 et suivantes. Springer-Verlag-Berlin Gottingen Heidelberg, 1951.

$D_\alpha[\ \ ]$ est la représentation de $\Delta u'_l$ en $(j; k+\alpha)$.

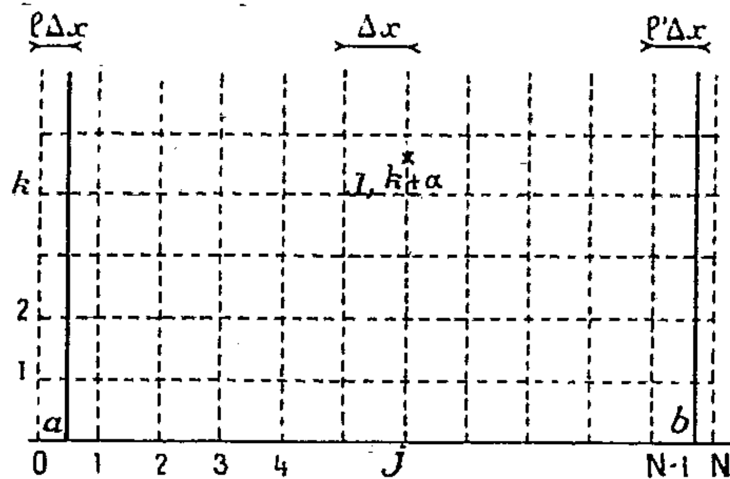
On a posé $a = l\Delta x$, $0 \leqq l < 1$, $b = (N-1) + l'\Delta x$, $0 < l' \leqq 1$, l'erreur sur une ligne de C'_1 a pour partie principale $h\Delta x f''(l-(1/2))$ si $l \neq (1/2)$; si $l = (1/2)$ elle est en Δx^2; il y aura intérêt à prendre $l = l' = (1/2)$ dans le cas général et l ou l' nul si h ou H nul. Pour C'_2 l'erreur est en Δx si l ou l' différents de $1/2$ en Δx^2 si $l = l' = (1/2)$. Le problème de la recherche de f sera dit autoadjoint si pour f et g satisfaisant aux conditions aux limites on a $\sum_{j=1}^{N-1}[f(j)L_j(g) - g(j)L_j(f)] = 0$ c'est-à-dire

$$[K(0)+K(1)][f(1)g(0)-g(1)f(0)] = [K(n)+K(n-1)][f(n)g(n-1)-f(n-1)g(n)].$$

Le problème est autoadjoint pour C'_1. Il l'est pour C'_2 sous la condition

$$[K(0)K(n) - K(1)K(n-1)][l'+l-1] + [l'-l][K(1)K(n) - K(0)K(n-1)] = 0$$

qui est remplie en particulier si $l = l' = 1/2$ ou si K est constant.



On démontre que si le problème est autoadjoint, λ est réel.

Le problème sera dit défini si, quel que soit $f(j)$ satisfaisant aux conditions aux limites on a $\sum_{j=1}^{N-1} f(j)L_j(f) < 0$.

En formant cette expression, on voit que le problème est défini avec C'_1 sous les conditions suffisantes N :

(N) $\qquad f(1)[f(0)-f(1)] \leqq 0, \qquad f(n-1)[f(n)-f(n-1)] \leqq 0,$

qui sont remplies d'elles-mêmes car $|l| \leqq 1$, $|l'| \leqq 1$. Pour les conditions C'_2 le problème est défini en particulier si $l = l' = 1/2$ ou si K est constant. En écrivant

$$\begin{aligned}\sum_{j=1}^{N-1} f(j)L_j(f) = &-\sum_{j=1}^{N-1}[K(j-1)+2K(j)+K(j+1)]f^2(j) - \Delta x^2\sum_{j=1}^{N-1}B(j)f^2(j)\\ &+\sum_{j=1}^{N-2}\frac{K(j)+K(j+1)}{2}(f(j)+f(j+1))^2\\ &+\frac{K(0)+K(1)}{2}f(1)(f(0)+f(1))\\ &+\frac{K(n)+K(n-1)}{2}f(n-1)(f(n)+f(n-1))\end{aligned}$$

on voit que si les conditions aux limites imposent la condition P :

$$\text{(P)} \qquad [K(0)+K(1)]f(1)[f(0)+f(1)] + [K(n)+K(n-1)]f(n-1)[f(n)+f(n-1)] \geqq 0,$$

on pourra écrire ([2]) $0 < \lambda\,\Delta x^2 < \{[4K(j)+B(j)\Delta x^2]/C(j)\}$ maximum. La condition P est vérifiée pour C'_1 sous les conditions suffisantes

$$\Delta x\left(\frac{1}{2}-l\right)+h>0, \qquad \left(l'-\frac{1}{2}\right)\Delta x+H>0.$$

Elle est remplie pour les conditions C'_2 en particulier si $l=l'=1/2$ ou si K constant.

Pour un problème autoadjoint défini vérifiant les conditions P on a $0<\lambda\,\Delta x^2<[(4K+B\,\Delta x^2)/C]$ maximum et l'on démontre que ces bornes peuvent être approchées autant qu'on le veut, en prenant Δx assez petit. La démonstration est calquée sur celle donnée par Collatz ([3]) pour les équations différentielles.

On verra dans une prochaine publication les conséquences de ces résultats sur le choix d'un schéma de calcul et sur sa stabilité.

CALCUL GRAPHIQUE. — *La dérivation successive des courbes expérimentales, et son lissage.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons, dans diverses publications, éclairé le problème de la recherche d'une courbe interprétant les points expérimentaux, lequel peut soulever des difficultés inattendues : ainsi, du fait même de l'organisation des expériences, la solution serait entachée d'une incertitude fonction trigonométrique de l'intervalle expérimental, ce que nous retrouverons tout à l'heure. Mais la recherche des caractères infinitésimaux d'une telle courbe est encore plus épineuse car, n'étant susceptibles que d'une définition mathématique très abstraite, ils ne peuvent être liés physiquement aux données. D'où la nécessité d'un algorithme pratique indirect qui, d'une part, est très différent de la pure définition mathématique et, d'autre part, apporte aux données un trouble plus ou moins profond. En sorte que si, par exemple, il y a bien, en physique, entre fonction, intégrale, dérivée, dérivées successives, les mêmes relations notionnelles qu'en analyse, les relations opérationnelles n'existent plus : la dérivée seconde y'' doit se calculer à partir de y, par un procédé spécial, et non à partir

([2]) G. O'Brien, Morton A. Hyman and Sidney Kaplan, *Journal of Mathematics and Physics*, 1950, p. 223 et suiv.

([3]) *Eigenwertprobleme und ihre numerische behandlung.* Chelsea publishing Company, 1948, p. 126 et suiv.

(*) Séance du 27 avril 1953.

de y' à titre de dérivée. C'est, sous un aspect infiniment plus grave, la règle que, si l'on doit exploiter dans un calcul une courbe expérimentale que l'on aura lissée, il faut soumettre à ce calcul les ordonnées brutes et non les ordonnées ainsi régularisées, car l'imperfection qu'elles conservent a perdu son pur caractère accidentel.

Modifiant légèrement, pour la rendre plus simple en théorie et dans l'application, notre ancienne définition expérimentale de la dérivée, nous prenons pour valeur de la dérivée, à l'abscisse moyenne, le quotient, par N^2h, h étant l'équidistance des ordonnées au nombre de $2N$, de l'excès de la somme $(y_{N+1}+\ldots+y_{2N})$ sur la somme $(y_1+\ldots+y_N)$, ce qui suppose que sur l'intervalle $2Nh$, y est largement représentable par une fonction du deuxième degré.

Selon la même idée, y étant largement représentable par une fonction du troisième degré sur l'intervalle $4Nh$, la dérivée seconde, à l'abcisse moyenne, sera le quotient par $2Nh$ de l'excès de la somme $[(y_1+\ldots+y_N)+(y_{3N+1}+\ldots+y_{4N})]$ sur la somme $[(y_{N+1}+\ldots+y_{2N})+(y_{2N+1}+\ldots+y_{3N})]$, expression construite par généralisation de la différence de deux différences premières consécutives. Sur l'intervalle $4Nh$, y'' se trouve représentable par une formule du premier degré et non du troisième, mais cette chute est l'inévitable conséquence de la baisse de précision expérimentale due à la dérivation double.

En généralisation de même pour le cas de 8 N ordonnées, l'expression

$$(y_8-y_7-y_6+y_5)-(y_4-y_3-y_2+y_1),$$

différence de deux différences secondes consécutives telles que nous les formons, on serait conduit à la dérivée troisième [1]. On retrouve, avec une signification différente, nos formules d'il y a 20 ans [2].

Il faut, bien entendu, calculer les dérivées pour tous les points consécutifs. Les courbes ne sont presque plus dentelées, mais elles présentent des ondulations complexes lentes, qu'un lissage graphique facile corrige dans le cas de y', mais qui, par leur ampleur devenue considérable, constituaient un obstacle insurmontable à partir de y''. Or, nous venons de trouver un mode de correction pratiquement parfait (nous n'avons pas, en fait, dépassé la dérivation seconde, mais on peut généraliser), en considérant y'' comme troublé par des termes sinusoïdaux ayant pour périodes l'intervalle de calcul $4Nh$ et ses sous-multiples, et des sous-multiples de l'intervalle expérimental. On élimine successivement ces termes, malgré leur ampleur, en effectuant sur les résultats bruts une intégration empirique centrée successivement sur chacune des ordonnées et portant sur la période correspondante, en commençant par la période $4Nh$. L'allure du graphique

---

(1) On peut aussi l'obtenir par d'autres formules.

(2) *Publ. Scient. Techn. Min. Air*, série grise, 36, appendice II.

résiduel indique très nettement la période d'un second terme perturbateur dont la prise en considération suffira. On termine par un lissage graphique facile.

Nous avons expérimenté la méthode avec la loi y d'un phénomène thermocinétique assez complexe dont la dérivée seconde, positive, admettait un maximum pour tendre ensuite lentement vers zéro. Nous avons contrôlé l'objectivité des résultats en faisaint varier l'ampleur $4Nh$ du « rateau de dérivation », ce qui bouleverse complètement les calculs numériques. On trouvera ci-dessous quelques valeurs très concordantes obtenues ainsi pour la dérivée seconde :

N = 2.................	0,0082	0,0103	0,0051
N = 3.................	0,0080	0,01025	0,00525
N = 4.................	0,0082	0,0101	0.0051

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Convergence de la répartition empirique vers la répartition théorique*. Note de M. **Robert Fortet** et Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit $\mathfrak{X}$ un espace quelconque de points (x); $\mathcal{B}$ un corps borélien de sous-ensembles e de $\mathfrak{X}$, contenant $\mathfrak{X}$ lui-même; $P(e)$ une loi de probabilité sur $[\mathfrak{X}, \mathcal{B}]$ [fonction d'ensemble ≥ 0 définie et complètement additive pour $e \in \mathcal{B}$, avec $P(\mathfrak{X}) = 1$]; $X_1, X_2, \ldots, X_n, \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires prenant leurs valeurs dans $\mathfrak{X}$, tous de même loi $P(e)$. Soit $\varphi(e; x)$ la caractéristique de l'ensemble e, [$\varphi(e, x) = 1$ si $x \in e$; $\varphi(e, x) = 0$ si $x \notin e$] posons $P_n(e) = \frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} \varphi(e, X_j)$; $P_n(e)$ est une loi de probabilité aléatoire; lorsque la suite $\{X_n\}$ est d'un type convenable (suite d'éléments indépendants, en chaîne strictement stationnaire, etc.), l'étude de la convergence stochastique de $P_n(e)$ vers $P(e)$ pour $n \to +\infty$ peut être considérée comme un des problèmes fondamentaux du Calcul des probabilités. Dans le cas où $\mathfrak{X}$ est la droite réelle il est au moins partiellement résolu par le classique théorème de Glivenko-Cantelli; on peut établir les théorèmes beaucoup plus généraux suivants :

Supposons que $\mathfrak{X}$ est séparable, distancié, que $\mathcal{B}$ contient les sphères de $\mathfrak{X}$ et que les X_n sont mutuellement indépendants. Soit C_1 la classe des fonctions numériques de point, $f(x)$, définies sur $\mathfrak{X}$ pour lesquelles

$$\underset{x' \text{ et } x'' \in \mathfrak{X}}{\text{b. s.}} \frac{|f(x') - f(x'')|}{(x', x'')} < +\infty,$$

où (x', x'') désigne la distance des points x' et x''; pour $f \in C_1$ on posera

$$M(f) = \underset{x' \text{ et } x'' \in \mathfrak{X}}{\text{b. s.}} \frac{|f(x') - f(x'')|}{(x', x'')}.$$

Soit C_2 le sous-ensemble de C_1 constitué par les fonctions $f(x)$ telles que

$$\underset{x \in \mathfrak{X}}{\text{b. s.}} |f(x)| < +\infty.$$

Pour $f \in C_2$ on posera :

$$N(f) = \underset{x \in \mathfrak{X}}{\text{b. s.}} |f(x)|.$$

THÉORÈME I. — *Si* $P(e)$ *est telle que* $\int_{\mathfrak{X}} (x_0, x)\, dP(e) < +\infty$ *où* x_0 *est un point quelconque de* $\mathfrak{X}$, *lorsque* $n \to +\infty$, *quel que soit le nombre positif, fini,* ρ, *presque sûrement la moyenne arithmétique* $\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n} f(X_j)$ *tend vers* $\int_{\mathfrak{X}} f(x)\, dP(e)$, *uniformément en* f *pour* $f \in C_1$ *avec* $M(f) \leqq \rho$.

THÉORÈME II. — *Lorsque* $n \to +\infty$ *quel que soit le nombre positif, fini* ρ, *presque sûrement la moyenne arithmétique :* $(1/n) \sum_{\tau=1}^{n} f(X_\tau)$ *tend vers* $\int_{\mathfrak{X}} f(x)\, dP(e)$, *uniformément en* f *pour* $f \in C_2$ *avec* $M(f) + N(f) \leqq \rho$.

Ces deux théorèmes sont susceptibles d'extensions au cas où la suite $\{X_n\}$ est strictement stationnaire.

On peut obtenir de très nombreuses applications des deux théorèmes précédents; citons les suivantes :

Application I. — Supposons : 1° que $\mathfrak{X}$ est la droite réelle avec la distance euclidienne habituelle; 2° que $P(e)$, définie par sa fonction de répartition $F(x)$ est telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x|\, dF(x) < +\infty,$$

soit $F_n(x)$ la fonction de répartition (aléatoire) de $P_n(e)$; on a presque sûrement

$$\lim_{n \to +\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |F_n(x) - F(x)|\, dx = 0.$$

Application II. — Supposons : 1° que $\mathfrak{X}$ est un plan réel avec la distance euclidienne habituelle, soit $\mathfrak{X}'$ un demi-plan arbitraire de $\mathfrak{X}$ (pour fixer les idées la droite limitant $\mathfrak{X}'$ est considérée comme extérieure à $\mathfrak{X}'$); 2° que $P(e)$ est absolument continue par rapport à la mesure de Lebesgue sur $\mathfrak{X}$. On peut démontrer que :

THÉORÈME III. — *Lorsque* $n \to +\infty$ *presque sûrement* $P_n(\mathfrak{X}')$ *tend vers* $P(\mathfrak{X}')$ *uniformément en* $\mathfrak{X}'$.

Ce théorème étend et précise un théorème (encore non publié) démontré par J. Wolfowitz.

BALISTIQUE. — *Sur les ondes explosives sphériques dans les mélanges d'acétylène et d'air.* Note (*) de MM. Heinz Freiwald et Hans Ude, présentée par M. Georges Darrieus.

En utilisant un dispositif expérimental analogue à celui de MM. N. Manson et F. Ferrié ([1]) nous avons pu enregistrer des ondes explosives sphériques dans des mélanges d'acétylène et d'air.

Dans nos essais nous avons utilisé un dispositif analogue à celui des auteurs précités ([1]). Les mélanges gazeux étaient introduits dans des ballons-sondes. L'amorçage (détonateur électrique SFM; force 2 g, sans relais) était placé au centre du ballon. Les enregistrements ont été effectués sur un tambour tournant de 31, 8 cm de diamètre muni de film sensible de 36 mm de largeur avec une vitesse de déplacement de film de l'ordre de 50 m/s, le ballon étant placé derrière une fente horizontale. En outre nous avons fait des prises de vue au moyen d'une chronoloupe de Zeiss-Ikon (environ 6000 images/s).

Nous avons observé que la détonation des mélanges d'acétylène technique et d'air de différentes compositions était provoquée par le détonateur électrique non seulement dans des ballons d'un volume de 90 l environ (Ø 55 cm) mais même dans des ballons d'un volume de 2,5 m^3 (Ø 170 cm). Dans nos conditions d'essai les limites de détonation sont environ : 8 à 19 % C_2H_2. Elles sont nettement plus étroites que pour la détonation dans des tubes (4 — 50 % C_2H_2) selon Breton ([2]) :

La figure 1 montre la détonation d'un détonateur au centre d'un ballon en latex rempli avec de l'air. On observe la lumière de la détonation et l'image du ballon illuminé par cette lumière.

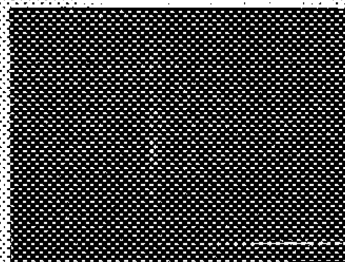


Fig. 1. — Détonation d'un détonateur dans un ballon.

La figure 2 reproduit l'enregistrement de la détonation d'un mélange à 12,5 % de C_2H_2 avec de l'air. On observe la trace de l'onde explosive sphérique sortant de A (*voir* le schéma de la figure 2) jusqu'à l'enveloppe du

(*) Séance du 13 avril 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 139.

([2]) M. J. Breton, *Ann. des Comb. Liq.*, 11, 1936, p. 487.

ballon (d = diamètre du ballon = 90 cm) et la lumière des gaz de la décomposition explosive. La vitesse de la détonation est 1 920 m/s. Après 0,63 ms on peut apercevoir (seulement sur le film négatif, la copie ne rendant pas les

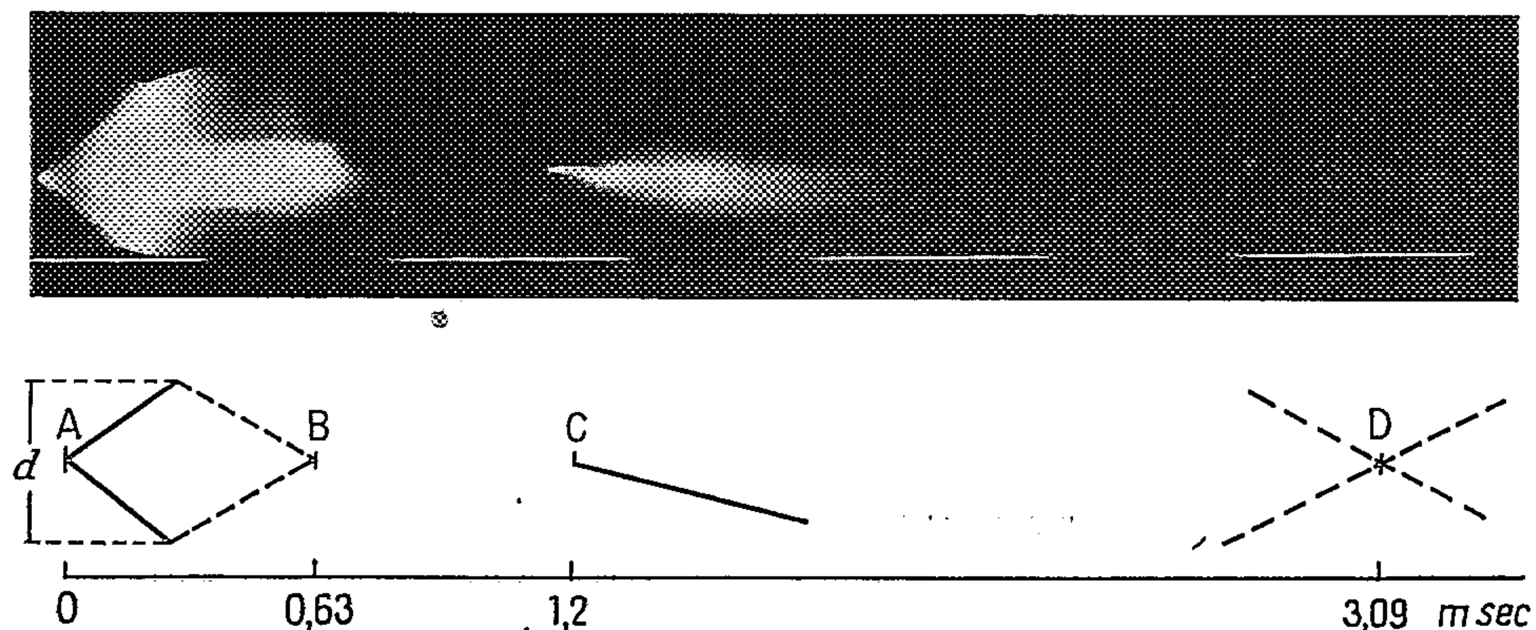


Fig. 2. — Détonation d'un mélange de 368 l de C_2H_2 (12,5 %); air dans un ballon d'un diamètre de 90 cm Amorçage par détonateur.

détails) dans la lumière des gaz de la décomposition explosive la rencontre (au point B) d'une onde sphérique rétrograde, réfléchie par l'enveloppe du ballon et possédant une vitesse de 1 160 m/s, 1,2 ms après le commencement de la détonation du mélange, on remarque (au point C) la naissance d'une onde nouvelle avec une vitesse de 840 m/s, peut-être provoquée par une réflexion de

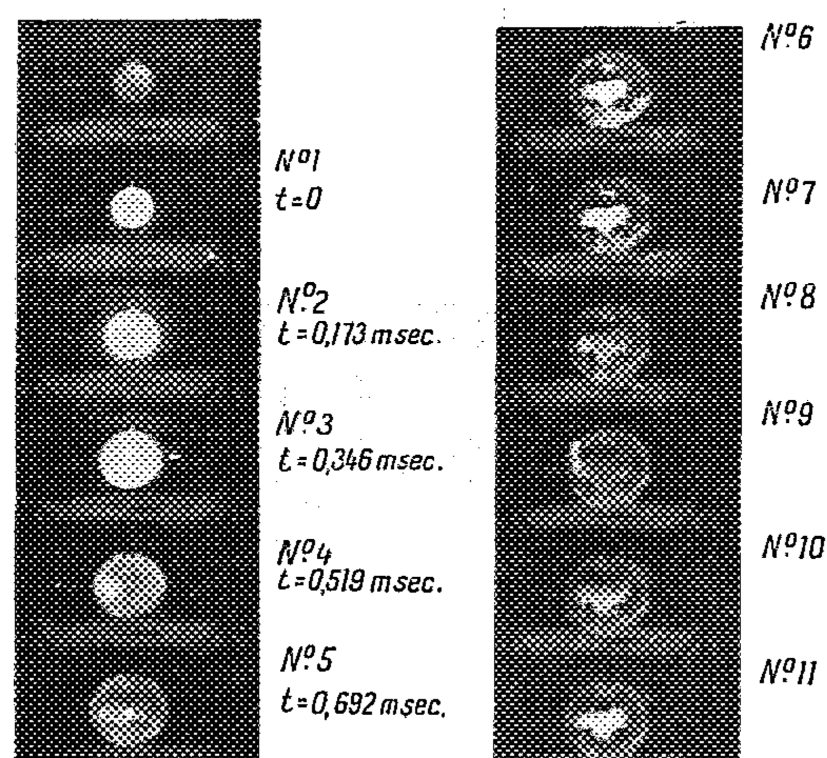


Fig. 3. — Prises de vues de chronoloupe d'une détonation d'un mélange de 88 l de C_2H_2 (12,5 %); air. Amorçage par détonateur. Diamètre du ballon : 50 cm. 5780 images par seconde.

l'onde provenant de B sur le front des gaz de détonation ; plus tard (3,09 m/s) on trouve en D encore une fois la rencontre d'ondes sphériques avec des vitesses d'environ 1 100 m/s.

Les vitesses des ondes sphériques de la détonation, mesurées dans différents mélanges C_2H_2 — air, concordent avec celles observées dans les tubes par Breton ([2]).

La figure 3 montre les prises de vues au moyen de la chronoloupe d'une autre détonation d'un mélange à 12,5 % de C_2H_2 avec de l'air dans un ballon de 50 cm de diamètre. Sur l'image n° 5 on observe un point clair au centre du ballon correspondant à la rencontre des ondes réfléchies sur le front des gaz de détonation (point C sur la figure 2).

On observe les mêmes variations de l'intensité de la lumière non seulement sur le film du tambour tournant (*fig.* 2), mais encore sur le film de la chronoloupe (*fig.* 3), en tenant compte du diamètre du ballon.

Les enregistrements et prises de vues par chronoloupe montrent bien l'existence d'une onde explosive sphérique provoquée par un détonateur dans des mélanges C_2H_2 — air.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Essai théorique sur la diffusion dans un fluide en mouvement.* Note (*) de M. **Charles Bory**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans le cas de l'écoulement laminaire d'un gaz le frottement interne et la conductibilité thermique ont reçu une explication très satisfaisante en admettant que leur raison est dans un transport de quantité de mouvement et d'énergie cinétique décoordonnée par les molécules qui diffusent. Cette théorie, dûe à Maxwell, a été étendue par Prandtl et Kármán au cas d'un écoulement turbulent. Dans l'un comme dans l'autre cas les échanges sont supposés se faire par voie discontinue, l'apparente continuité du phénomène résultant d'un effet statistique. A l'inverse respectant cette apparence de continuité nous nous proposons de présenter les grandes lignes d'une théorie de la viscosité et de la conduction, moléculaire ou turbulente, qui reste dans le continu.

Rapportant le phénomène à des axes $Oxzy$ entraînés à la vitesse générale de l'écoulement nous pourrons considérer que le fluide est immobile; de plus, nous plaçant dans le cas le plus simple, nous supposerons que la diffusion ne s'effectue que suivant une seule direction, nous la prendrons pour axe des y. Considérons alors la tranche fluide d'épaisseur dy_0 à l'ordonnée y_0, comprise entre deux portions de plan perpendiculaires à Oy d'aires égales à l'unité. Elles renferment à l'instant o la masse $\rho_0\,dy_0$ qui, après diffusion, s'est répartie à l'instant t de façon que la tranche parallèle, d'épaisseur dy, d'ordonnée y (et toujours de 1 cm² de surface de base) en renferme la partie

$$dm = \rho_0\,dy_0\,dy f[y - y_0,\ t]. \tag{1}$$

La fonction f doit être paire en $(y - y_0)$ si nous supposons que la diffusion

(*) Séance du 20 avril 1953.

s'effectue symétriquement de part et d'autre de y_0. De plus la conservation de la masse exige que $\int_{-\infty}^{+\infty} f[y-y_0, t]\,dy = 1$ quel que soit t. On voit alors facilement que ces deux conditions entraînent que la masse contenue dans tout élément dy est indépendante du temps; l'écoulement ainsi représenté est à densité constante. Nous ferons maintenant l'hypothèse que f s'exprime en fonction de la combinaison de variables : $\alpha = (y-y_0)g(t)$ où $g(t)$ est fonction du temps seulement. $F(\alpha)$ étant une fonction appropriée assujettie à la seule condition *a priori* d'être paire en α [1], la formule (1) peut se mettre sous la forme

$$(2)\qquad dm = \frac{\rho_0}{K_0} g(t)\,dy\,dy_0 F[(y-y_0)g(t)] \qquad \text{avec} \quad K_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha)\,d\alpha.$$

Soit dans le plan des xz une surface S de 1 cm² et un élément dy_0 dont nous supposerons l'ordonnée négative. La masse diffusée à partir de dy_0 dans le temps t qui a traversé S est celle qui se trouve dans tous les éléments dy d'ordonnées positives, elle est donc

$$(3)\qquad \delta m = \frac{\rho_0}{K_0} g(t)\,dy_0 \int_0^{\infty} F[(y-y_0)g(t)]\,dy.$$

La masse totale qui a traversé S dans le sens des y positifs s'obtient par

$$m = \int_{y_0=-\infty}^{y_0=0} \delta m = \frac{\rho_0}{K_0} g \int_{-\infty}^{0} dy_0 \int_0^{+\infty} F[(y-y_0)g]\,dy = \frac{\rho_0 K_1}{K_0 g}$$

avec

$$K_1 = \int_0^{\infty} d\beta \int_{\beta}^{\infty} F(\alpha)\,d\alpha$$

après les changements de variables $\alpha = (y-y_0)g$, $\beta = -gy_0$.

La masse δm provient d'une distance de S égale à y_0, on peut définir pour la masse m une distance moyenne de provenance l par : $ml = \int_{y_0=-\infty}^{y_0=0} y_0\,\delta m$ le calcul de l conduit à : $l = K_2/K_1 g$ avec $K_2 = \int_0^{\infty} \beta\,d\beta \int_{\beta}^{\infty} F(\alpha)\,d\alpha$.

Supposons maintenant le fluide non isotherme, la température, fonction de y seul, étant $\theta = \theta_0 + \Gamma y$ avec Γ constant. La masse m qui franchit S entre les instants zéro et t et qui provient en moyenne de l'ordonnée $-l$ transporte dans le sens des y croissants la quantité de chaleur : $Q = mC[\theta_0 - \Gamma l]$ (avec C chaleur spécifique). La masse qui diffuse en sens inverse transporte : $Q' = mC[\theta_0 + \Gamma l]$. De cet échange résulte le passage dans le temps t et à travers l'unité de surface d'une quantité de chaleur vers les y croissants

(1) $F(\alpha)$ doit évidemment rendre convergentes toutes les intégrales que nous aurons à utiliser.

égale à : $q = Q - Q' = 2mCl\Gamma = -(2K_2 l_0 C/K_0 g^2)\Gamma$. q devant être proportionnel au temps nous devons poser : $1/g^2 = At$ d'où $g(t) = 1/\sqrt{At}$. En identifiant avec l'équation de la conduction $q = -\lambda t(d\theta/dy)$ on obtient :

$$(4) \qquad \lambda = \frac{2K_2\rho_0 CA}{K_0}.$$

Nos hypothèses conduisent donc bien à la loi de Fourier pour le passage de la chaleur et elles permettent de relier entre elles la diffusion thermique mesurée par : $a = \lambda/\rho_0 C$ et la diffusion matérielle mesurée par A.

Revenons maintenant à des axes fixes dans l'espace et supposons un écoulement de vitesse $u = u_0 + \gamma y$ avec u_0 et γ constants. Un raisonnement analogue au précédent permet de montrer que les masses qui diffusent transportent à travers S, dans le temps t, une quantité de mouvement : $\Delta mv = (-2K_2/K_0)\rho_0 At\gamma$, ce qui introduit la tension tangentielle : $\tau = \Delta mv/t = (-2K_2/K_0)A\rho_0\gamma$. En identifiant à la relation classique de la viscosité $\tau = (-\mu\, du)/dy$ on a

$$(5) \qquad \frac{\mu}{\rho_0} = \nu - \frac{2K_2}{K_0}A.$$

Ici A apparaît comme proportionnel à la viscosité cinématique ν. En éliminant A entre (4) et (5) on a la relation de Maxwell : $\lambda/C\rho\nu = 1$, qui relie en première approximation la conductibilité thermique à la viscosité.

Nous nous sommes placés dans les conditions les plus simples, il est possible d'étendre la théorie au cas d'une diffusion s'effectuant suivant les trois directions de l'espace, au cas de gradients de température et de vitesses non constants, au cas enfin où la diffusion ne s'effectue de façon ni homogène ni isotrope comme cela a lieu dans bien des écoulements turbulents. Ces différentes études feront l'objet d'une publication plus étendue.

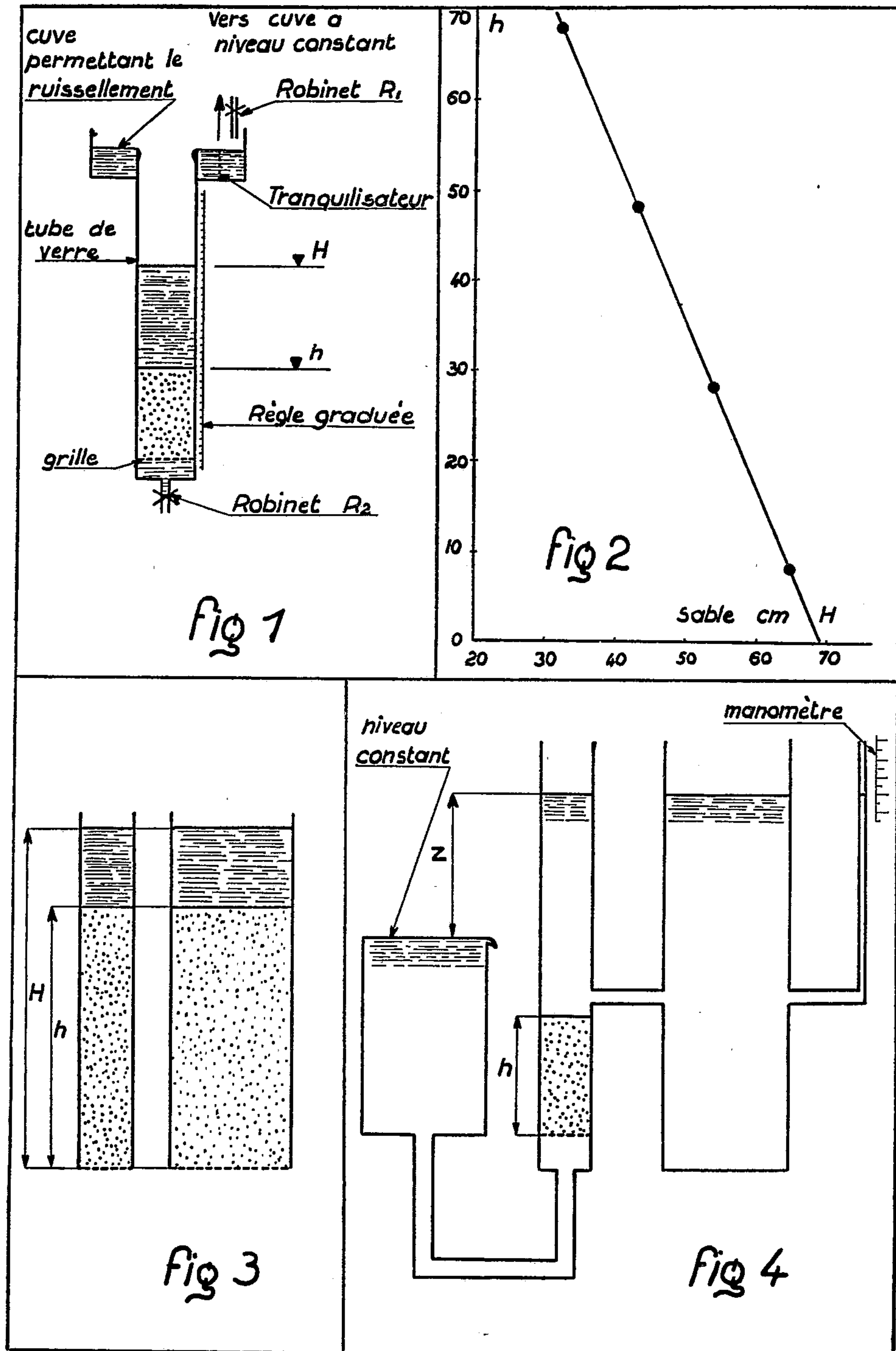
HYDRAULIQUE. — *Étude du coefficient de perméabilité d'un milieu poreux.* Note de M. **Pierre Guevel**, transmise par M. Charles Camichel.

Détermination précise du coefficient de perméabilité du sable utilisé pour l'étude sur maquette des phénomènes d'infiltration.

Nous avons réalisé un appareil qui permet de déterminer avec précision le coefficient de perméabilité k d'un sable donné, et d'étudier sa variation en fonction de la porosité P et de la température T.

Cet appareil (*fig.* 1) est constitué par un tube de verre vertical alimenté au moyen d'une cuve dont le dispositif de trop plein maintient le débit rigoureusement constant.

On remplit de sable jusqu'à la cote h_1 l'eau se stabilise à la cote H_1 comptée au-dessus du même plan horizontal arbitrairement choisi. Nous ajoutons



ensuite du sable pour atteindre successivement les niveaux h_2, h_3, ..., h_n auxquels correspondent les cotes du plan d'eau H_2, H_3, ..., H_n.

La pente de la droite (h, H) donne la perte de charge par unité de longueur J pour une vitesse brute d'infiltration Q/S.

Le tube de verre n'étant pas parfaitement calibré, on rapporte tous les résultats à une même section S_0 par application de la loi de Darcy.

On tient compte également des variations du coefficient de viscosité μ en fonction de la température au moyen des tables de M. Duclaux.

La porosité est maintenue identique dans toute la colonne, en introduisant des poids de sable sec proportionnels aux volumes des différents tronçons.

Moyennant ces précautions, la pente des droites (h, H) est connue avec une précision supérieure à 0,005 (*fig.* 2).

Les résultats obtenus fournissent pour J une expression de la forme

$$J = kV^n,$$

avec $n = 1,02$, ainsi que les valeurs de k en fonction de p et de T.

Comme on le voit, une très légère divergence apparaît vis-à-vis de la loi de Darcy; cette divergence, due à la dimension des grains du sable de Leucate utilisé, est d'ailleurs pratiquement négligeable, ce qui justifie l'adoption du sable choisi, particulièrement remarquable par la comparabilité que lui confèrent sa propreté et la solidité de ses grains.

Pour étudier l'influence des fuites aux parois, on a comparé les débits Q_1 et Q_2 et les débits de fuite Q'_1 et Q'_2 de deux tubes T_1, T_2 (*fig* 3) de diamètres très différents D_1 et $D_2 = \lambda D_1$. Les débits de fuite sont évalués au moyen des relations

$$Q'_1 = \frac{\lambda^2 Q_1 - Q_2}{\lambda^2 - \lambda} \qquad \text{et} \qquad Q'_2 = \frac{\lambda^2 Q_1 - Q_2}{\lambda - 1}.$$

Les mesures montrent que le débit de fuite est inférieur à 1/200e du débit total.

Dans une autre série d'expériences, on élimine complètement les fuites en collant le long des parois des grains de sable. On remplit le tube, puis on arrête l'alimentation et l'on étudie la loi de descente du plan d'eau (*fig.* 4).

Si Z_t désigne la charge à un instant t, Z_0 étant la charge initiale, on a, entre les instants t_1 et t_2 :

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{1 - \left(\frac{Z_1}{Z_0}\right)^m}{1 - \left(\frac{Z_2}{Z_0}\right)^m},$$

avec

$$m = 1 - \frac{1}{n} \qquad \text{et} \qquad J = kV^n.$$

Ces dernières expériences donnent pour n des valeurs comprises entre 1,017 et 1,024, ce qui confirme l'exactitude des résultats obtenus au moyen de la première méthode.

CARTOGRAPHIE. — *Représentation de la Terre entière et des routes orthodromiques. Représentation du Ciel entier.* Note de M. **Jean Thorel**, présentée par M. Donatien Cot.

Des développements plans d'une projection polygnomonique sur icosaèdre régulier concentrique au globe terrestre donnent toujours par un groupement convenable des faces une carte claire, complète, partout équivalente en moyenne, conforme en pratique sur 1/4 de la Terre. Des droites ou des lignes brisées graduées en distances représentent les routes orthodromiques. L'établissement et l'emploi des cartes sont précis. Application analogue aux cartes célestes.

Saint-Loup (1) en France, William Garnett et Adorno (2) en Grande-Bretagne ont vers 1850 mentionné très succinctement la possibilité d'employer des développements de l'icosaèdre pour établir des cartes. Mais, c'est seulement de 1943 à 1949 que les auteurs indiqués ci-après, sans connaître l'idée exprimée par les auteurs précités et indépendamment les uns des autres, ont dessiné des cartes répondant à cette même conception : en Amérique Irwing Fisher, puis Emil Loewenstein et Stanley B. Parker (3), en France le Colonel Boizeau (4) et moi-même. Tous ces travaux ont abouti à une solution commune, issue des travaux d'Albrecht Dürer (5).

Soit $N_0N_1N_2N_3N_4N_5 - S_0S_1S_2S_3S_4S_5$ un icosaèdre régulier circonscrit (*fig.* 1). Désignons par $E_i(i=0, 1, 2, 3, 4, 5)$ la ligne brisée intersection de dix des faces avec le plan diamétral perpendiculaire à N_iS_i, on peut développer l'icosaèdre sur le plan de l'une de ses faces en incisant toutes les arêtes aboutissant en N_i et en S_i et en coupant la ceinture restant suivant une arête (*fig.* 2) ou la hauteur d'une face ou une ligne quelconque.

Personnellement, je ne jugeai pas satisfaisante cette conception d'une quintuple image des points N_i et S_i. Poursuivant mes travaux j'ai mis au point les systèmes suivants :

1° représentation obtenue en développant la ceinture comme ci-dessus, mais après incision d'une seule arête aboutissant en N_i, d'une seule arête aboutissant en S_i et de 4 arêtes sur les 5 limitant la ceinture en haut et en bas. (*fig.* 3).

2° représentation plane à 3 bandes parallèles de 11 triangles (*fig.* 4) obtenue par développement de 3 ceintures de l'icosaèdre se croisant sur une même face contenant le pôle local étudié (tel que défini ci-après) et par addition en dupli-

(1) Traité de projections des Cartes géographiques, par A. Germain, p. 123.

(2) Sous le speudonyme de Mary Adams, Londres 1920 et Brevet anglais, 31-1-1851.

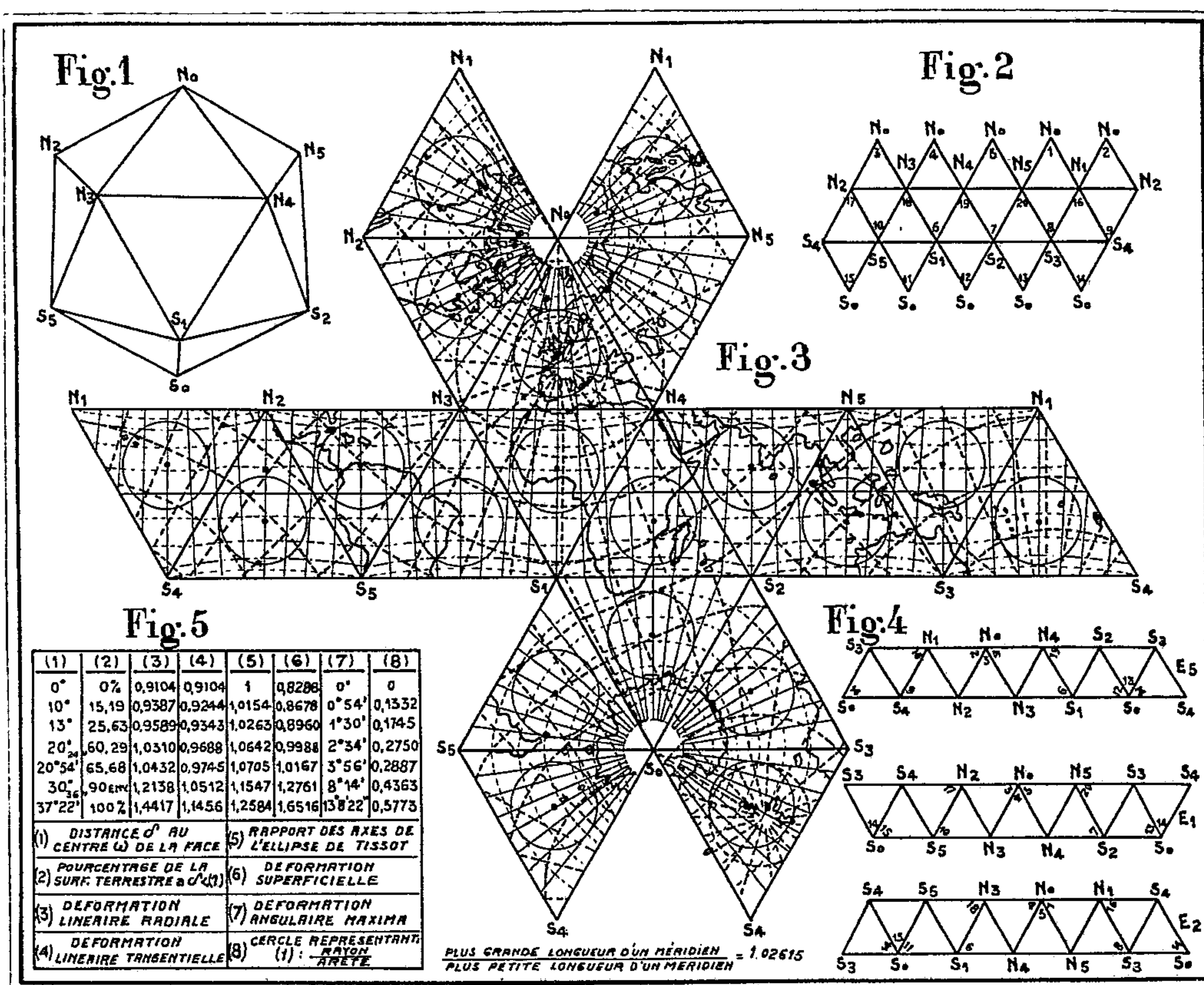
(3) *a*, *Geogr. Review*, 1943, p. 605 à 619 : I. Fisher, *A World Map on a regular Icosahedron by gnomonie projection*; *b*, Fisher et Miller, *World Maps and Globes* p. 10 et 11, 86 à 105.

(4) *Cf.* Brevet d'invention français, n° 998.597 du 26-9-51.

(5) *Unterweysung des Messung mit dem Zirckel und Richtscheyt* (éd. 1538).

cata de la face de l'antipode du pôle local. La plupart des routes orthodromiques passant par le pôle local sont sur une seule bande, les autres sur 2 bandes.

La droite $N_i S_i$ peut avoir une orientation absolument quelconque. En pratique on l'orientera suivant les 2 pôles et on fixera S_1 au point : $\alpha = 0°$, $\beta = 26°33'55''$.



(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
0°	0 %	0,9104	0,9104	1	0,8286	0°	0
10°	15,19	0,9387	0,9244	1,0154	0,8678	0°54'	0,1332
13°	25,63	0,9589	0,9343	1,0263	0,8960	1°30'	0,1745
20°24	60,29	1,0310	0,9688	1,0642	0,9988	2°34'	0,2750
20°54'	65,68	1,0432	0,9745	1,0705	1,0167	3°56'	0,2887
30°36	90 env.	1,2138	1,0512	1,1547	1,2761	8°14'	0,4363
37°22'	100 %	1,4417	1,1456	1,2584	1,6516	13°22'	0,5773

(1) Distance δ au centre ω de la face. (2) Pourcentage de la surf. terrestre à $\delta <$ (1). (3) Déformation linéaire radiale. (4) Déformation linéaire tangentielle. (5) Rapport des axes de l'ellipse de Tissot. (6) Déformation superficielle. (7) Déformation angulaire maxima. (8) Cercle représentant (1) : rayon/arête.

L'échelle d'une sphère de même surface, que l'icosaèdre, dénommée sphère équivalente détermine les dimensions de la carte.

Il y a équivalence pour 120 triangles sphériques et plans régulièrement répartis sur la sphère et sur la carte. Pour les déformations, *voir* figure 5.

Sur 20 plages de l'icosaèdre de 13° de rayon, représentant 25,63 % du Globe la carte est pratiquement conforme ([6]). Hors de ces plages un NPA ([7]) donne directement l'angle transformé en fonction de l'angle réel ou inversement.

Méridiens, Équateurs (réel E_0 ou auxiliaires $E_1 E_2 \ldots E_5$), routes orthodromiques, méridiens locaux (par exemple : grands cercles passant par un point

([6]) Notice sur carte gnomonique de l'Atlantique Nord, par M. Dupuy, Ing. Géog.

([7]) NPA = nomogramme à points alignés.

de départ ou d'arrivée habituel ou choisi), équateurs locaux et tous grands cercles sont représentés sur chaque face de l'icosaèdre par des droites.

Deux NPA donnent l'intersection de ces droites avec les arêtes.

L'établissement de la carte se fait rigoureusement et facilement : tout point de coordonnées géographiques α et β est déterminé par l'intersection de 2 droites, l'une représente le méridien α, l'autre, parallèle à l'Équateur E_0 est déterminée par un NPA.

Sans calculs, la distance d'un point quelconque de la Terre à un point choisi, que l'on appelle pôle local et la route orthodromique entre ces deux points sont déterminées par un double réseau de méridiens locaux et parallèles locaux, pouvant être tracé sur calque, d'établissement rapide par quiconque. La méthode est donc économique, elle permet de multiplier les études et en assure le secret, si nécessaire.

Une route orthodromique unique peut aussi être graduée en distances, à partir de son point de départ ou d'arrivée au choix.

Tout groupement (puzzle) de faces peut être fait, s'il paraît utile. Par exemple pour l'expression de la théorie de Mac Kinder ([8]) et de Haushöfer ([9]) : développement spécial sur l'Équateur auxiliaire E 4.

La vision instantanée de la Terre entière permet l'établissement de films; elle permet donc des études géographiques dans le Temps.

Le même système est applicable à l'établissement de Cartes célestes et il paraît supérieur à celui, qui est actuellement employé pour la Carte internationale du Ciel, tout au moins en ce qui concerne l'identification facile des étoiles visibles à l'œil nu

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la représentation par des fonctions sphériques des solutions des équations d'ondes des corpuscules à spin dans les potentiels constants. Cas des corpuscules de spin $\hbar/2$ et $\hbar$.* Note (*) de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Application d'une méthode susceptible de se généraliser au cas des corpuscules de spin quelconque pour la représentation au moyen de fonctions sphériques des solutions des équations d'ondes des corpuscules de spin $\hbar/2$ et $\hbar$ dans le cas d'un potentiel extérieur constant.

La détermination des solutions de l'équation d'ondes de l'électron de Dirac dans le cas d'un potentiel électrostatique radial au moyen de fonctions

([8]) *Geographical Pivot of History*, *Roy. Soc. Geog. Journ.*, 23, n° 4, 1904, p. 435.

([9]) Karl Haushöfer : *a, Geopolitik der Pan-Ideen*, 1931, p. 57; *b, Weltpolitik von heute*, p. 26, 50 et 120; *c, Weltmeere und Weltmächte*, p. 43; *d, Macht und Erde*, 1 et 3, p. 78 et 79.

(*) Séance du 27 avril 1953.

sphériques est bien connue. Dans le cas du corpuscule de spin $\hbar$, ce problème n'a pu être résolu que partiellement en surmontant de grandes difficultés analytiques. Nous nous proposons ici d'appliquer au cas des corpuscules de spin $\hbar/2$ et $\hbar$ une méthode permettant la détermination des solutions des équations d'ondes au moyen de fonctions sphériques pour les corpuscules de spin quelconque dans le cas où le potentiel scalaire extérieur est constant.

Dans le cas de l'équation de Dirac (notations de H. A. Bethe),

$$(1) \qquad [\varpi + U + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\alpha}) + m_0 c \alpha_4]_{il}\psi_l = 0 \qquad [\mathbf{p} = -i\hbar(\partial/\partial\mathbf{x}),\ \varpi = W/c],$$

nous caractérisons un système de solutions par les valeurs propres W, $(m+1/2)\hbar$ et $\hbar K$ des opérateurs intégrales premières H, N_z et $(p.\sigma)$, soient

$$H\psi = W\psi; \qquad N_z\psi = \left[L_z + \frac{\hbar}{2}\sigma_z\right]\psi = \left(m + \frac{1}{2}\right)\hbar\psi; \qquad (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})\psi = \hbar K\psi.$$

Suivant la méthode de Dirac, nous représentons les matrices α par les matrices du second rang $\boldsymbol{\sigma}$ et ρ et nous écrivons $\psi_1, \psi_2 = \varphi_j^{(1)}$, $\psi_3, \psi_4 = \varphi_j^{(2)}$ $(j = 1, 2)$, l'indice j correspondant aux matrices $\boldsymbol{\sigma}$. L'équation (1) se décompose selon

$$(2) \quad [\varpi + U + m_0 c]\varphi_j^{(1)} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{jk}\varphi_k^{(2)} = 0; \qquad [\varpi + U - m_0 c]\varphi_j^{(2)} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{jk}\varphi_k^{(1)} = 0.$$

Pour une solution $\psi(W, m, K)$, on a alors

$$\varphi_j^{(1)}(K, m) = -\lambda\varphi_j^{(2)}(K, m); \qquad \lambda = \hbar K/(\varpi + U + m_0 c); \qquad (\varpi + U)^2 - m_0^2 c^2 = \hbar^2 K^2$$
$$(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{jk}\varphi_k^{(2)} = \hbar K \varphi_j^{(2)}; \qquad \varphi_j^{(2)} = [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) + \hbar K]_{jk}\Phi_k; \qquad [p^2 - \hbar^2 K^2]\Phi_k = 0.$$

Posant $\chi_l(Kr) = J_{l+(1/2)}(Kr)/\sqrt{Kr}$, [$J_{l+(1/2)}$ fonction de Bessel d'ordre $l+(1/2)$, $\mathcal{Y}_l^m$ fonction sphérique normée], la solution de (1) normée dans la sphère de rayon R s'écrit

$$\psi_1 = -\lambda\psi_3; \qquad \psi_2 = -\lambda\psi_4; \qquad C^2 = (\pi K^2/4R)[(\varpi + U + m_0 c)/(\varpi + U)];$$
$$\psi_3 = C\left[i\left[\frac{l-m}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\chi_l(Kr)\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) + \left[\frac{l+m}{2l-1}\right]^{\frac{1}{2}}\chi_{l-1}(Kr)\mathcal{Y}_{l-1}^m(\theta, \varphi)\right];$$
$$\psi_4 = C\left[i\left[\frac{l+m+1}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\chi_l(Kr)\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi) - \left[\frac{l-m-1}{2l-1}\right]^{\frac{1}{2}}\chi_{l-1}(Kr)\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1}(\theta, \varphi)\right].$$

Le corpuscule de spin $\hbar$ est représenté par les dix fonctions d'ondes symétriques $\psi_{(i_1 i_2)} = (\psi_{i_1 i_2} + \psi_{i_2 i_1})/2$ déduites des seize fonctions $\psi_{i_1 i_2}$ solutions du système

$$(3) \qquad \{(\varpi + U)[(\alpha_0)_{i_1 l_1}(\alpha_4)_{i_2 l_2} + (\alpha_4)_{i_1 l_1}(\alpha_0)_{i_2 l_2}]$$
$$+ (\mathbf{p}.[(\boldsymbol{\alpha})_{i_1 l_1}(\alpha_4)_{i_2 l_2} + (\alpha_4)_{i_1 l_1}(\boldsymbol{\alpha})_{i_2 l_2}]) + 2 m_0 c(\alpha_4)_{i_1 l_1}(\alpha_4)_{i_2 l_2}\}\psi_{l_1 l_2} = 0.$$

Remplaçant encore les indices i_1, i_2 variant de 1 à 4 par des indices variant sur 1 et 2 correspondant aux matrices σ et ρ et en développant sur les indices des matrices ρ, les indices $j_1, j_2 = 1, 2$ correspondant aux matrices σ, on obtient

$$(4) \quad \begin{cases} 2[\varpi + U + m_0 c]\varphi_{j_1 j_2}^{11} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1 l_1}\varphi_{l_1 j_2}^{21} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2 l_2}\varphi_{j_1 l_2}^{12} = 0; \\ 2[\varpi + U - m_0 c]\varphi_{j_1 j_2}^{22} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1 l_1}\varphi_{l_1 j_2}^{12} + (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2 l_2}\varphi_{j_1 l_2}^{21} = 0; \\ 2 m_0 c\varphi_{j_1 j_2}^{12} = (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2 l_2}\varphi_{j_1 l_2}^{11} - (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1 l_1}\varphi_{l_1 j_2}^{22}; \qquad 2 m_0 c\varphi_{j_1 j_2}^{21} = (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1 l_1}\varphi_{l_1 j_2}^{11} - (\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2 l_2}\varphi_{j_1 l_2}^{22} \end{cases}$$

Nous caractérisons les solutions de ce système par les valeurs propres W de H, $(m+1)\hbar$ de N_z et en outre par les valeurs propres de l'opérateur $(\mathbf{p}.\mathbf{S})$. On a $2(p.\mathbf{S}) = (\mathbf{p}.[(\boldsymbol{\sigma})_{j_1k_1}\delta_{j_2k_2} + \delta_{j_1k_1}(\boldsymbol{\sigma})_{j_2k_2}])$; $(\mathbf{p}.\mathbf{S})^3 = \mathbf{p}^2(\mathbf{p}.\mathbf{S})$.

Posant $p^2\psi = \hbar^2 K^2 \psi$, les valeurs propres de $(\mathbf{p}.\mathbf{S})$ sont $\pm \hbar K$ et O.

1° $(\mathbf{p}.\mathbf{S})\psi = \hbar K\psi$; $(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1l_1}\psi_{l_1j_2} = \hbar K\psi_{j_1j_2}$; $(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2l_2}\psi_{j_1l_2} = \hbar K\psi_{j_1j_2}$.

On déduit alors de (4) :

$$\varphi^{12}_{j_1j_2} = \varphi^{21}_{j_1j_2} = -\lambda\varphi^{22}_{j_1j_2}; \qquad \varphi^{11}_{j_1j_2} = \lambda^2\varphi^{22}_{j_1j_2}; \qquad \lambda = \hbar K/(\varpi + U + m_0c);$$

$$\varphi^{22}_{j_1j_2} = [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) + \hbar K]_{j_1l_1}[(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) + \hbar K]_{j_2l_2}\Phi_{l_1l_2}; \qquad p^2\Phi_{j_1j_2} = \hbar^2K^2\Phi_{j_1j_2};$$

$$\varphi^{22}_{11} = \psi_a = C\left\{ a_1^{\frac{1}{2}} d_1^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^m - ib_1^{\frac{1}{2}} d_2^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-1}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-1}^m - c_1^{\frac{1}{2}} d_3^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^m \right\};$$

$$\varphi^{22}_{22} = \psi_b = C\left\{ a_2^{\frac{1}{2}} d_1^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^{m+2} + ib_2^{\frac{1}{2}} d_2^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-1}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-1}^{m+2} - c_2^{\frac{1}{2}} d_3^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^{m+2} \right\};$$

$$\varphi^{22}_{12} = \varphi^{22}_{21} = \psi_c = C\left\{ a_3^{\frac{1}{2}} d_1^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^{m+2} - ib_3^{\frac{1}{2}} d_2^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-1}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1} + c_3^{\frac{1}{2}} d_3^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^{m+1} \right\};$$

$$a_1 = (l-1)(l-m)(l-m-1), \qquad a_2 = (l+m+1)(l+m+2)(l-1),$$

$$a_3 = (l-1)(l+m+1)(l-m-1);$$

$$b_1 = (l+m)(l-m-1), \qquad b_2 = (l+m+1)(l-m-2), \qquad b_3 = (m+1)^2;$$

$$c_1 = l(l+m)(l+m-1), \qquad c_2 = l(l-m-2)(l-m-3), \qquad c_3 = l(l+m)(l-m-2);$$

$$d_1 = (2l-1)\,2l(2l+1), \qquad d_2 = 2l(l-1), \qquad d_3 = (2l-1)(2l-2)(2l-3).$$

Le corpuscule de spin $\hbar$ est alors représenté par les dix fonctions d'ondes $\psi_{(11)} = \lambda^2\psi_a$, $\psi_{(22)} = \lambda^2\psi_b$, $\psi_{(12)} = \lambda^2\psi_c$, $\psi_{(33)} = \psi_a$, $\psi_{(44)} = \psi_b$, $\psi_{(34)} = \psi_c$, $\psi_{(13)} = -\lambda\psi_a$, $\psi_{(14)} = -\lambda\psi_c$, $\psi_{(23)} = -\lambda\psi_c$, $\psi_{(24)} = -\lambda\psi_b$. La norme de cette solution dans la sphère de rayon R en attribuant la valeur -1 à l'intégrale de la densité $\psi^*_{(l_1l_2)}(1/2)[(\alpha_0)_{l_1l_1}(\alpha_4)_{l_2l_2} + (\alpha_4)_{l_1l_1}(\alpha_0)_{l_2l_2}]\psi_{(l_1l_2)}$ donne

$$C^2 = (\pi K^2/4R)\,[(\varpi + U + m_0c)^2/2m_0c(\varpi + U)].$$

2° $(\mathbf{p}.\mathbf{S})\psi = 0$; $(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_1l_1}\psi_{l_1j_2} = \hbar K\psi_{j_1j_2}$; $(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma})_{j_2l_2}\psi_{j_1l_2} = -\hbar K\psi_{j_1j_2}$.

On déduit de (4) $\varphi^{12}_{j_1j_2} = -\varphi^{21}_{j_1j_2} = -\lambda\varphi^{22}_{j_1j_2}$; $\varphi^{11}_{j_1j_2} = -\lambda^2\varphi^{22}_{j_1j_2}$;

$$\varphi^{22}_{j_1j_2} = [(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) + \hbar K]_{j_1l_1}[(\mathbf{p}.\boldsymbol{\sigma}) - \hbar K]_{j_2l_2}\Phi_{l_1l_2}; \qquad p^2\Phi_{j_1j_2} = \hbar^2K^2\Phi_{j_1j_2};$$

$$\varphi^{22}_{11} = \varphi_a = C\left\{ a_4^{\frac{1}{2}} d_4^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^m + c_4^{\frac{1}{2}} d_5^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^m \right\};$$

$$\varphi^{22}_{22} = \varphi_b = C\left\{ a_5^{\frac{1}{2}} d_4^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^{m+2} + c_5^{\frac{1}{2}} d_5^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^{m+2} \right\};$$

$$\varphi^{22}_{12} = \varphi_c = C\left\{ a_6^{\frac{1}{2}} d_4^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^{m+1} - i\chi_{l-1}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1} - c_6^{\frac{1}{2}} d_5^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^{m+1} \right\};$$

$$\varphi^{22}_{21} = \varphi_d = C\left\{ a_6^{\frac{1}{2}} d_4^{-\frac{1}{2}} \chi_l(Kr)\,\mathcal{Y}_l^{m+1} + i\chi_{l-1}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-1}^{m+1} - c_6^{\frac{1}{2}} d_5^{-\frac{1}{2}} \chi_{l-2}(Kr)\,\mathcal{Y}_{l-2}^{m+1} \right\};$$

$$a_4 = (l-m)(l-m-1), \qquad a_5 = (l+m+1)(l+m+2), \qquad a_6 = (l+m+1)(l-m-1);$$

$$c_4 = (l+m)(l+m-1), \qquad c_5 = (l-m-2)(l-m-3), \qquad c_6 = (l+m)(l-m-2);$$

$$d_4 = (2l-1)(2l+1), \qquad d_5 = (2l-1)(2l-3).$$

Le corpuscule de spin $\hbar$ est représenté par les dix fonctions d'ondes normées

dans la sphère de rayon R avec la même valeur de C que dans le premier cas,

$$\psi_{(11)} = -\lambda^2\varphi_a;\quad \psi_{(22)} = -\lambda^2\varphi_b;\quad \psi_{(12)} = -\lambda^2(\varphi_c+\varphi_d)/2;\quad \psi_{(33)} = \varphi_a,\quad \psi_{(44)} = \varphi_b;$$
$$\psi_{(34)} = (\varphi_c+\varphi_d)/2;\quad \psi_{(13)} = 0,\ \psi_{(24)} = 0,\quad \psi_{(23)} = \lambda(\varphi_c-\varphi_d)/2;\quad \psi_{(14)} = -\lambda(\varphi_c-\varphi_d)/2.$$

Si l'on passe du système (3) au système tensoriel correspondant

$$\mathrm{div}\,\mathbf{E} + \mu_0 c A_0 = 0;\quad i\varpi\mathbf{E} - \mathrm{rot}\,\mathbf{H} = \mu_0 c\mathbf{A};\quad i\varpi\mathbf{A} + \mathrm{grad}\,A_0 + \mu_0 c\mathbf{E} = 0;\quad \mathrm{rot}\,\mathbf{A} = \mu_0 c\mathbf{H},$$

les solutions de celui-ci s'écrivent

1° $A_0 = 0,\quad A_x = (1-\lambda^2)(\psi_a-\psi_b),\quad A_y = i(1-\lambda^2)(\psi_a+\psi_b),\quad A_z = -2(1-\lambda^2)\psi_c,$
$i\varpi\mathbf{A} + \mu_0 c\mathbf{E} = 0,\quad H_x = 2\lambda(\psi_a-\psi_b),\quad H_y = 2i\lambda(\psi_a+\psi_b),\quad H_z = -4\lambda\psi_c;$

2° $\mathbf{H} = 0,\quad A_0 = 2\lambda(\varphi_c-\varphi_d),\quad A_x = (1+\lambda^2)(\varphi_a-\varphi_b),\quad A_y = i(1+\lambda^2)(\varphi_a+\varphi_b),$
$A_z = -(1+\lambda^2)(\varphi_c+\varphi_d),\quad i\varpi\mathbf{E} = \mu_0 c\mathbf{A}.$

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la diffusion multiple de particules chargées.* Note de M. **Robert Mertens**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un récent article Wang et Guth (¹) ont obtenu une $n^{\text{ième}}$ approximation de la solution de l'équation intégrodifférentielle qui décrit le phénomène de la diffusion multiple de neutrons (diffusion simple isotrope) et de particules chargées (diffusion simple anisotrope). Cette méthode contient cependant une ambiguïté concernant les conditions aux limites, les n constantes arbitraires de la solution étant déterminées par un système de $2n$ équations. D'autre part J. Yvon (²) a mis au point une méthode de résolution du problème de Milne pour neutrons qui permet d'employer des conditions aux limites exactes.

Nous voulons maintenant étendre la méthode d'Yvon au problème de la diffusion multiple de particules chargées dans un milieu fini (feuille métallique) avec courant incident. L'équation intégrodifférentielle décrivant le phénomène est (³)

$$(1)\qquad \mu\left[\frac{\partial F(\nu,\mu)}{\partial\nu}\right] + F(\nu,\mu) = \int F(\nu,\mu')\,p(\cos\Theta)\,d\Omega'$$

avec $\nu = qnz$; $F(\nu,\mu)\,d\mu$ étant la densité des particules chargées au point z du milieu et formant un angle arc cos μ avec l'axe z (normal à la feuille); n le nombre d'atomes par centimètre cube de la feuille métallique; q la section efficace totale pour la diffusion simple; Θ l'angle entre les directions (θ,φ) et (θ',φ'); $p(\cos\Theta)$ la probabilité pour qu'une particule chargée, ayant la direction (θ,φ) soit diffusée dans l'angle solide élémentaire $d\Omega' = \sin\theta'\,d\theta'\,d\varphi'$.

(¹) *Phys. Rev.*, 84, 1951, p. 1092.
(²) Non publié, *voir*, V. Kourganoff, *Basic Methods in transfer Problems* (*Oxford*, 1952), p. 101.
(³) *Cf.* W. Bothe, *Z. Physik*, 54, 1929, p. 161.

Posons $F(\nu, \mu) = Q_0 \delta(\mu - 1) e^{-\nu} + I(\nu, \mu)$, où Q_0 est la densité du faisceau incident, $\delta(x)$ la fonction delta de Dirac; développons $p(\cos\Theta)$ en une série de polynomes de Legendre, $p(\cos\Theta) = (1/4\pi)\Sigma(2k+1)p_k P_k(\cos\Theta)$. L'équation (1) donne

$$(2) \qquad \mu \frac{\partial I}{\partial \nu} + I = \frac{1}{2}\sum_{k=0}^{\infty}(2k+1)p_k P_k(\mu)\int_{-1}^{1} I(\nu, \mu')P_k(\mu')\,d\mu' + \frac{Q_0}{4\pi}e^{-\nu}\sum_{k=0}^{\infty}(2k+1)p_k P_k(\mu),$$

avec les conditions aux limites, $I(0, \mu) = 0 (\mu > 0)$, $I(\nu_l, \mu) = 0 (\mu < 0)$, où $\nu_l = nql$, l étant l'épaisseur de la feuille. Désignons par $I_+(\nu, \mu)$ et $I_-(\nu, \mu)$ les densités au point z respectivement pour $\mu > 0$ et $\mu < 0$ et développons ces fonctions en séries de polynomes orthogonaux dans les intervalles $(0, 1)$ et $(-1, 0)$,

$$(3) \qquad I_{\pm}(\nu, \mu) = \sum_{i=0}^{\infty}(2i+1)I_i^{\pm}(\nu)P_i(2\mu \mp 1),$$

où $P_i(x)$ est le polynome de Legendre de degré i. Nous trouvons que les coefficients $I_i^{\pm}$ satisfont au système d'équations différodifférentielles,

$$(4) \qquad i\left(\frac{dI_{i-1}^{\pm}}{d\nu}\right) \pm (2i+1)\left(\frac{dI_i^{\mp}}{d\nu}\right) + (i+1)\left(\frac{dI_{i+1}^{\pm}}{d\nu}\right) + 2(2i+1)I_i^{\mp}$$
$$= (2i+1)\sum_{k=i}^{\infty}(2k+1)p_k \mathfrak{T}_{ki}^{\pm}\left\{\sum_{r=0}^{k}(2r+1)\mathfrak{T}_{kr}^{-}I_r^{-} + \sum_{r=0}^{k}(2r+1)\mathfrak{T}_{kr}^{+}I_r^{+}\right\} + \frac{Q_0}{2\pi}(2i+1)e^{-\nu}\sum_{k=i}^{\infty}(2k+1)p_k\mathfrak{T}_{ki}^{\pm}$$

avec les conditions aux limites

$$(5) \qquad I_i^{+}(0) = 0, \qquad I_i^{-}(\nu_l) = 0;$$

$$(6) \qquad \mathfrak{T}_{ki}^{+} = (-1)^{k+i}\mathfrak{T}_{ki}^{-} = \int_0^1 P_k(\mu)P_i(2\mu - 1)\,d\mu \quad (^1).$$

Afin d'obtenir une solution en $n^{\text{ième}}$ approximation, nous conservons le système formé des n premières équations (4); dans la $n^{\text{ième}}$ équation nous posons $I_n^{+} = I_n^{-} = 0$ ainsi que $p_n = p_{n+1} = \ldots = 0$. Nous obtenons ainsi un système de $2n$ équations différentielles linéaires permettant le calcul des $2n$ fonctions inconnues $I_i^{\pm}(\nu)$ $[i = 0, 1, \ldots, (n-1)]$. Les $2n$ constantes arbitraires sont complètement déterminées par les conditions (5). Nous avons calculé le courant sortant $J = 2\pi\int_0^1 \mu F_+(\nu_l, \mu)\,d\mu$ en seconde approximation; pour $\nu_l \ll 1$ et $\nu_l \gg 1$

(1) Cette intégrale peut être calculée explicitement sous la forme d'une somme finie.

nous retrouvons d'une façon directe deux formules que Bethe, Rose et Smith ([5]) ont obtenues en partant de l'équation différentielle de diffusion. Dans la table nous comparons nos résultats pour $\mathcal{J}=(4\pi/Q_0)I_+(\nu_l, \mu)$ en deuxième et troisième approximation avec ceux de Wang et Guth ([6]) ($\mathcal{J}_{WG}$) ($\nu_l=19,46$, $p_1=0,9980$, $p_2=0,9948$). Ces résultats ont sur ceux de Wang et Guth l'avantage de donner une densité des particules sortantes qui n'est jamais négative; elle est de plus une fonction monotone ascendante de μ, ce qui est essentiel pour l'accord qualitatif avec l'expérience.

μ.	$\mathcal{J}^{(2)}$.	$\mathcal{J}^{(2)}_{WG}$.	$\mathcal{J}^{(3)}$.	$\mathcal{J}^{(3)}_{WG}$.
0	2,14	− 4,01	0,95	3,89
0,1	2,51	− 4,65	1,41	4,47
0,2	2,88	− 4,95	1,94	4,20
0,3	3,25	− 4,83	2,51	3,01
0,4	3,62	− 4,17	3,15	1,07
0,5	3,99	− 2,85	3,84	− 1,17
0,6	4,36	− 0,79	4,59	− 2,84
0,7	4,73	2,13	5,39	− 2,62
0,8	5,10	6,02	6,25	1,33
0,9	5,47	10,98	7,17	11,49
1,0	5,84	17,11	8,15	31,04

THERMODYNAMIQUE. — *Sur les points de transition du carbonate de sodium anhydre.* Note de MM. **Jean Jaffray** et **Pierre Martin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'étude du carbonate de sodium anhydre nous a montré que ce sel possède deux points de transition très nets au dessus de la température ordinaire, l'un vers 360° C, l'autre vers 480° C, dont les propriétés sont résumées ci-dessous.

I. *Transition de* 360° *C.* La forme des courbes *d'analyse thermique différentielle* suggère qu'il s'agit ici d'une anomalie de chaleur spécifique dont le maximum se produit à 359 ± 5° C.

Ce résultat est confirmé par la *dilatométrie* de barreaux de sel pulvérulent aggloméré par compression qui indique une croissance graduelle anormale du coefficient de dilatation thermique suivie d'une diminution rapide à la même température que précédemment, lorsqu'on opère par températures croissantes; il n'y a pas de variation brusque de volume; l'hystérèse thermique est faible si même elle existe.

([5]) H. A. Bethe, M. E. Rose et L. P. Smith, *Proc. Amer. Phil. Soc.*, 78, 1938, p. 573 [formules (20) et (21)].

([6]) *loc. cit.*, p. 1105.

La *conductibilité électrique* σ du sel pulvérulent comprimé ou du sel compact obtenu par fusion et refroidissement montre aussi un accident à une température sinon égale, du moins très voisine de la température de transition. Dans un domaine de température couvrant une soixantaine de degrés de part et d'autre de cette température, la relation $\log \sigma = f(1/\Theta)$ [Θ, température absolue] est bien représentée par deux portions de droite se coupant à des températures comprises entre 359 et 361° C, suivant les expériences. Au dessous de la température de transition, l'énergie d'activation moyenne est 0,89 électron-Volt; elle passe à la valeur 0,68 eV au dessus. On retrouve donc ici des résultats analogues à ceux qui ont été signalés précédemment par l'un de nous pour NO_2 Na et NO_3 Na [1].

Les spectres de *rayons X* par la méthode de Debye Scherrer pris à 300° C et à 420° C ne présentent que des différences minimes, ce qui prouve que cette transition n'affecte pas profondément le réseau cristallin.

En résumé, il s'agit ici d'une transition du deuxième ordre dont la température de 360° C marque la fin.

II. *Transition de* 480° C. La transformation de 480° C est bien plus considérable que la précédente.

L'*analyse thermique* montre, non seulement l'existence d'une forte anomalie de chaleur spécifique annonçant la transformation, mais l'intervention certaine d'une chaleur intense se manifestant à $481 \pm 5°$ C.

La *dilatométrie*, exécutée par températures croissantes, montre aussi, à la suite d'une croissance normale du coefficient de dilatation thermique, une brusque augmentation du volume d'environ 3 ‰ à la même température que précédemment.

La *conductibilité électrique* σ du sel pulvérulent comprimé ou du sel fondu est gravement troublée par la transformation mais d'une façon différente de la transition de 360° C. La formule $\sigma = \sigma_0 e^{-A/K\Theta}$ représente correctement les mesures expérimentales sur 120° au moins, sauf dans une région comprenant la température de transformation et avec des valeurs de A différentes au-dessus et au-dessous de 480° C. La modification porte donc à la fois sur σ_0 et A.

Enfin, le spectre de *rayons X* Debye Scherrer change complètement lorsqu'on passe de 420 à 500° C, preuve que le réseau cristallin subit une modification profonde.

Il s'agit donc ici d'une transformation polymorphique du premier ordre qui débute progressivement et que l'un de nous a proposé d'appeler transformation *annoncée*. Le mécanisme de cette transformation est en cours d'étude [2]

---

(1) J. Jaffray, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 525.
(2) J. Jaffray, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 29.

SPECTROSCOPIE. — *Remarque sur le spectre de* He_2 *dans le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Donald Cuthbertson**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une nouvelle bande incomplètement résolue est identifiée ici comme étant la bande (1,0) du système $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ de He_2. Les bandes (0,0) et (1,1) avaient déjà été signalées et analysées par Meggers et Dieke [1].

Cette bande nouvelle n'a pas été observée par ces auteurs [2] et ne paraît pas être émise dans les conditions habituelles d'excitation électrique.

Je l'ai observée dans un tube à décharge ayant la forme de U, muni d'électrodes de carbone et contenant de l'hélium sous une pression de 10 mm de mercure. Elle est particulièrement intense lorsque le gaz est excité par une décharge haute fréquence. Le spectre a été photographié avec un petit spectrographe à réseau ayant une dispersion moyenne de 200 Å/mm vers 8 000 Å. Avec cette dispersion la bande n'est pas entièrement résolue.

Dans la colonne 1 du tableau figure la désignation des raies de rotation, dans la colonne 3 sont inscrits les nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,0) que j'ai mesurées et dans la deuxième colonne j'ai porté les valeur calculées à partir des données de Meggers et Dieke [1] en adoptant les constantes de rotation $B'(v=1)=6{,}555$; $D'(v=1)=0{,}578.10^{-3}$; $B''(v=0)=7{,}585$; $D''(v=0)=0{,}540.10^{-3}$ cm^{-1} et $\nu_{10}=12\,371$ cm^{-1}. L'accord est excellent entre les nombres mesurés et calculés partout où la résolution est suffisante [3].

Nombres d'onde des raies de rotation de la bande (1,0) *du système* $c^3\Sigma_g^+ - a^3\Sigma_u^+$ de He_2.

	Calculés.	Observés.		Calculés.	Observés.
R(1).........	12395,1	–	P(1).........	12356,8	–
R(3).........	12410,9	–	P(3).........	12319,4	12320
R(5).........	12418,2	12419	P(5).........	12274,8	12274
R(7).........	12416,9	–	P(7).........	12222,2	12221
R(9).........	12406,8	12408	P(9).........	12161,7	12162
R(11)........	12387,7	12388	P(11)........	12093,2	12093
R(13)........	12359,5	12359	P(13)........	12016,9	12017
R(15)........	12321,9	12320	P(15)........	11932,8	11933
R(17)........	12274,8	12274	P(17)........	11840,8	11840

(*) Séance du 20 avril 1953.

(1) *Bureau of Standards, Journal of Research*, 9, 1932, p. 121.

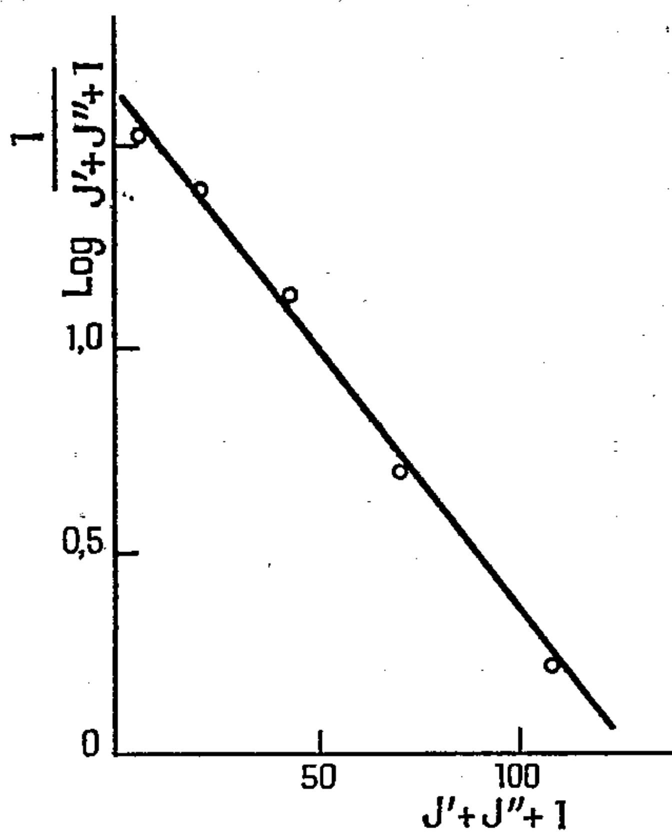
(2) Communication privée.

(3) Les constantes de rotation données par Herzberg (*Molecular Spectra and Molecular Structure*, 1, D. Van Nostrand Co, 1950) semblent être trop petites; les valeurs $B''_e=7\,702$; $\alpha''_1=0{,}231$ et $\alpha''_2=0{,}003$ cm^{-1} s'accordent mieux avec les données disponibles dans la bibliographie.

Il me semblait intéressant d'estimer la température de rotation de la bande (1,0) afin de la comparer à la température thermodynamique du gaz et de rechercher éventuellement le mécanisme de l'excitation. Dans ce but, j'ai estimé les intensités des raies de rotation de la branche P sur l'enregistrement obtenu au microphotomètre de Moll. La relation bien connue

$$\log \frac{I}{J'+J''+1} = A - \frac{B'J'(J'+1)hc}{kT}$$

permet de déterminer la température T. Sur la figure, j'ai porté en ordonnées les valeurs de $\log I/(J'+J''+1)$ et en abscisses celles de $J'(J'+1)$. La pente de la droite obtenue permet de déterminer $B'hc/kT$ et, par suite, la



température T. Je trouve $T = 750°$ K. La température du gaz à l'intérieur du tube à décharge ne dépasse certainement pas 400° K. Ainsi, la température de rotation mesurée est nettement plus grande que celle qui correspond à l'équilibre thermique.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce désaccord. Les plus probables sont :

1° soit une excitation électronique partant du niveau $a\,^3\Sigma_u^+$ vers l'état $c\,^3\Sigma_g^+$ et retour, sans que l'équilibre thermique soit atteint au niveau c;

2° soit une réabsorption du rayonnement émis.

Cette dernière hypothèse est possible du fait que l'état $a\,^3\Sigma_u^+$ est métastable, le passage au niveau fondamental $X\,^1\Sigma_g^+$ étant une transition d'intercombinaison. A la température de 750° K, pratiquement toutes les molécules de l'état a se trouvent au niveau de vibration $v'' = 0$, donnant ainsi une réabsorption appréciable.

SPECTROSCOPIE. — *Spectroscopie de l'émission de vapeurs organiques excitées par un champ de haute fréquence.* Note de M. **Michel Vacher** et Mlle **Yvonne Lortie**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'utilisation d'un champ de haute fréquence radio pour exciter la luminescence de vapeurs organiques présente des avantages importants sur l'excitation en courant continu ou en courant alternatif à la fréquence du réseau : l'entretien du phénomène lumineux n'exige qu'une puissance très réduite et qu'une pression de vapeur relativement faible, permettant ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, d'étudier des molécules moins volatiles; d'autre part, l'absence d'électrodes dans le tube, et l'adaptation aisée de la longueur d'onde du champ utilisé permettent d'obtenir, sans complications, un plasma, et une émission, pratiquement homogènes.

Avec cette méthode, nous avons étudié la luminescence d'une quarantaine de substances organiques, principalement aromatiques; nous travaillons, dans le vide, sur un courant de vapeur de la substance étudiée, qui se trouve ainsi constamment renouvelée dans le plasma.

La pression de vapeur nécessaire à l'excitation est si faible que nous avons pu étudier, à la température ambiante, des substances telles que le diphénylméthane qui bout à 265° sous la pression normale. Les vapeurs des substances plus volatiles sont détendues pour les amener à la pression la plus favorable; les substances moins volatiles sont portées à une température convenable dans un tube-laboratoire à jaquette chauffante qui nous a permis, par exemple, d'étudier aisément l'anthracène, bouillant à 354° sous la pression normale.

Le générateur haute fréquence comporte deux lampes triodes et deux lignes (grilles et plaques) placées dans le même plan horizontal. Le tube-laboratoire, également horizontal, est placé au-dessus de la ligne des plaques, perpendiculairement à ses éléments, et au voisinage des lampes. La longueur d'onde du champ excitateur est de 5 m. La puissance absorbée par le plasma, dans nos expériences, a été comprise entre 1,27 et 33,6 mW environ par centimètre cube de plasma.

La canalisation est démontable; les joints rodés sont enduits de graisse aux silicones dont la vapeur a une pression trop faible pour participer au phénomène lumineux, même lors de l'emploi de la jaquette chauffée à 100° C.

Le tube-laboratoire est observé en bout, par deux fenêtres, l'une de pyrex, l'autre de quartz, permettant à deux spectrographes de travailler simultanément : un pour le visible, ouvert à *f*/4, de dispersion 18 Å/mm au centre du champ, et un pour l'ultraviolet, ouvert à *f*/25, de dispersion 10 Å/mm au centre du champ.

Selon leur nature et les conditions d'excitation (puissance fournie à l'oscillateur, pression de la vapeur), les substances étudiées donnent lieu à trois processus distincts :

1. Excitation sans altération des molécules de la substance étudiée. Les spectres obtenus sont comparables aux spectres d'émission excités par d'autres procédés, aux spectres de fluorescence par exemple, et présentent des bandes communes avec les spectres d'absorption des mêmes substances prises à l'état de vapeur.

Ce processus a été observé pour les substances suivantes : benzène, toluène, éthylbenzène, naphtalène, anthracène, phénanthrène, diphényle, diphénylméthane, dibenzyle, alcool benzylique, alcool phényléthylique, phénol, α et β-naphtol, acétophénone, acétate de benzyle, benzoate d'éthyle, cyanure de benzyle, aniline, paratoluidine, α et β-naphtylamine, benzonitrile.

2. Rupture avec ablation, partielle ou totale, des chaînes latérales : des molécules différentes donnent ainsi des restes (et des spectres) identiques. C'est ainsi que nous avons observé le « spectre vert » et le « spectre bleu » signalés par Schüler et ses collaborateurs ([1]). Le spectre vert a été obtenu avec les substances suivantes : toluène, éthylbenzène, diphénylméthane, dibenzyle, alcool benzylique, alcool phényléthylique, cyanure de benzyle, bromure de benzyle, acétate de benzyle, benzylamine; le spectre bleu a été obtenu avec l'alcool benzylique, le cyanure et l'acétate de benzyle, le benzoate d'éthyle et l'aldéhyde benzoïque. En ce qui concerne ce dernier spectre, nous avons observé outre les éléments décrits par Schüler : une nouvelle bande, dont le maximum se situe à 5 963 Å, des bandes satellites encadrant chacune des bandes du système et des structures fines dans les bandes de plus courtes longueurs d'onde.

3. Destruction totale de la molécule avec formation de tout petits groupes, de quelques atomes au plus, tels que H_2, CH, C_2, CO, CO_2, OH, CN, NH, etc. A côté de l'émission caractéristique de ces groupements, on a observé celle de groupements non déterminés : d'une part « spectre T » de Schüler ([2]), bandes 4 627,5 et 4 641,4 Å du cyanure de benzyle signalées par Schüler ([3]), et d'autre part bandes à notre connaissance non encore signalées : pour le bromure de benzyle 4125 et 4 548 Å; pour l'aniline 4134, 4 495 et 6 424 Å; pour la pipéridine 4 495 Å.

L'étude de ces bandes sera poursuivie avec un spectrographe plus dispersif, qui nous permettra en outre de voir s'il y a ou non identité complète, pour toutes les substances qui les donnent, des spectres qui leur

---

([1]) H. Schüler, A. Woeldike et L. Reinebeck, *Z. Naturforsch*, 4, 1949, p. 124.

([2]) H. Schüler et L. Reinebeck, *Z. Naturforsch*, 7 *a*, 1952, p. 285.

([3]) H. Schüler, L. Reinebeck et R. Koberle, *Z. Naturforsch*, 7 *a*, 1952, p. 421.

sont communs, comme les « spectres bleus » dont la structure fine nous aidera considérablement dans cette tâche.

Nous établissons actuellement un montage pour exciter un jet moléculaire de la substance au moyen d'un faisceau monocinétique d'électrons lents, qui nous permettra de travailler dans des conditions mieux définies et de déterminer l'énergie nécessaire pour déclencher chacun des processus élémentaires.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse de la bande du sulfure de carbone, à l'état de vapeur, vers 25 μ, au moyen d'un spectrographe enregistreur à réseau.* Note de M. **Armand Hadni**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour la première fois, la bande de 25 μ environ du sulfure de carbone à l'état de vapeur, correspondant à la vibration de déformation de la molécule, a été étudiée avec un spectrographe à réseau dont la résolution atteint 1 cm^{-1}. On donne les nouvelles valeurs : pour le centre de la bande, 395,8 cm^{-1} ; pour sa largeur, 13,5 cm^{-1}.

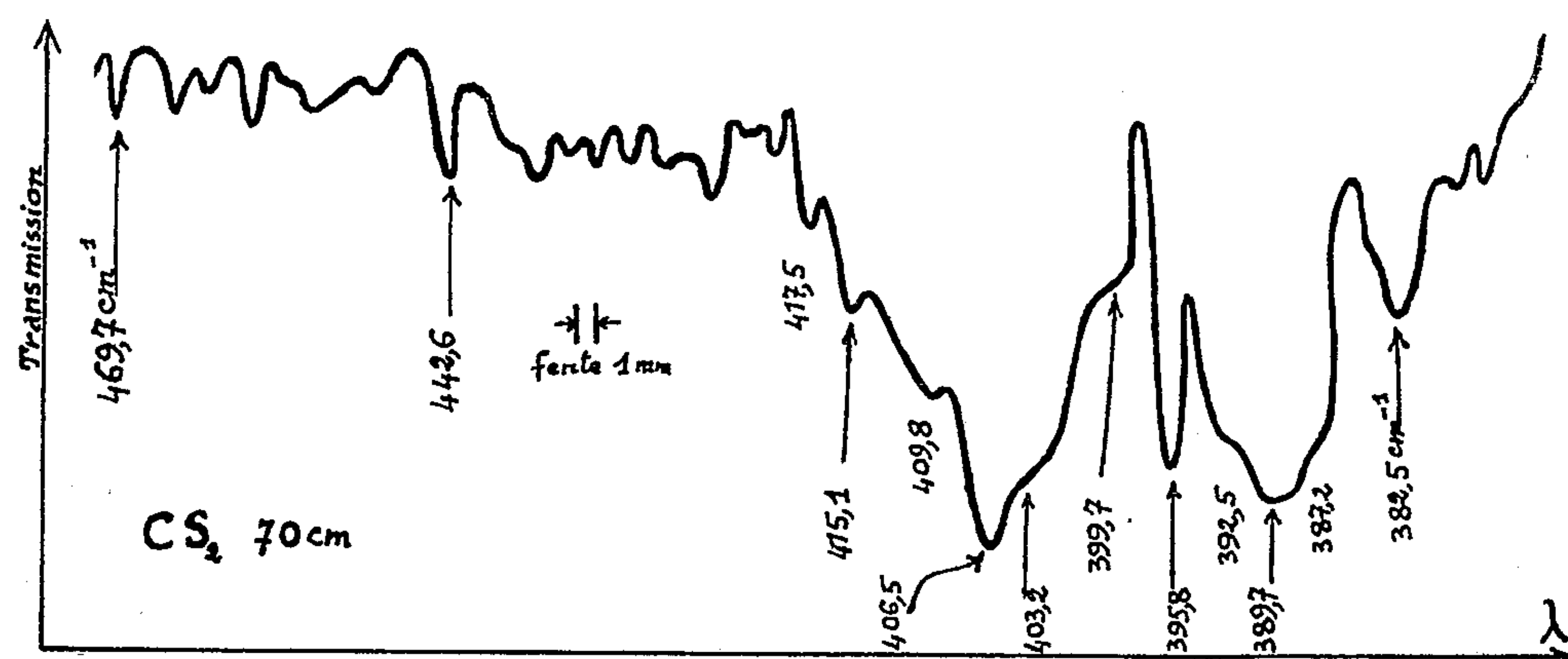
Nous avons construit pour la région 20-60 μ, un spectrographe enregistreur à miroirs ouvert à F/2,5, muni d'un réseau « Echelette », spécialement gravé pour cette région, ayant environ 14 traits par millimètre, avec comme récepteur une pile thermoélectrique à fenêtre de bromo-iodure de thallium, d'iodure de césium ou de quartz mince. La résolution atteint 1 cm^{-1}.

La grosse difficulté consiste en ce que l'énergie propre au domaine étudié reste très faible et qu'elle se trouve noyée dans une quantité d'énergie beaucoup plus grande, provenant de la forte émission de la source dans le proche infrarouge et de la superposition des spectres. Nous éliminons une partie très importante des courtes longueurs d'ondes parasites, en les diffusant par un miroir métallisé dépoli, alors que les radiations qui nous intéressent, se trouvent réfléchies suivant les lois de Descartes. Cette quantité considérable de lumière diffusée ne gêne pas car on module le faisceau réfléchi par le miroir dépoli au moyen d'un secteur tournant, formé alternativement de vides et de lamelles de chlorure de sodium. Cette substance est opaque pour la région 20-60 μ, et elle n'absorbe pas le proche infrarouge. Dès lors, celui-ci n'est pratiquement pas modulé et ne donne, sur le récepteur, qu'un signal continu, qui n'est pas transmis par l'amplificateur accordé sur les 7 cycles par seconde de la modulation.

Avec ce spectrographe, nous avons étudié, à l'état de vapeur, la bande du sulfure de carbone vers 25 μ. Le spectre obtenu est beaucoup plus compliqué que celui de Dennison, de Plyler ou de Yoshinaga [1]. Suivant la figure, il

[1] D. M. Dennison et N. Wright, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2077; E. K. Plyler, *J. of the Nat. Bur. of St.*, 49, 1952, p. 61; Yoshinaga, *Sc. of Light*, 2, 1952, p. 18.

s'agit d'une bande du type perpendiculaire, composée d'une succession de bandes partielles analogues à celles de la vibration (ν_2) du gaz carbonique vers 667,3 cm^{-1}, mais bien plus serrées et l'interprétation de nos mesures se complique par suite du chevauchement des branches P, Q et R. Il provient de ce que les niveaux (0,1,0) et (1,0,0) sont suffisamment bas pour posséder déjà une population importante de molécules à la température ambiante, et être l'origine de transitions intenses venant se superposer à la vibration fondamentale.



Au moyen des règles de sélection des nombres quantiques : ΔV_3 pair, ΔV_2 impair, $\Delta l = \pm 1$, et des niveaux, d'ailleurs assez mal connus, que l'on trouve dans la bibliographie (1), (2) : $(0,1^1,0) = 396,7$ cm^{-1}, $(1,0^0,0) = 645,6$, $(0,2^0,0) = 796$, $(1,1^1,0) = 1045$, $(0,3^1,0) = 1201,6$, nous pouvons prévoir les bandes suivantes :

État initial	État final	Branche Q calculée	Branche Q observée
$00^0 0$	$01^1 0$	396,7 cm^{-1}	395,8 cm^{-1}
$01^1 0$	$02^0 0$	399,3 cm^{-1}	399,7 cm^{-1}
$10^0 0$	$11^1 0$	400 cm^{-1}	
$02^0 0$	$03^1 0$	405,6 cm^{-1}	406,5 cm^{-1}
$02^2 0$	$03^1 0$		389,7 cm^{-1}
$01^1 0$	$02^2 0$	415,2 cm^{-1}	415,1 cm^{-1}

Le centre de la bande apparaît ainsi à 395,8 cm^{-1} (l'effet Raman, dans lequel cette vibration est interdite, présente une bande faible à 393 ± 3 cm^{-1}). Interprétant le point d'inflexion très marqué à 403,2 cm^{-1} et la large raie 389,7 cm^{-1} respectivement comme les sommets R et P de la bande fondamentale, leur écartement apparaît de $\Delta = 13,5$ cm^{-1}. Ces nombres diffèrent sensi-

(2) L. GIULOTTO et P. CALDIROLA, *Z. für Phys. Chem.*, B 49, 1941, p. 34; A. LANGSETH, J. O. SÖRENSEN et J. R. NIELSEN, *J. Chem, Phys.*, 2, 1934, p. 402.

blement de ceux de Dennison (396,7 — 405,8 — 389,4 cm^{-1}) et $\Delta = 16,4$ cm^{-1}. Cette dernière valeur semble nettement trop grande, si l'on se reporte au travail très précis de Sanderson [3] sur la structure fine de la bande de 4,57 μ ($\Delta = 13,3$ cm^{-1}). Notre nombre de 13,5 cm^{-1} permet de calculer $B = 0,106$ cm^{-1}, en accord satisfaisant avec $B = 0,1092$, provenant de mesures dans l'ultraviolet.

Le manque de résolution des travaux antérieurs a vraisemblablement fait prendre, pour la branche R de la raie fondamentale, la raie aiguë à 406,5 cm^{-1}, ce qui a pour résultat d'augmenter la valeur de Δ, alors qu'il s'agit plutôt de la quatrième transition décrite ci-dessus.

Le reste de la bande se montre plus difficile à interpréter, en raison de l'absence de renseignements sur les autres niveaux de la molécule. Cependant, la raie à 382,5 cm^{-1} a l'aspect d'une branche P dont la branche Q se placerait à 389,7 cm^{-1} et la branche R vers 395,8 cm^{-1}. Il en résulte $\Delta = 13,3$ cm^{-1}, valeur identique à celle que nous avons donnée plus haut. Cette bande provient probablement de la transition $(0, 2^2, 0) \rightarrow (0, 3^1, 0)$ (qui donne aussi une bande nette dans le spectre du gaz carbonique). On est conduit à poser $(0, 2^2, 0) = 811,9$ cm^{-1}, niveau qui n'avait pas été encore déterminé et qui fournit les 5e et 6e transitions indiquées.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de monocristaux organiques aux basses températures* I. *Tétraphényl* 1144 *butadiène* 13. Note de MM. **Marc Barbaron** et **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de la polarisation de la fluorescence émise par des monocristaux de substances aromatiques à 20°C [1] donne des indications sur l'anisotropie de la transition électronique correspondante, mais ne permet pas de résoudre la structure vibrationnelle qui détermine la répartition énergétique dans le domaine d'émission; il est même difficile de retrouver avec certitude les vibrations fournies par l'étude de l'absorption infrarouge et de la diffusion Raman parce que l'étalement des bandes rend imprécise la mesure de leurs écartements. Mais, par refroidissement, les interactions diminuent et le spectre de fluorescence laisse généralement apparaître une structure d'autant mieux prononcée que la température est plus basse. Les recherches s'orientent donc de plus en plus vers l'étude de la fluorescence aux basses températures [2].

Nous avons étudié au laboratoire A. Cotton, à Bellevue, la polarisation de la fluorescence de l'anthracène et du tétraphényl 1144 butadiène 13

---

(3) J. A. Sanderson, *Phys. Rev.*, 50, 1936, p. 209.

(1) Pesteil, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2532; **235**, 1952, p. 150 et 1384.

(2) Obreimov et Prikhotjko, *J. exper. a theor. phys.*, 6, 1936, p. 1062.

(TPB) à la température de l'hydrogène liquide sous la pression atmosphérique (20°K) et, par pompage de l'hydrogène, nous avons atteint, pour ces deux cristaux, 14°K.

L'appareil utilisé a été construit par l'un de nous et sera décrit par ailleurs; il permet d'étudier, en lumière polarisée, l'absorption et la fluorescence de corps plongés dans l'hydrogène ou l'hélium liquides.

Le spectre de fluorescence de l'anthracène à 20°K avait été déjà étudié par Obreimov et Prikhotjko ([2]) qui avaient reconnu quatre des fréquences Raman internes trouvées par Manzoni ([3]) et une fréquence externe signalée depuis par Fruhling ([4]). Nous avons relevé plus de 120 raies (se superposant à un fond continu non résolu) parmi lesquelles nous avons reconnu de nombreuses fréquences de vibrations internes et externes observées dans les spectres infrarouge et Raman. L'analyse du spectre est en cours et ses résultats seront publiés très prochainement.

Le spectre de fluorescence du TPB à 290°K ([5]) présente un seul maximum très étalé; il se transforme dès 77°K en deux bandes dont les maxima se situent vers 22 020 et 23 140 cm^{-1}. A 14°K, on n'obtient pas la résolution attendue, mais, du fait de l'affinement des bandes d'absorption, deux nouvelles bandes apparaissent dans le violet. Les maxima se situent à peu près aux fréquences suivantes : 21850, 22620, 23090, 24230 et 24840 cm^{-1}. Les deux dernières sont très faibles, sans doute à cause d'une réabsorption notable. Notons le déplacement de 170 cm^{-1} vers les basses fréquences de la bande située vers le rouge lorsqu'on passe de 77° à 14°K. Cela représente un effet bathochrome par abaissement de température de l'ordre de 2,7 cm^{-1}/dg. Cet effet de température est de même sens et a la même valeur que celui trouvé par l'un de nous entre 290 et 130°K pour la bande d'absorption du TPB en solution dans le polystyrolène. Le déplacement de la bande 23140 cm^{-1} est plus faible; cela s'explique aisément si l'on remarque que la réabsorption, encore notable dans cette région à 77°K, repousse le maximum de cette bande vers le visible.

Ajoutons que la polarisation des bandes ne varie pas entre 290 et 14°K.

La non résolution à 14°K du spectre de fluorescence du TPB avec un spectrographe dont la dispersion est de 90 cm^{-1} environ par millimètre tient au grand nombre de vibrations et de couplages internes et externes qui peuvent exister dans ce cristal. L'emploi de l'hélium liquide permettrait peut-être d'en faire l'analyse.

Des expériences sont en cours sur la fluorescence d'un échantillon de diphényle.

([3]) *La ricerca scientifica*, 2e série I, n° 718, 1936.

([4]) *Ann. Phys.*, 1951, p. 444.

([5]) Pichat, Pesteil et Clément, *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 28.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Intensité des rayons X diffusés par l'agitation thermique des atomes*. Note de M. **Jean Laval**, présentée par M. Charles Mauguin.

L'agitation thermique des atomes module la densité électronique du milieu cristallin. Si l'on fait l'analyse harmonique de cette densité, on trouve, outre une composante principale, restée triplement périodique, donnant lieu aux réflexions de Bragg, des oscillations sinusoïdales progressives, qui forment des ondes électroniques planes. L'oscillation d'agitation thermique, accomplie par chaque atome, est elle-même décomposable en oscillations sinusoïdales, constituant des ondes élastiques. Ce sont les oscillations harmoniques des atomes qui provoquent les oscillations harmoniques de la densité électronique, ou ce qui revient au même, les ondes élastiques engendrent les ondes électroniques. Selon qu'elles sont produites par 1, 2, ..., n oscillations atomiques, de fréquences $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_n$, les oscillations harmoniques de la densité électronique prennent les fréquences $\nu_1, \nu_2, \ldots; |\pm\nu_1\pm\nu_2|, \ldots; |\pm\nu_1\pm\nu_2\ldots\pm\nu_n|$. Elles se multiplient quand les oscillations atomiques qui concourent à la production de chacunes d'elles deviennent plus nombreuses : dans un cristal de N atomes, celles qui sont engendrées par n oscillations atomiques sont en nombre sensiblement proportionnel à $[(6N)^n/n!]$. Mais en se multipliant de la sorte, elles s'affaiblissent, tombent à zéro.

Comme les strates cristallines, les ondes électroniques réfléchissent sélectivement les rayons X. Les réflexions qu'elles produisent sont extrêmement faibles, mais étant extrêmement nombreuses, même dans un cristal minuscule, elles rejettent les rayons X en tous sens. Le pouvoir diffusant qui en résulte, dû à l'agitation thermique, s'exprime d'emblé par une série :

$$\varpi_1+\varpi_2+\ldots \tag{1}$$

où ϖ_n est la contribution des réflexions sélectives sur les ondes électroniques engendrées par n oscillations harmoniques des atomes. Si le cristal compte m motifs de g atomes, ces réflexions sont au nombre de $m^{n-1}[(6g)^n/n!]$. Quand n grandit, elles se multiplient aussi, en même temps chacune s'éteint; et, par un effet de moyenne, à température constante, ϖ_n finit par varier uniquement avec le module du vecteur de diffusion, $\mathbf{X}=(\mathbf{u}'/\lambda)-(\mathbf{u}/\lambda)$, $\mathbf{u}$ et $\mathbf{u}'$ étant deux vecteurs unitaires dirigés respectivement suivant les rayons X incidents et diffusés, de longueur d'onde λ. D'autre part, l'analyse harmonique de l'agitation thermique, celle du mouvement fait par les atomes, donne une densité des fréquences $\rho(\nu)$, qui croît avec ν, en gros, passant par des maximums secondaires, jusqu'à une fréquence ν_m, légèrement inférieure à la limite supérieure du spectre. Les oscillations atomiques qui ont les fréquences les plus hautes, étant les plus nombreuses, forment les trains d'onde électroniques les plus nombreux; les réflexions sélectives des rayons X qu'elles provoquent sont donc

les plus fréquentes, et la proportion numérique de ces réflexions, parmi celles qui prennent part au même pouvoir diffusant ϖ_n, croît avec n, tend vers l'unité. Si n est grand, le pouvoir diffusant ϖ_n est dû presque entièrement à des oscillations atomiques dont les fréquences sont en moyenne inférieures à ν_m, mais en diffèrent à peine. Ce pouvoir diffusant d'ordre n élevé, rapporté à un électron du cristal, évalué en prenant pour unité le pouvoir diffusant d'un électron libre, tombe ainsi sensiblement à

$$\varpi_n = \frac{1}{n!}\left(\frac{3\,|\mathbf{X}|^2 W}{\mu \nu_m^2}\right)^n \frac{|\Phi_n|^2}{\mathfrak{N}} \tag{2}$$

W est l'énergie moyenne d'un oscillateur linéaire de fréquence ν_m, μ la masse moyenne des atomes, $\mathfrak{N}$ le nombre des électrons par maille élémentaire; Φ_n est un facteur déterminé par les facteurs de structure des atomes, par leurs positions respectives dans le motif cristallin, et par les produits scalaires d'un vecteur unitaire, dirigé suivant **X**, avec les vecteurs propres, normés à l'unité, des oscillations atomiques. Quand n croît, le rapport $|\Phi_n|^2/|\Phi_{n-1}|^2$ fluctue, mais faiblement dès que n est grand, et reste, dans l'ensemble, inférieur ou tout au plus égal à 1/2; de sorte que l'on a, en moyenne :

$$\frac{\varpi_n}{\varpi_{n-1}} \leqq \frac{A}{n}; \qquad A = \frac{3\,|\mathbf{X}|^2 W}{2\mu\nu_m^2}.$$

Fait remarquable, la fréquence ν_m est pour tous les cristaux, voisine de $5.10^{12} s^{-1}$. En outre, lorsque le produit $|\mathbf{X}|^2 W$ grandit, les facteurs de structure atomiques s'annulent : ce sont des fonctions rapidement décroissantes de $|\mathbf{X}|$; et, quand l'énergie W augmente, c'est-à-dire quand la température s'élève, ils sont réduits par le facteur de Debye-Waller. Le pouvoir diffusant d'un cristal devient infime, cesse d'être mesurable, dès que $|\mathbf{X}|^2 W/\mu$ dépasse environ 10^{25} (C. G. S.), donc dès que le coefficient A s'élève au-dessus de l'unité.

Ainsi, tant que les rayons X diffusés par l'agitation thermique conservent une intensité sensible, la série (1) converge rapidement (en gros comme la série qui s'exprime e^A; $A \leqq 1$), ce qui n'avait pas encore été démontré jusqu'ici.

Toutefois ces conclusions ne sont valables que pour les pouvoirs diffusants ϖ_n d'ordre élevé. Si n est petit, ϖ_n n'est plus donné par la formule (2); il varie avec la direction du vecteur **X** [1]. C'est le pouvoir diffusant ϖ_1, qui éprouve la variation la plus forte, car il est dû seulement à $6g$ réflexions sélectives, provoquées par $6g$ oscillations harmoniques des atomes qui ont deux à deux la même fréquence; ϖ_1 peut de la sorte tomber

---

[1] J. Laval, *Comptes rendus* **214**, 1942, p. 274, 431, 623; *Bull. Soc. franc. de Miner.*, **64**, 1941, p. 1 à 129.

au-dessus de ϖ_2. Quand la température du cristal approche du point de fusion, ϖ_3 entre généralement en compte. Le premier terme de la série (1) qui paraît négligeable est ϖ_4. Toutes les théories restreintes au pouvoir diffusant ϖ_1 ne sont applicables qu'aux basses températures.

RAYONS X. — *Niveaux d'énergie et émissions faibles des éléments :* Tm (69), Ho (67), Tb (65), Gd (64), Eu (63). Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

Trois précédentes Notes (¹) ont rapporté les résultats d'une étude des spectres L des diverses terres rares (numéros atomiques 69, 67, 65, 64, 63). On trouve, ci-dessous, le résultat des calculs de leurs niveaux d'énergie déduits, à partir des fréquences L_{III} d'absorption, des différentes fréquences d'absorption et d'émission L. Sont données aussi les valeurs concernant plusieurs raies faibles de ces éléments.

Pour le calcul des niveaux d'énergie, j'ai utilisé dans tous les cas L_{III} comme absorption de référence. Ayant ainsi fixé la valeur du zéro des énergies, j'ai déduit les valeurs des autres niveaux à l'aide des fréquences d'absorption et d'émission L. Pour le niveau K, j'ai utilisé les valeurs des émissions K données par Leide (²). Afin d'obtenir la valeur de chaque niveau, j'ai calculé toutes les différences des fréquences possibles en utilisant les transitions mesurées avec la plus grande précision. J'ai pris ensuite les valeurs moyennes de ces différences. Le calcul ainsi fait montre que la cohérence des mesures, donc la précision dans la plupart des cas, doit être meilleure que 0,1 ν/R. Pour le niveau L_I, j'ai toujours trouvé une différence plus grande que 0,1 ν/R entre la valeur calculée et la fréquence de la discontinuité d'absorption. Ce phénomène a déjà été remarqué pour d'autres éléments. Ainsi, dans le cas des terres rares, comme dans les cas des éléments 79 à 73, la fréquence d'absorption L_I est toujours supérieure à la valeur calculée. Les énergies des différents niveaux figurent dans le tableau I. Le tableau II est relatif à différentes raies faibles : γ_8, β_7, β_9, γ_{10}, γ_9 et β_{14}. Parmi elles, les trois dernières ont un caractère particulier et très important. En effet, elles n'existent que pour ces éléments. Découvertes par Coster dans les spectres des terres rares plus légères, elles accompagnent respectivement vers les petites fréquences, les émissions γ_2, γ_1 et β_2 et seraient dues à l'existence de la couche N incomplète. Mon travail met leur existence en évidence pour l'ensemble des terres rares. Leur intensité et leur position par rapport à ces raies principales dépendent du numéro atomique de l'élément. Le résultat d'une étude détaillée de ces émissions et ceux concernant d'autres raies faibles feront l'objet de publications ultérieures.

(¹) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1014, 1244 et 1547.
(²) Mlle Y. Cauchois et H. Hulubei, *Tables de Constantes*.

TABLEAU I.

Niveau.	*Thulium* (69). $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	eV (*).	*Holmium* (67). $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	eV.	*Terbium* (65). $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	eV.	*Gadolinium* (64). $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	eV.	*Europium* (63). $\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	eV.
K.....	4373,$_7$	209,135	5937$_3$	4095,$_1$	202,366	5559$_2$	3829,$_2$	195,685	5198$_2$	3698,$_9$	192,328	5021$_3$	3573,$_6$	189,042	4851$_2$
L_I....	745,3$_6$	27,301	10118,$_2$	692,0$_1$	26,306	9394,$_0$	641,7$_4$	25,332	8711,$_6$	617,0$_5$	24,841	8376,$_4$	593,2$_5$	24,357	8053,$_{38}$
L_{II}....	708,3$_1$	26,614	9615,$_3$	656,4$_6$	25,621	8911,$_4$	607,8$_2$	24,654	8251,$_1$	584,1$_2$	24,168	7929,$_4$	561,2$_4$	23,690	7618,$_8$
L_{III}....	637,0$_6$	25,240	8648,$_0$	594,1$_8$	24,376	8065,$_9$	553,5$_1$	23,527	7513,$_8$	533,4$_7$	23,097	7241,$_8$	514,1$_5$	22,675	6979,$_5$
M_I....	169,9$_7$	13,037	2307,$_3$	156,4$_5$	12,508	2123,$_8$	144,9$_7$	12,040	1967,$_9$	138,5$_6$	11,771	1880,$_0$	132,8$_4$	11,569	1803,$_3$
M_{II}....	154,2$_4$	12,419	2093,$_8$	141,7$_5$	11,906	1924,$_2$	130,5$_6$	11,426	1772,$_3$	124,5$_4$	11,160	1690,$_6$	119,0$_0$	10,908	1615,$_4$
M_{III}...	139,1$_5$	11,796	1888,$_9$	128,4$_1$	11,332	1743,$_1$	119,1$_2$	10,914	1617,$_0$	113,9$_2$	10,673	1546,$_4$	109,2$_5$	10,452	1483,$_0$
M_{IV}...	111,6$_6$	10,566	1515,$_7$	102,2$_0$	10,109	1387,$_3$	94,0$_6$	9,698	1276,$_8$	89,6$_9$	9,470	1217,$_5$	85,7$_2$	9,258	1163,$_6$
M_V....	108,4$_0$	10,411	1471,$_5$	99,2$_4$	9,961	1347,$_1$	91,5$_1$	9,566	1242,$_2$	87,3$_5$	9,346	1185,$_7$	83,5$_8$	9,142	1134,$_5$
N_I....	34,8$_0$	5,899	472,$_4$	31,7$_7$	5,636	431,$_2$	29,3$_8$	5,420	398,$_8$	27,7$_0$	5,263	376,$_0$	26,7$_7$	5,173	363,$_4$
N_{II}....	28,7$_3$	5,360	390,$_0$	25,3$_9$	5,038	344,$_6$	23,2$_4$	4,820	315,$_4$	21,4$_1$	4,627	290,$_6$	21,1$_3$	4,596	286,$_8$
N_{III}...	25,1$_3$	5,012	341,$_1$	22,6$_9$	4,763	308,$_0$	21,3$_1$	4,616	289,$_2$	20,0$_9$	4,482	272,$_7$	19,0$_4$	4,363	258,$_4$
N_{IV}...	14,0$_8$	3,752	191,$_1$	12,2$_2$	3,495	165,$_8$	11,0$_5$	3,324	150,$_0$	10,6$_9$	3,269	145,$_1$	10,3$_1$	3,210	139,$_9$
N_V....	13,3$_5$	3,653	181,$_2$	11,5$_0$	3,391	156,$_1$	10,9$_2$	3,304	148,$_2$	10,3$_2$	3,212	140,$_0$	10,1$_4$	3,184	137,$_6$
O_I....	3,9$_1$	1,977	53,$_0$	3,3$_9$	1,841	46,$_0$	2,9$_6$	1,717	40,$_0$	2,7$_0$	1,643	36,$_6$	2,6$_1$	1,615	35,$_4$
$O_{II,III}$..	2,6$_4$	1,624	35,$_8$	1,5$_6$	1,248	21,$_1$	2,0$_8$	1,442	28,$_3$	1,6$_9$	1,300	22,$_9$	1,9$_6$	1,400	26,$_6$
$O_{IV,V}$..	0,6$_5$	0,806	8,$_8$	0,4$_7$	0,685	6,$_3$	0,4$_5$	0,670	6,$_1$	0,4$_2$	0,648	5,$_7$	0,3$_6$	0,600	4,$_8$

(*) Facteur de conversion : Pour $1\left(\frac{\nu}{R}\right) = 13{,}575$ eV.

TABLEAU II.

Raie.	*Europium.* λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	*Gadolinium.* λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	*Terbium* λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
γ_8...	$1631,2_5$	$558,6_3$	24,262	$1567,4_5$	$581,3_7$	24,112	$1506,5_7$	$604,8_6$	24,594
β_7....	$1781,4_2$	$511,5_4$	22,617	$1716,6_8$	$530,8_3$	23,040	$1655,1_3$	$550,5_7$	23,464
β_9....	$1787,8_9$	$509,6_9$	22,576	$1720,3_8$	$529,6_9$	23,015	–	–	–
γ_{10}...	$1595,7_5$	$571,0_6$	23,897	$1532,6_5$	$594,5_7$	24,384	$1475,8_1$	$617,4_7$	24,849
γ_9...	$1659,4_1$	$549,1_5$	23,434	$1594,4_1$	$571,5_4$	23,907	$1532,0_1$	$594,8_2$	24,389
β_{14}...	$1814,8_8$	$502,1_1$	22,408	$1748,5_4$	$521,1_6$	22,829	$1685,6_3$	$540,6_1$	23,251

Raie.	*Holmium.* λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.	*Thulium.* λ (u. x.).	$\frac{\nu}{R}$.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$.
γ_8........	$1395,3_6$	$653,0_7$	25,555	$1230,7_8$	$740,4_0$	27,210
β_9........	–	–	–	$1430,6_5$	$636,9_6$	25,238
γ_{10}........	$1389,2_3$	$665,9_5$	25,806	–	–	–
γ_9........	$1417,0_6$	$643,0_7$	25,359	$1313,5_6$	$693,7_4$	26,339
β_{14}........	$1567,1_5$	$581,4_8$	24,114	$1462,4_7$	$623,1_0$	24,962

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Recherche d'une double capture* K *dans le zinc* (64). Note (*) de MM. **André Berthelot**, **Robert Chaminade**, Mmes **Christiane Levi** et **Lily Papineau**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans le triplet isobare ^{64}Ni, ^{64}Cu, ^{64}Zn, le schéma de désintégration de ^{64}Cu met en évidence une énergie disponible de 1,1 MeV entre ^{64}Zn et ^{64}Ni. Une transformation radioactive directe de ^{64}Zn en ^{64}Ni par variation $\Delta Z = 2$ paraît donc possible. Une transition par double radioactivité β^+ est très peu probable, mais il peut exister une transition par double capture K. Une telle transition pourra se détecter par l'émission du rayonnement X caractéristique du nickel. Deux électrons K étant capturés par le noyau, on devrait observer soit l'émission d'un rayon X caractéristique par désintégration, soit deux rayons X (énergie détectée double) selon le dispositif détecteur choisi. La transition peut se faire soit sans émission de neutrino, soit avec émission de deux neutrinos. Dans le premier cas, comme il s'agit d'une transition $0 \rightarrow 0$, l'énergie libérée devrait être emportée par un électron de conversion.

Nous avons cherché à mettre en évidence le rayonnement émis par un échantillon de zinc naturel dont 48,87 % est constitué par ^{64}Zn. Nous avons utilisé pour cela un compteur proportionnel à géométrie cylindrique.

(*) Séance du 27 avril 1953.

Le dépôt de zinc, obtenu par évaporation thermique, recouvrait intérieurement un cylindre de laiton que l'on glissait dans le compteur.

La mesure de l'énergie du rayonnement se faisait à l'aide d'un amplificateur de bande passante 200 Kc suivi d'un sélecteur d'amplitude à dix canaux (1). Nous avons centré le domaine étudié sur l'énergie des photons X de ^{64}Ni où l'on devrait trouver un pic, suivi éventuellement d'une traînée correspondant à la détection d'un électron de conversion émis dans la direction du compteur. Nous avons étalonné le compteur à l'aide des rayons X d'une source de ^{65}Zn. L'étalonnage par source extérieure et, par suite, certains contrôles en cours de mesures, s'étant avérés impossibles dans notre géométrie, nous nous sommes assurés du bon fonctionnement du compteur par une mise au point précise de la fidélité au remplissage.

La principale difficulté consistait à atteindre un mouvement propre aussi faible que possible en l'absence de zinc dans le compteur : d'une part, pour réduire le rayonnement cosmique et l'effet de la radioactivité ambiante extérieure, nous avons travaillé sous 20 cm de plomb et à l'intérieur d'une gaine d'anticoïncidences de compteurs cosmiques; d'autre part, nous avons remplacé le cylindre intérieur du compteur, primitivement en duralumin, par un cylindre en laiton qui donnait un résidu de comptage environ deux fois plus faible.

La gaine de compteurs d'anticoïncidences était connectée à un dispositif électronique permettant d'obtenir la distribution en énergie des impulsions du compteur proportionnel qui n'étaient pas en coïncidences avec des impulsions de la gaine. Ce dispositif, à quelques modifications près, a été décrit dans (2) et (3). De plus nous avons soigneusement protégé l'installation contre la possibilité de perturbations électriques.

Dans le cadre de l'expérience proprement dite, nous avons fait d'abord des mesures croisées du mouvement propre de deux cylindres de laiton : l'un était pris comme témoin, l'autre était destiné à recevoir le dépôt de zinc. Nous avons fait ensuite des mesures croisées du cylindre témoin et du cylindre recouvert de zinc (7 mg/cm^2). Chaque type de mesures totalisait un minimum de 4 000 mn.

La figure 1 montre les résultats obtenus : aucune indication de raie n'existe sur la courbe relative au zinc (courbe 1); les courbes de mouvement propre avec et sans zinc (courbe 2) ont tout à fait la même allure. On constate même que le mouvement propre du cylindre recouvert de zinc est légèrement inférieur à celui du cylindre non recouvert de zinc : nous ne

(1) R. Wahl, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 67 A.

(2) G. Valladas, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 53 A.

(3) R. Ballini, R. Chaminade, P. Desneiges, T. Grjebine, J. Quidort et R. Wahl, *Rapport C. E. A.*, n° 177.

pouvons expliquer cela que par une contamination du laiton dont le rayonnement serait arrêté par le dépôt de zinc.

Pour pouvoir donner une valeur limite inférieure de la période, nous avons déterminé expérimentalement, par superposition de la raie X émise par ^{65}Zn (source intérieure fixe) et d'une source extérieure à distribution continue et intensité variable, que la raie X est visible si sa surface est supérieure ou égale à 12 % de la surface de la distribution continue dans les mêmes canaux du sélecteur.

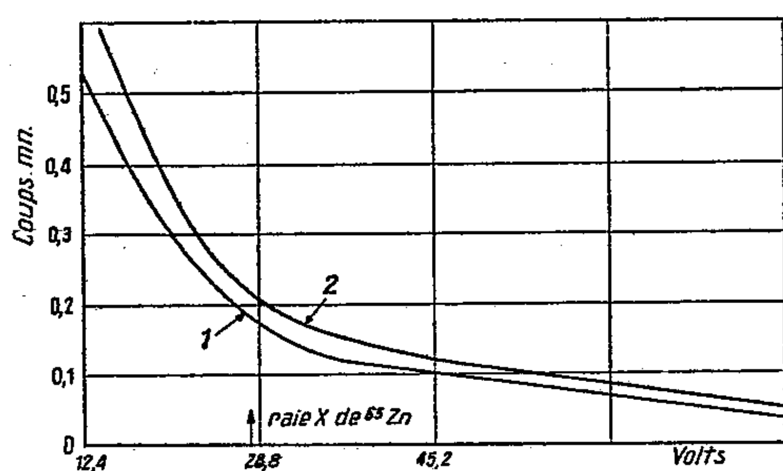


Fig. 1.

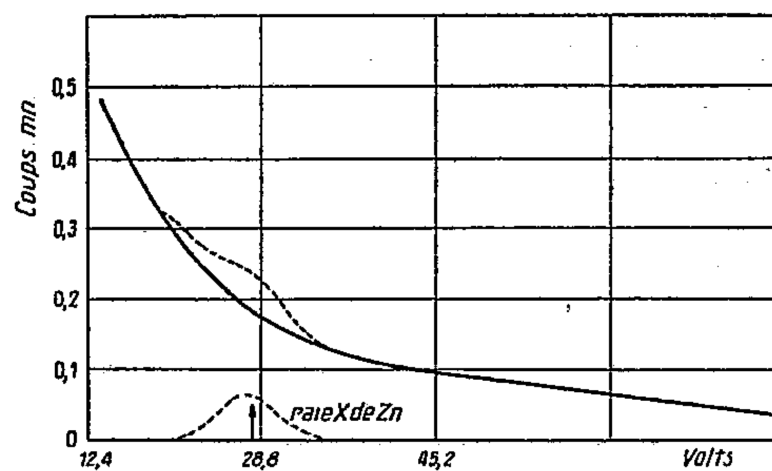


Fig. 2.

Pour le calcul de cette limite, nous nous sommes basés, de plus, uniquement sur la courbe de mouvement propre du zinc et sur le fait que l'on n'observe aucune indication de raie X dans la région de 8 keV (détection d'un seul rayon X). Nous avons indiqué sur la figure 2, en pointillé, l'intensité minimum d'une raie de 8 keV que nous aurions pu déceler.

Nous pouvons conclure de nos expériences que, si une transition de ^{64}Zn vers ^{64}Ni par double capture K existe, elle doit avoir une période supérieure à $0,8 . 10^{16}$ ans.

En cours d'expérience nous avons eu connaissance des résultats suivants : les mesures de masses de Nier et col. (4) donnent une différence de masses de 1,86 MeV entre ^{64}Zn et ^{64}Ni, qui rendrait la transition par émission de deux positons plus probable que par double capture K. A la suite de cette mesure, J. H. Fremlin et M. C. Walters (5) ont recherché, par plaque photographique, la double radioactivité β^+ du zinc. Ils ne l'ont pas observée et donnent comme limite inférieure de la période $2 . 10^{17}$ ans. Il est à remarquer :

1° que la valeur donnée par Nier est incompatible avec celle que l'on déduit de l'étude de la radioactivité de ^{64}Cu;

2° que la méthode de détection utilisée par Fremlin ne permet pas de détecter les captures électroniques.

(4) T. L. Collins, A. O. Nier, W. H. Johnson, *Phys. Rev.*, 86, 3, 1952, p. 408.

(5) *Proc. Phys. Soc.*, 395 A, p. 911.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude du fonctionnement des compteurs à cathode externe. Influence du traitement thermique et rôle de l'eau liée au verre.* Note (*) de M. **Michel Grenon**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'emploi des compteurs à remplissage pour la numération des émissions peu pénétrantes présente un certain nombre de difficultés qui sont éliminées pour la plupart par le choix d'un tube à cathode externe ([1]). Parmi les problèmes soulevés, celui de l'influence de l'eau sur le fonctionnement des compteurs présente l'intérêt majeur. Son étude est de nature à éclaircir en particulier quelques points liés à l'étuvage sous vide dont l'effet néfaste sur le comportement des compteurs à cathode externe a été signalé par Maze ([2]).

Des compteurs d'un modèle déjà décrit ([3]) ont été d'abord évacués pendant des durées variées, à des températures comprises entre 25 et 400°C. Les caractéristiques des compteurs ont été étudiées avec un mélange de remplissage standard alcool 1 cm Hg, argon 9 cm Hg. L'effet de l'étuvage se traduit par une déformation importante de la caractéristique (*fig.* 1), déformation qui persiste d'autant plus longtemps que l'étuvage a été plus prolongé et la température plus élevée. Après 3 h d'évacuation à 160-180° C, le compteur retrouve un fonctionnement normal au bout de quelques jours, tandis qu'un compteur porté à 400°C ne retrouve une caractéristique normale qu'au bout de plusieurs mois. Comme il paraît vraisemblable que l'évolution lente des compteurs après étuvage doit être reliée à l'évolution du verre à la suite de la déshydratation résultant du traitement thermique subi, une série d'essais visant à relier le phénomène de « récupération » à l'action de l'eau sur le verre ont été effectués. Au mélange de remplissage standard ont été substitués des mélanges renfermant de l'eau normale ou de l'eau tritiée à différentes pressions. Pour un compteur étuvé à 180°C pendant 3 h, dans lequel l'eau est introduite sous une pression partielle de 5 mmHg, la caractéristique présente l'aspect I après 12 h, l'aspect II après 4 jours, et après une semaine elle est redevenue normale III (*fig.* 2).

Avec l'eau tritiée, le comportement des compteurs est assez singulier; alors que les activités, déterminées après remplissage avec un mélange renfermant de l'eau tritiée sous une pression définie, varient au cours du temps lorsque le compteur n'a pas été étuvé, les résultats fournis dans les mêmes conditions de remplissage pour un compteur étuvé pendant 3 h

---

(*) Séance du 27 avril 1953.

([1]) Grenon-Viallard, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 623-628.

([2]) *J. Phys. Rad.*, 7, 1946, p. 164-166.

([3]) Grenon-Viallard, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 310-311.

à 135°C restent pratiquement constants pendant plusieurs jours, bien qu'une légère décroissance s'observe à la longue. Ce dernier effet pourrait résulter d'une lente migration des molécules d'eau vers les couches profondes du verre, l'effet observé dans le cas d'un compteur non étuvé pouvant résulter d'un processus d'échange entre les hydrogènes hydroxyliques de l'eau et ceux qui interviennent dans la constitution du verre.

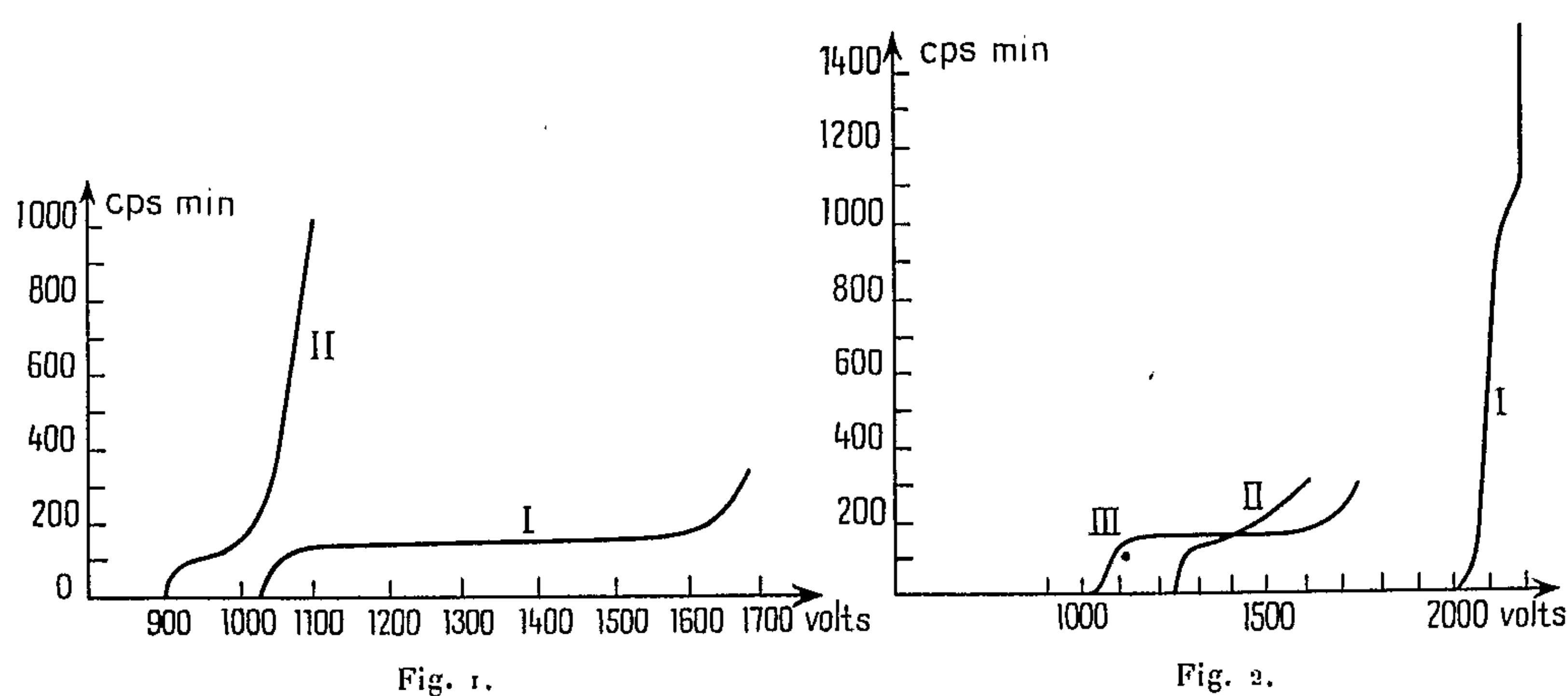


Fig. 1. — Influence du traitement thermique sur les caractéristiques des compteurs en verre à cathode externe. I : caractéristique pour un compteur normal. — II : caractéristique pour le même compteur, après étuvage sous vide à 400°C (remplissage : alcool 1 cm Hg; argon 9 cm Hg).

Fig. 2. — Rôle de l'eau liée au verre dans le fonctionnement de compteurs en verre à cathode externe. I : caractéristique obtenue après étuvage sous vide à 180°C pendant 3 h. Remplissage : H_2O 5 mm Hg; alcool 1 cm Hg; argon 9 cm Hg. — II : pour le même compteur, caractéristique obtenue 4 jours après la première. — III : caractéristique correspondant au fonctionnement normal.

Ainsi les particularités du fonctionnement des compteurs se relieraient à la fois aux modifications superficielles des verres et à celles de leurs couches profondes, les conditions du « bon fonctionnement » d'un compteur devant résulter, entre autres facteurs, d'un équilibre entre l'eau superficielle et l'eau profonde.

Les compteurs du type Maze sont d'autre part normalement photosensibles et doivent de ce fait être utilisés à l'abri de la lumière. Il n'est pas sans intérêt de remarquer que des particularités de la photosensibilité des compteurs accompagnent les particularités signalées pour leur fonctionnement. Les compteurs étuvés sous vide sont caractérisés par une photosensibilisation rémanente qu'ils ne perdent que lentement à l'obscurité : un tel compteur, dont les caractéristiques sont normales à l'obscurité, voit par exemple son mouvement propre s'accroître de 9 à 10 fois par exposition à la lumière et ne redevient normal qu'après maintien à l'obscurité pendant une journée, la courbe de décroissance du mouvement propre étant d'allure exponentielle.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Réponse d'un écran de sulfure de zinc aux rayonnements α d'énergie inférieure à* 5 MeV. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Anthony** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Cette étude se propose d'établir la relation entre le parcours restant d'un faisceau de particules α et la fluorescence qu'elles excitent en frappant un écran de sulfure de zinc, et d'étudier l'efficacité relative de cet écran en fonction du parcours restant.

Les scintillations produites par un faisceau canalisé de particules α monocinétiques frappant un écran mince de sulfure de zinc activé à l'argent sont converties en impulsions électriques par un photomultiplicateur.

Ces impulsions électriques peuvent être étudiées de deux façons qui, expérimentalement, sont entièrement distinctes :

a. On mesure, en intégrant ces impulsions par un circuit résistance-capacité ($R = 20\,M\Omega$, $C = 2\,\mu F$) le courant de fuite du photomultiplicateur par un dispositif électrométrique (électromètre à quadrants, montage hétérostatique symétrique) :

b. On envoie ces impulsions dans un discriminateur d'amplitude ([1]), suivi d'un dispositif de comptage, et l'on trace le spectre intégral, c'est-à-dire le diagramme obtenu en portant le nombre $n(u)$ d'impulsions de taille supérieure à u, en fonction de u, seuil de discrimination.

On mesure ainsi le même phénomène par deux méthodes distinctes, l'aire A du spectre intégral étant proportionnelle à l'intensité I du courant de fuite.

En portant sur un graphique A et I en fonction du parcours restant r, l'expérience confirme que les deux courbes coïncident par affinité orthogonale (*fig.* 1). Le parcours restant est exprimé en centimètres d'air équivalents, dans les conditions habituelles (15° C, 760 mm de mercure). En utilisant une relation énergie-parcours, on trace de même les courbes A(E) et I(E). Nous avons adopté pour cela la courbe de H. A. Bethe ([2]).

L'écran utilisé est constitué d'un dépôt à raison de 1 g/dm² de sulfure de zinc activé à l'argent, sur collodion. Il est placé en regard de la photocathode à 5 mm d'elle.

On peut constater, en faisant coïncider les diagrammes A(r) et I(r) par affinité (*fig.* 1), que les deux méthodes donnent des résultats cohérents. Mais on voit que la relation entre A (ou I) et r n'est pas rigoureusement linéaire. Il en est de même si l'on considère A(E) et I(E).

(*) Séance du 20 avril 1953.

([1]) K. I. Roulston, *Nucleonics*, n° 4, 1950, p. 27.

([2]) *Rev. Mod. Phys.*, **22**, 1950, p. 213.

L'extrapolation pour $u \to 0$ des spectres intégraux nous donne N_0, nombre total d'impulsions recueillies sur l'électrode collectrice du photomultiplicateur. En raison de la structure hétérogène de l'écran, ce nombre varie avec le parcours restant selon une loi qui, pour l'écran considéré, peut s'exprimer par

$$N = a(1 + b \log r) \quad (\textit{fig. } 2)$$

valable dans le domaine $0,2 < r < 3,84$ cm air éq.

Cette relation traduit de façon empirique la variation de l'efficacité de l'écran en fonction du parcours restant des particules.

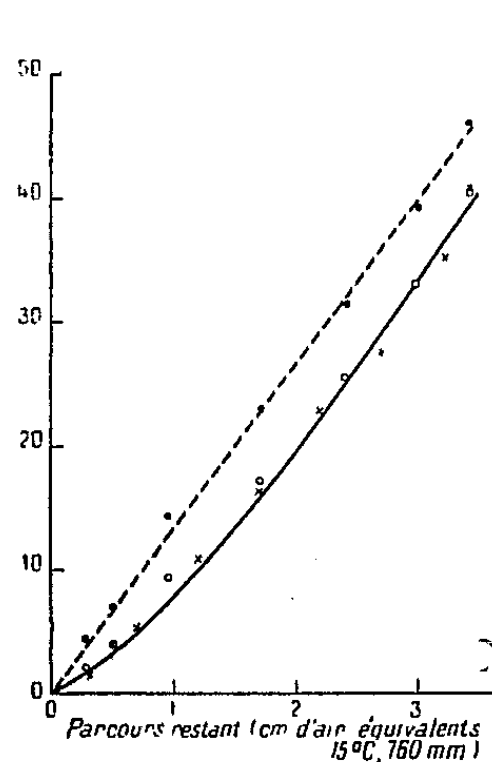


Fig. 1 et 3.

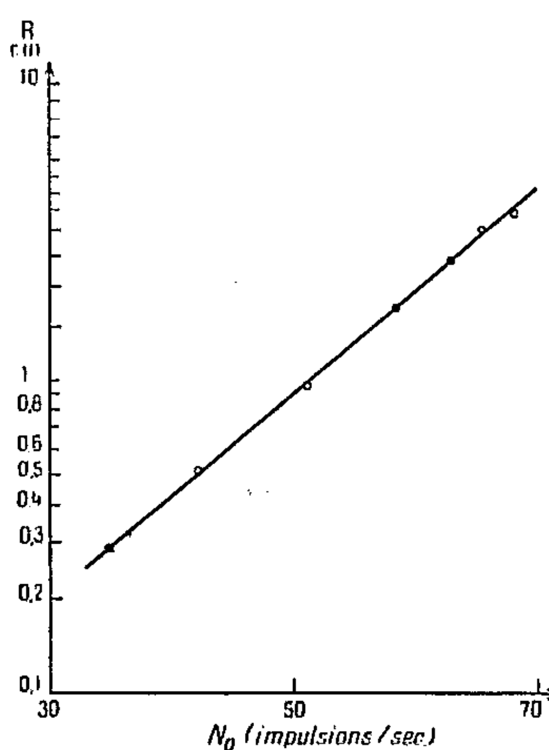


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du courant de fuite avec le parcours restant (courbe pleine). *Croix* : mesures à l'électromètre $I(r)$. — *Cercles* : spectres intégraux $A(r)$. L'échelle des ordonnées est arbitraire.

Fig. 2. — Efficacité de l'écran en fonction du parcours restant.

Fig. 3. — Variation de la réponse relative, S, en volts, avec le parcours restant (courbe en pointillé).

Ces résultats permettent de calculer les grandeurs suivantes relatives à une particule d'énergie donnée :

$$S = \frac{A}{N_0} \qquad \text{(réponse relative)},$$

$$\frac{dS}{dr} = \frac{1}{N_0}\frac{dA}{dr} \qquad \text{(fluorescence spécifique)}.$$

S, exprimé en volts, étant, du reste, la hauteur moyenne, au sens habituel, des impulsions fournies par des particules de parcours restant r. On constate alors que, dans le domaine 0 — 5 MeV, S est proportionnel au parcours restant, et non à l'énergie de la particule (*fig.* 3).

Il en résulte que, dans ce domaine, la fluorescence spécifique est constante.

Si l'on compare ces résultats à ceux fournis par la théorie de « l'exciton » qui prévoit que la fluorescence spécifique est liée à la perte d'énergie par unité

de parcours par la relation

$$\frac{dS}{dr} = \frac{A\dfrac{dE}{dr}}{1 + kB\dfrac{dE}{dr}} \qquad \text{[Birks (}^3\text{)]},$$

on voit que dans le cas des particules α, pour lesquelles dE/dr est grand,

$$\frac{dS}{dr} \sim \frac{A}{kB},$$

est constant, et, en particulier, indépendant de la perte d'énergie par unité de parcours.

Bien que la théorie de « l'exciton » ait été faite pour rendre compte du comportement des cristaux organiques vis-à-vis des rayons ultraviolets et X, puis des particules ionisantes, les résultats ci-dessus montrent qu'elle peut aussi s'appliquer à la fluorescence du sulfure de zinc sous l'impact des particules α.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la température de fusion des polytènes.* Note (*) de M. **Jean-François Joliet**, présentée par M. Pierre Jolibois.

D'après la loi de convergence de J. Timmermans, la température de fusion des composés des séries homologues tend vers la limite commune $t_f = 117°$ C. Les relations empiriques $T_f = f(n)$ où, généralement, $f(n)$ est de la forme $1/T_f = (a + b/n)$ (Meyer et Van de Wijk) donnent des courbes qui n'épousent la courbe expérimentale $T_f = \varphi(n)$ que sur une faible étendue. df/dn décroissant moins rapidement que $d\varphi/dn$, les températures de fusion calculées sont nettement supérieures aux températures expérimentales pour les faibles et les grandes valeurs de n ($n < 10$; $n > 60$). La température de fusion calculée, pour n infini, varie suivant les auteurs de 135 à 150° C, valeurs nettement supérieures à 117° C (Timmermans) ou à 120 C° température limite de disparition de toute phase cristalline) déterminée par des méthodes différentes [1] et [2]. Comme la température de fusion limite peut renseigner sur l'état de cristallinité des polymères textiles synthétiques [3], il nous a paru utile de revenir, dans une première étude, sur la température de fusion limite des paraffines.

1. A la température de fusion, la différence des volumes molaires des composés en C_n et C_{n+1} *varie* (tableau 1), mais dès les premiers termes de la

(3) *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 574.

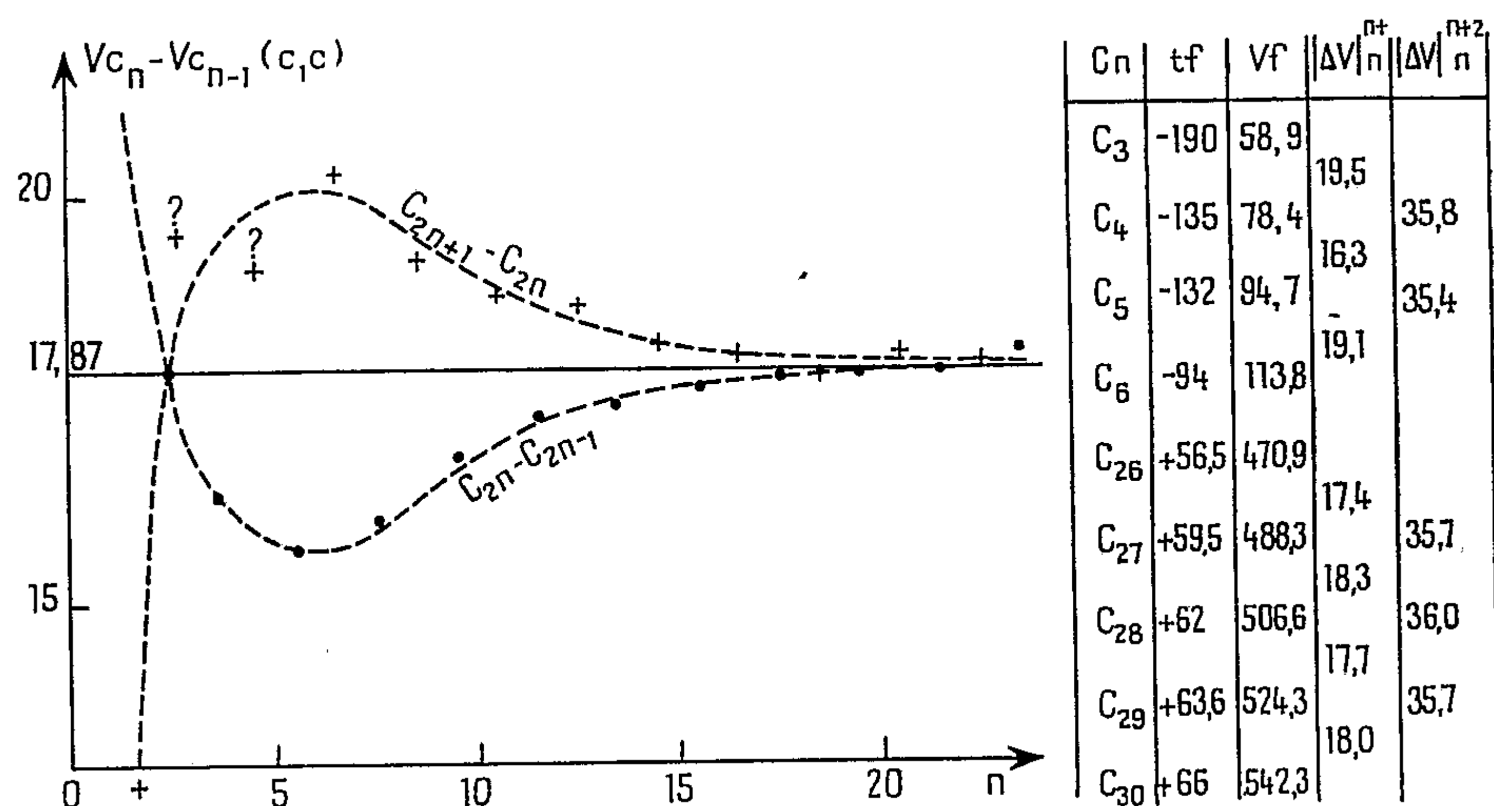
(*) Séance du 27 avril 1953.

(1) J. J. Trillat, S. Barbezat et Delalande, *J. Chim. phys.*, 47, 1950, p. 878.

(2) Raine, Richards et Ryder, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 56.

(3) G. Champetier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 1953, p. 237.

série (¹), la différence des volumes molaires des composés en C_n et C_{n+2} est une *constante* égale à 37,75 cm³ environ. Il s'en suit que *les températures de fusion des composés* en C_n et C_{n+2x} *sont telles que la différence* des *volumes molaires des deux composés est* $\Delta V = 37{,}75$ cm³. Ce volume constant représente, *au point de fusion*, le volume d'encombrement du motif architectural $-(CH_2)_2$ qui se reproduit symétriquement par rapport aux plans menés par les centres des atomes de carbone, perpendiculairement à l'axe XX′ de la chaîne carbonée. L'étude des alcools, acides, nitriles, cétones, etc. conduit aux mêmes conclusions.



Cn	tf	Vf	$\|\Delta V\|_n^{n+1}$	$\|\Delta V\|_n^{n+2}$
C_3	-190	58,9		
			19,5	
C_4	-135	78,4		35,8
			16,3	
C_5	-132	94,7		35,4
			19,1	
C_6	-94	113,8		
C_{26}	+56,5	470,9		
			17,4	
C_{27}	+59,5	488,3		35,7
			18,3	
C_{28}	+62	506,6		36,0
			17,7	
C_{29}	+63,6	524,3		35,7
			18,0	
C_{30}	+66	542,3		

Comme le montrent le tableau I et la courbe I, la différence entre les volumes molaires de deux composés successifs, c'est-à-dire le volume molaire d'encombrement du groupement CH_2 au point de fusion, tend rapidement vers la valeur moyenne $35{,}75/2 \sim 17{,}87$ cm³ quand la chaîne s'allonge.

Autrement dit, au point de fusion, le volume molaire V d'un composé en C_n s'obtient à partir de la relation d'additivité : $V = 17{,}87n + C$ ($n > 10$; $C = 6$ dans le cas des paraffines)

		$C_{10}H_{22}$.	$C_{12}H_{26}$.	$C_{15}H_{32}$.	$C_{16}H_{34}$.	$C_{22}H_{46}$.	$C_{32}H_{66}$.
Exemples	V calculé......	184,7	220,4	274,0	291,9	399,1	577,8
	V observé.....	184,9	220,5	273,8	292,0	399,1	577,9

Les écarts observés sont inférieurs aux erreurs expérimentales (0,2 à 0,5 cm³).

Pour les hauts polymères ($n > 15$) la variation de la densité ρ en fonction de la température est très sensiblement linéaire au voisinage du point de fusion. L'étude des séries homologues montre que si n croît indéfiniment, $d\rho/dt$ tend vers une limite très voisine de $6 . 10^{-4}$, quelle que soit la série.

(¹) C'est-à-dire dès que les dimensions longitudinales de la molécule l'emportent sur les dimensions transversales ($n = 3$).

A 0°C, le volume du groupement CH_2 est 16,35 cm³ ($\rho_0 = 0,858$); au point de fusion il est 17,87 cm³ ($\rho_f = 0,785$). En posant, en première approximation $t_f = (\rho_0 - \rho_f)/(d\rho/dt)$, on trouve $t_f \sim 120$°C.

2. Si, dans une théorie certainement très élémentaire, l'on admet, d'une part, que les longues chaînes parallèles ont un arrangement hexagonal, d'autre part que toute phase cristalline a disparu quand la rotation de l'ensemble des groupements CH_2 autour de l'axe de la chaîne est possible, on peut calculer, connaissant $d_{C-C} = 1,54 \sin 55°$, la distance intermoléculaire moyenne à la température de fusion.

On trouve

$$17,87 = N\, d_{C-C}\, 2r^2\sqrt{3} \quad (N = 6,06.10^{23}), \qquad 2r = 5,2 \text{ Å},$$

Cette valeur est voisine de celle que donne J. J. Trillat (5,4 Å) et de celle qu'admet Warren [1] (5 Å) pour interpréter, en s'appuyant sur l'équation de Prins, les résultats expérimentaux de Soagni et de Stewart.

Peut-être n'est-il pas interdit de penser que la règle précédente est générale et, qu'en première approximation, la température de fusion d'un haut polymère linéaire composé de n motifs architecturaux élémentaires est celle pour laquelle le volume molaire de ce composé est, à une constante C près, n fois le volume engendré par la rotation du motif élémentaire autour de l'axe de la molécule.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage bromométrique des sulfures d'alcoyle.* Note de MM. **Bernard Gauthier** et **Jacques Maillard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est possible de doser les sulfures d'alcoyle en utilisant la méthode bromométrique habituelle. L'échantillon est dissout dans l'acide acétique dilué et additionné d'un excès d'une solution bromure-bromate de potassium 0,1 N, en présence d'acide chlorhydrique.

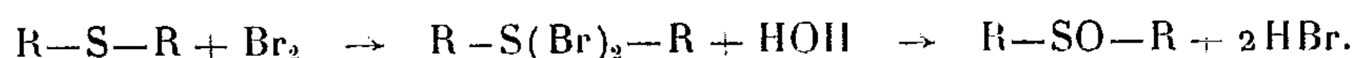
Des travaux antérieurs [1], [2], [3] ont montré l'action rapide à la température ordinaire, des halogènes, en milieu anhydre ou aqueux, sur les corps soufrés organiques (thiols, disulfures, sulfures d'alcoyle, esters thioliques, thioacétals). Nous avons remarqué que, dans la plupart des cas, ces réactions étaient instantanées, en présence d'eau, et pouvaient conduire à d'intéressantes applications analytiques, permettant des déterminations simples de ces groupements fonctionnels.

---

(1) *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 469.

(1) J. Boeseken, *Rec. Tr. Chim. P. B.*, **29**, 1910, p. 315-329.
(2) K. Fries et W. Vogt, *Ann. Chem.*, **381**, 1911, p. 337.
(3) A. E. Wood et E. G. Travis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1928, p. 1226.

Dans cette Note, nous examinerons le dosage des sulfures d'alcoyle. A vrai dire, l'action du brome en très léger excès sur ces composés dissous dans C_6H_6 a déjà été envisagée ([4]), en utilisant une réaction décrite antérieurement par Patein ([5]).



$$R—S—R + Br_2 \rightarrow R—S(Br)_2—R + HOH \rightarrow R—SO—R + 2HBr.$$

HBr formé est titré volumétriquement, mais les résultats obtenus n'ont pas toujours été satisfaisants. Il en est de même lorsque la réaction est poussée jusqu'au stade sulfone par introduction de deux équivalents d'halogènes ([6]). Plus récemment, Siggia ([7]), reprenant des travaux antérieurs ([3]), utilise l'action du brome en milieu acétique aqueux, en présence d'acide chlorhydrique. Le corps est titré directement par une solution bromure-bromate de potassium 0,1 N, l'oxydation en sulfoxyde étant instantanée et quantitative. L'auteur précise que la méthode bromométrique usuelle, par retour, conduit à des résultats trop élevés, dus à la formation ultérieure, moins rapide, des sulfones correspondantes et à des réactions de substitution. Les exemples donnés concernent quelques sulfures d'alcoyle symétriques simples.

En étendant la méthode précédente ([7]) à des corps plus complexes et, en particulier, aux dérivés de l'acide mercaptoacétique de formule : $R—S—CH_2—COOH$, nous avons remarqué que les résultats obtenus étaient quelquefois trop élevés. Tel est le cas des acides éthylènedimercaptoacétique, diphénylméthyl et octylmercapto acétiques. Pour l'acide benzylthiomalique, la réaction est fuyante et il n'a pas été possible de fixer exactement le terme du dosage. Nous avons vérifié aussi que l'iode, dans les conditions expérimentales indiquées, ne se décolore pas au contact de la solution et ne peut être substitué au brome. D'autre part, certains corps hétérocycliques tels que l'acide thiophène-2 carboxylique et le nitro-5 thiophène-2 carboxylate de méthyle ne fixent ni brome, ni iode.

Ces constatations nous ont incité à effectuer le dosage en milieu acétique dilué et en présence d'un excès de brome de façon à atteindre le terme d'oxydation maximum. Les résultats obtenus montrent que la formation des sulfones s'accompagne, très souvent, de réactions de substitution souvent inattendues et intéressantes à noter. Chaque cas demande, évidemment, un examen particulier, car il est nécessaire de préciser les

---

([4]) J. R. SAMPEY, K. H. SLAGE et E. E. REID, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 1932, p. 3401.

([5]) *Bull. Soc. Chim.*, (5), **50**, 1888, p. 203.

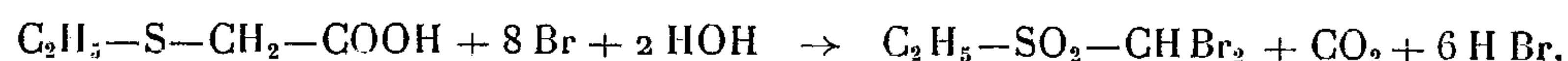
([6]) E. G. REITZ, R. D. CHAPMAN et J. B. FERNANDEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1948, p. 3486.

([7]) *Quantitativ organic analysis via fonctionnal groups*, p. 92; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **20**, 1948, p. 938.

conditions exactes de la bromuration. La consommation en halogène s'accroît donc et permet, en réduisant la prise d'essai, d'opérer dans des conditions semimicroanalytiques (*voir* tableau).

Corps.	Atomes Br consommés.	Temps de bromuration.	Trouvé (%).	Acidimétrie (%).
(I). Acide S-(hydroxy-éthyl) thiosalicylique	4	30 s	100,3	100,7
		30 s	100,6	100,7
(II). Acide S-(carboxyméthyl) thiosalicylique	2	10 mn	100,3	100,7
(III). Acide S-(diphénylméthyl) mercapto acétique	8	5 »	99,7	99,6
		12 »	101,6	99,7
(IV). Acide éthylène-di mercapto acétique	16	15 »	99,2	99,1
(V). Acide S-benzyl thiomalique	6	2 »	99,2	98,1
(VI). Acide S-benzyl mercapto acétique.	6	45 »	96,8	98,3

Alors que l'acide (I) ne dépasse pas le stade sulfoxyde, même après 10 mn de contact avec un excès de réactif, le dérivé hydroxylé correspondant (II) consomme instantanément 4 atomes de brome. Plus curieuses encore sont les déterminations des acides (III) et (IV) qui nécessitent la disparition de 8 atomes de brome par atome de soufre, et celles des corps (V) et (VI) absorbant seulement 6 atomes de brome. Au cours de l'oxydation, il se forme les dérivés $R—SO—CH_2—COOH$ puis $R—SO_2—CH_2—COOH$ dans lesquels les hydrogènes du chaînon $—CH_2—$, situés entre deux groupements électronégatifs, acquièrent une grande mobilité et peuvent être facilement substitués par 1 ou 2 atomes de brome, ce qui diminue la stabilité de la molécule pouvant conduire, même à froid, à sa décarboxylation. Ainsi, dans un cas analogue, R. Otto et W. Otto [8] ont prouvé la transformation :



$$C_2H_5—S—CH_2—COOH + 8\,Br + 2\,HOH \rightarrow C_2H_5—SO_2—CHBr_2 + CO_2 + 6\,H\,Br.$$

Dans le cas des dérivés (V) et (VI), la fixation de brome est moins importante puisque 6 atomes d'halogènes seulement sont consommés.

La préparation des corps employés et les détails expérimentaux seront donnés dans un Mémoire ultérieur.

---

(8) *Ber.*, 21, 1888, p. 992.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le microdosage du phosphore dans les composés organiques. Application de l'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés.* Note de M. **Roger Lévy**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Après minéralisation du composé organique par l'acide sulfurique, d'après H. Lieb, on précipite l'orthophosphate triargentique, en milieu tamponné au borax, par un excès de solution de nitrate d'argent 3N/100. Après filtration, cet excès est titré en retour par une solution 3N/100 de chlorure de potassium. Le volume de nitrate d'argent consommé doit subir une correction donnée par une formule empirique.

Principe de la méthode. — Une masse déterminée de la substance organique est minéralisée d'après la méthode classique de H. Lieb ([1]). On obtient ainsi une solution d'ions PO_4^{III-} dans l'acide sulfurique concentré.

Nous avons constaté que la détermination de ces ions par argentométrie potentiométrique directe d'après Flatt et Brunisholz ([2]) n'est pas possible à l'échelle microanalytique dans nos conditions opératoires. Par contre, si l'on précipite Ag_3PO_4 par un excès d'une solution titrée de nitrate d'argent en milieu tamponné au borax ([2]), il est possible de doser en retour cet excès par une solution titrée de chlorure de potassium, après élimination de Ag_3PO_4 par filtration. Si V_1 et ΔV_1 sont les volumes de nitrate d'argent et de chlorure de potassium consommés, le volume V de nitrate d'argent équivalent aux ions PO_4^{III-} devrait être théoriquement égal à $V_1 - \Delta V_1$. L'expérience montre qu'en réalité le volume $V' = V_1 - \Delta V_1$ diffère du volume V d'une quantité algébrique $\varepsilon = V' - V$ qui, dans des conditions définies, est reproductible et peut s'écrire sous la forme $\varepsilon = f(V')$.

La détermination de V' permet alors de calculer $V = V' - f(V')$ et, par conséquent, la teneur en phosphore cherchée

Préparation de la solution à titrer. — La solution sulfurique issue de la minéralisation est rendue alcaline par un volume v ml, défini une fois pour toutes, de lessive de soude pure (dé = 1,33), première condition assurant la constance de l'effet de sel sur les réactions analytiques ultérieures.

En employant successivement de l'acide sulfurique (15 N) puis de la soude N/10 on neutralise cette solution en présence de phénol phtaléine comme indicateur. On la tamponne ensuite par addition de w ml d'une solution de borax M/10 de façon à établir et maintenir son pH à une valeur voisine de 8,8.

Précipitation de Ag_3PO_4. — Cette précipitation est effectuée à l'aide d'une solution 3 N/100 de nitrate d'argent. L'expérience montre que, pour un volume final déterminé de la solution soumise à l'analyse, il est possible de mettre en

([1]) H. Lieb et O. Wintersteiner, cité par F. Pregl et H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 6e édition, Vienne, 1949, p. 162.

([2]) *Anal. Chim. Acta*, 1, 1947, p. 124.

œuvre un excès de réactif titrant tel qu'il assure une précipitation complète de Ag_3PO_4 sans cependant donner lieu à des précipitations parasites [Ag_2SO_4, $AgBO_2$, $Ag(OH)$, etc...]. Pratiquement on effectue l'addition de la solution de nitrate d'argent en deux temps.

Premier temps. — En utilisant la technique d'argentométrie potentiométrique par potentiels repérés que nous avons antérieurement décrite pour le microdosage des halogènes ([3]), on ajoute à la solution à titrer un volume de solution de nitrate d'argent V_0 nécessaire et suffisant pour que l'électrode d'argent indicatrice soit portée à un potentiel E expérimentalement repéré au préalable. Il en résulte que la concentration finale des ions Ag^+ est sensiblement reproductible. La valeur choisie pour E est telle que V_0 excède de δV_0 le volume V équivalent aux ions PO_4^{III-}; l'ordre de grandeur de δV_0 est constant si le volume de la solution est approximativement défini.

Deuxième temps. — La solution est diluée par de l'eau distillée de façon que sa masse finale M_f (ajustée par pesée au trébuchet) et, par conséquent son volume final, soient définis, dernière condition assurant la constance de l'effet de sel. On ajoute alors une seconde fraction δV_1 ml de solution de nitrate d'argent et agite pendant cinq minutes. Les équilibres ioniques finaux s'établissent ainsi plus rapidement par précipitation complémentaire de Ag_3PO_4.

L'excès total de la solution de nitrate d'argent introduite est donc $\delta V_0 + \delta V_1$ pour un volume consommé $V_1 = V_0 + \delta V_1$.

Élimination du précipité de Ag_3PO_4 *et titration en retour de l'excès de nitrate d'argent.* — Cette élimination est nécessaire avant le dosage en retour du nitrate d'argent en excès par la solution titrée de chlorure de potassium car Ag_3PO_4 est plus soluble que $AgCl$. A cet effet, on filtre la solution à titrer sur fritte de verre. Pour éviter le lavage délicat et difficile de Ag_3PO_4, on détermine au milligramme près, les masses M_1 et M_2 de la solution avant et après filtration ($M_2 \neq M_1$ du fait des pertes lors de la fitration). Le dosage est alors effectué sur le filtrat de masse M_2 par titrimétrie potentiométrique par potentiels repérés ([3]) à l'aide d'une solution 3 N/100 de chlorure de potassium. Soit ΔV_2 le volume de cette solution consommé, il est évident que le volume correspondant à la solution initiale de masse M_1 est : $\Delta V_1 = \Delta V_2 M_1 M_2$.

On peut ainsi calculer le volume $V' = V_1 - \Delta V_1$. Des séries de déterminations effectuées sur des solutions types ont permis d'établir l'expression empirique $\varepsilon = f(V') = 0,4686 \log_{10}(1 + V') - 0,0375$.

Cette formule est valable pour le domaine défini par la double inégalité $0 < V \leqq 10$ ml, pour une température de l'ordre de grandeur de 20° C et pour les valeurs suivantes des paramètres opératoires :

$$v = 2 \text{ ml}(NaOH - dé = 1,33); \qquad w = 10 \text{ ml}(Na_2B_4O_7,\ 10\,H_2O - M/10);$$

$\delta V_0 \sim 2$ ml (*d'où résulte la valeur empirique du potentiel* E); $\delta V_1 = 2$ ml; $M_f \sim 78$ g, soit $M_1 \sim 80$ g.

La méthode décrite, dont les détails opératoires seront ultérieurement publiés, est relativement rapide et se prête aux déterminations en série. Quant à sa précision, elle est comparable à celle que nous avons obtenue pour le microdosage du chlore, du brome et de l'iode (³).

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la conductibilité électrique du système zircone-chaux à haute température*. Note (*) de MM. **Félix Trombe** et **Marc Foëx**, présentée par M. Paul Lebeau.

Dans un travail antérieur (¹) nous avons montré que l'addition d'oxyde de lanthane à la zircone supprimait la transformation monoclinique ⇌ quadratique de cet oxyde vers 1000° C. Les solutions solides cubiques « stabilisées » ainsi obtenues sont relativement très conductrices pour de faibles teneurs en oxyde de lanthane et présentent un maximum de résistance correspondant sensiblement à la composition stoechiométrique $2ZrO_2 . La_2O_3$.

A l'heure actuelle, la stabilisation de la zircone s'effectue généralement à l'aide de chaux. Il se forme, comme avec les oxydes de terres rares des solutions solides conductrices de l'électricité à hautes températures, qui ont été employées récemment pour la confection de résistances chauffantes (²).

Cependant, dans la plupart de ses applications, la zircone est utilisée, non comme résistance chauffante, mais comme produit réfractaire (briques, creusets, etc.) pour lequel une conductibilité électrique élevée peut être parfois nuisible. Afin de préciser, à ces différents points de vue, les possibilités d'emplois des réfractaires à base de zircone et de chaux, nous nous sommes proposés d'étudier la conductibilité électrique de l'ensemble du système formé par ces deux oxydes.

Le diagramme d'équilibre du système zircone-chaux (³) met en évidence une solution solide primaire à base de zircone (monoclinique ⇌ quadratique), une solution solide cubique type fluorine et un composé le métazirconate de calcium ZrO_2—CaO, encadré de deux eutectiques.

Notre étude a été effectuée jusqu'à 1300° C, sur des produits fondus au four solaire et trempés, afin de limiter leur hétérogénéité.

(³) R. Lévy, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1958; *Mikrochemie*, **36-37**, 1951, p. 741.

(*) Séance du 27 avril 1953.

(¹) F. Trombe et M. Foëx, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 254; *J. Recherches C. N. R. S.*, n° **16**, 1951.

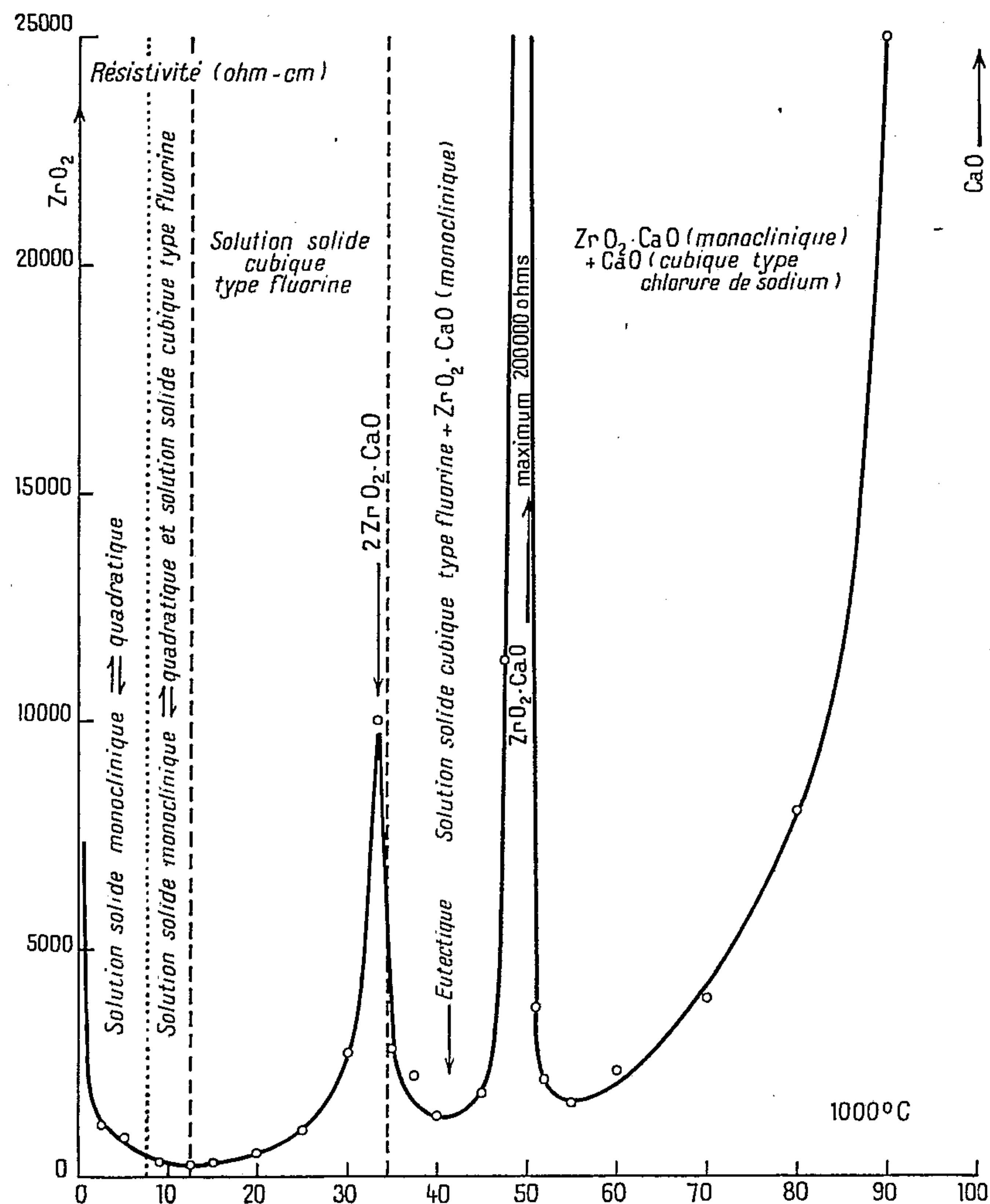
(²) W. H. Davenport, S. S. Kistler, W. M. Wheilden et O. J. Whittemore Jr, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33**, 1950, p. 333.

(³) P. Duwez, F. Odell et F. H. Brown Jr, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **35**, 1952, p. 107.

On constate pour des teneurs croissantes en chaux (voir *fig.*) :

1° Une diminution rapide de la résistivité au sein de la solution solide primaire monoclinique ⇌ quadratique.

2° Un minimum de résistivité (250 Ω/cm) au voisinage de la transition entre la solution solide primaire et la solution solide cubique type fluorine.



3° Une augmentation progressive de la résistivité au sein de la solution solide cubique type fluorine, et *un maximum de résistivité vers la limite supérieure de cette solution, pour une composition voisine de* $2\,ZrO_2.CaO$.

4° Un minimum de résistivité correspondant à l'eutectique entre la solution solide cubique type fluorine et le métazirconate de calcium $ZrO_2.CaO$ (monoclinique).

5° *Un maximum de résistivité extrêmement accusé pour le métazirconate* $ZrO_2.CaO$ (200 000 Ω/cm).

6° Un minimum de résistivité dû probablement à l'eutectique entre le métazirconate et la chaux.

7° Une augmentation progressive et importante de la résistivité au voisinage de la chaux pure.

L'évolution en fonction de la composition du coefficient de température de la résistivité, relatif à une température déterminée, met en évidence des singularités analogues aux précédentes.

Le maximum observé pour la composition stoechiométrique $2ZrO_2.CaO$ est assez semblable à celui que nous avions précédemment mis en évidence dans le système zircone-oxyde de lanthane, au voisinage de la composition $2ZrO_2$-La_2O_3. Ce phénomène, dont l'importance dépend dans une certaine mesure du traitement thermique antérieur du produit, paraît lié à un état d'ordre maximum pour les compositions considérées et présenterait quelques analogies avec ceux que l'on observe par exemple pour de nombreux alliages métalliques.

Les céramiques ou les mélanges fondus contenant de 6 à 50 mol % de chaux présentent, par ailleurs, de bonnes qualités physiques et chimiques. Pour des teneurs en chaux supérieures à 50 mol%, il y a hydratation et carbonatation progressive.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude dilatométrique du silicate de zirconium (zircon) au four solaire.* Note (*) de M. **Roger Chalmin**, présentée par M. Paul Lebeau.

J'ai donné précédemment les conditions d'utilisation d'un four à accumulation d'énergie solaire adapté à des études dilatométriques à températures élevées ([1]). L'étude, avec cet appareil, de sable de zircon fondu ou fritté en présence de différentes additions constitue le présent travail.

Le sable naturel trié contient 66,3 % de zircone, 32,9 % de silice, ce qui représente un excès de silice de 0,4 % par rapport à la composition stoechiométrique (SiO_4Zr), et 0,8 % d'impuretés, principalement TiO_2 et des traces de fer.

Les éprouvettes soumises à l'étude dilatométrique ont été préparées suivant deux procédés différents :

1° Le sable de zircon est fondu au four solaire par passage au foyer [fusion en gouttière ([2])] et refroidi rapidement, on obtient ainsi directement une tige fondue aux dimensions voulues.

2° Le sable, additionné de la quantité nécessaire de zircone pour compenser l'excès de silice (0,4 %) mentionné ci-dessus, est aggloméré par

(*) Séance du 27 avril 1953.

([1]) R. Chalmin, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1638.

([2]) F. Trombe, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1953, p. 359.

compression puis frittage au four solaire vers 1550°C en présence : *a.* de 30 % en poids du mélange équimoléculaire SiO_2—ZrO_2; *b.* d'un excès de silice (10 % en molécules); *c.* d'un excès de silice (20 % en molécules); *d.* d'un excès de zircone (10 % en molécules); *e.* d'un excès de zircone (20 % en molécules).

La dilatation des éprouvettes ainsi obtenues a été étudiée de la température ambiante jusqu'à la zone d'affaissement : 1700 à 1900°C (*fig.* 1, 2, 3). Chaque cycle (échauffement-refroidissement) est parcouru à la vitesse de 450° par heure.

Sur la figure 1 est représenté en trait plein le cycle chauffage-refroidissement du zircon préalablement fondu et refroidi rapidement. Il apparaît nettement que le zircon, dissocié, comme on le sait, aux hautes températures ([3]), en silice et zircone, contient encore, après ce traitement, une importante proportion de ce corps à l'état libre. L'ampleur de la transformation monoclinique-quadratique de la zircone qui est observée indiquerait une dissociation de 50 % environ du zircon. Le même échantillon, soumis à cinq cycles successifs d'échauffement-refroidissement comportant des paliers de température d'une durée totale de 10 h à 1650°, donne,

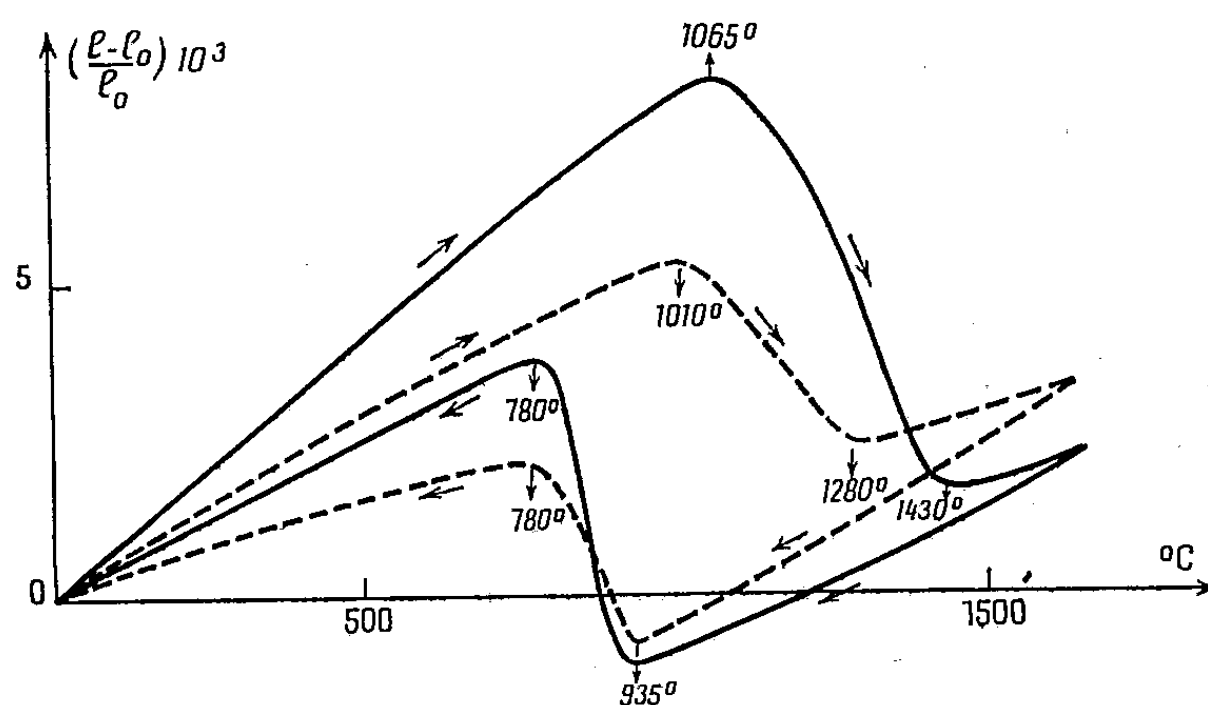


Fig. 1.

au 5e cycle (*fig.* 1, pointillé), une transformation notablement plus faible (25 % environ de zircon serait dissocié). Il semble donc que, dans le domaine des températures inférieures à 1650°, il se produise une recombinaison partielle.

L'examen de la courbe *a* (*fig.* 2) (sable de zircon + 30 % SiO_2—ZrO_2) montre un changement de direction vers 800°, puis un point d'inflexion

([3]) George et R. Lambert, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 688.

vers 1000° de la courbe d'échauffement. La transformation allotropique de la zircone n'apparaît pas.

L'addition au zircon d'un excès de silice (courbes *b* et *c*) détermine une diminution générale du coefficient de dilatation, plus importante d'ailleurs

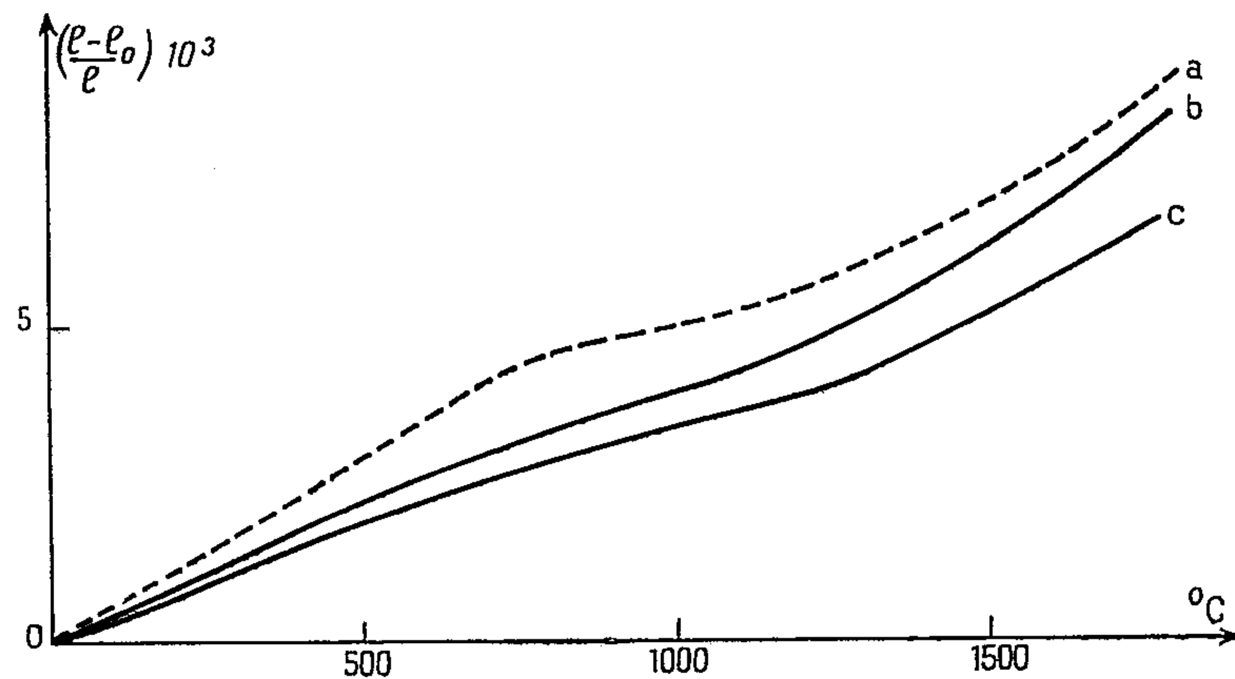


Fig. 2.

que ne l'impliquerait une loi d'additivité, ainsi qu'une atténuation des singularités présentées par la courbe relative au zircon (*a*). Un tel résultat indique probablement une solution solide de silice dans le zircon.

L'addition au zircon d'un excès de zircone (*fig.* 3, compositions *d* et *e*)

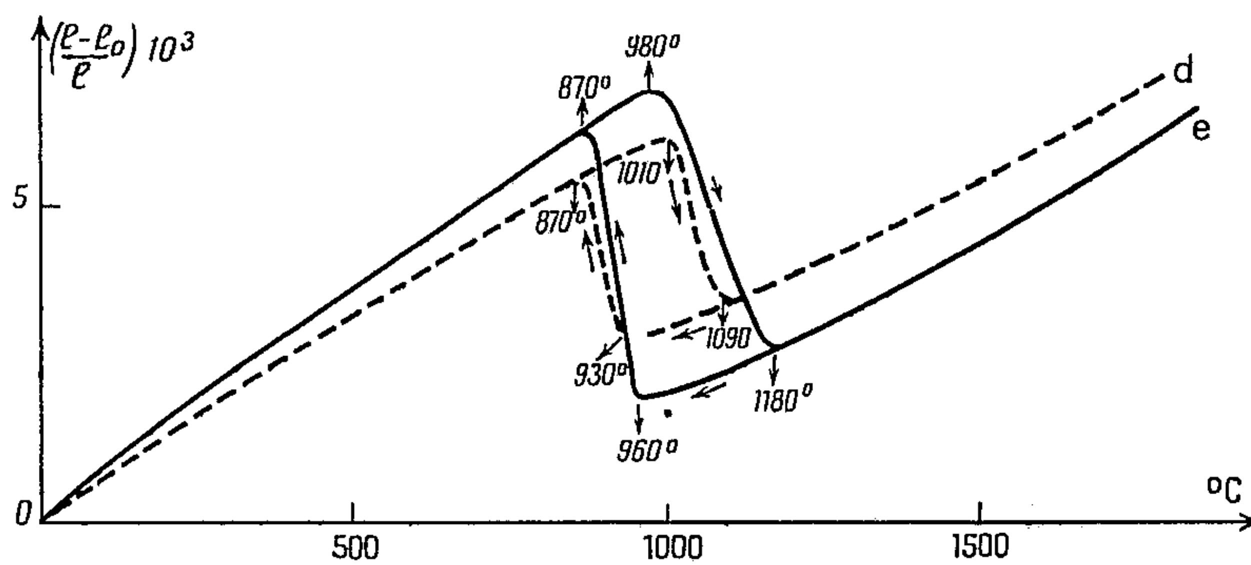


Fig. 3.

fait apparaître immédiatement les anomalies caractéristiques de la zircone libre, ce qui indique probablement l'absence de solution solide zircon-zircone. Les phénomènes observés ont plus d'ampleur que ne l'impliquerait la proportion de zircone en excès.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des gaz bromhydrique et iodhydrique anhydres sur le glucinium et ses homologues de la deuxième colonne de la classification périodique.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Gabriel Vivet**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'action des gaz bromhydrique et iodhydrique sur le glucinium est identique à celle du gaz chlorhydrique déjà étudiée ([1]). Jusqu'à une certaine température, le métal est complètement protégé par une couche d'halogénure et la protection ne cesse qu'avec la sublimation de cette couche. Pour Mg, Zn et Cd, la protection est moins bonne et, si le métal est divisé, l'attaque peut commencer plus tôt.

L'un de nous ([1]) a étudié les conditions d'attaque des métaux de la colonne II A par le gaz chlorhydrique. La même étude a été reprise pour les gaz bromhydrique et iodhydrique avec un dispositif expérimental identique. Les gaz HBr et HI sont préparés purs et anhydres par condensation dans l'air liquide à la sortie de l'appareil générateur, puis distillation lente dans le ballon réserve. La réaction $M + 2\ HX \rightarrow MX_2 + H_2$, se traduisant par une diminution du nombre de molécules gazeuses, la variation de pression dans l'appareil permet d'en suivre la progression. Les résultats sont représentés graphiquement en portant en abscisses la température et en ordonnées le rapport p/p_0 de la pression actuelle à la pression initiale. On tient compte de la dissociation du gaz halohydrique en traçant la même courbe en l'absence de métal. Cette dissociation est notable pour HI dès 200°; l'iode formé distille peu à peu vers les parties froides de l'appareil et s'y condense. Dans ce cas, il est évidemment impossible de distinguer l'action de HI de celle de l'halogène.

Les courbes d'attaque sont particulièrement caractéristiques pour le glucinium et tout à fait semblables à celles obtenues dans HCl (*fig* 1 et 2). Jusqu'à 440°C environ, le métal est parfaitement protégé, même à l'état divisé, par la couche superficielle d'halogénure qui s'est formée initialement. Ce fait correspond à la valeur élevée du rapport Γ des volumes équivalents de l'halogénure et du métal (9 pour le bromure, 13 environ pour l'iodure). L'attaque débute brusquement vers 440°, d'autant plus nettement que la pression est plus élevée, mais cette attaque est vite ralentie, sinon arrêtée, par le tampon de vapeur d'halogénure qui se forme dans le tube laboratoire et provoque une augmentation de la pression. Celle-ci recommence à baisser à partir de 500° et la réaction se poursuit régulièrement jusqu'à être sensiblement totale avec HBr ($p/p_0 \rightarrow 0{,}5$), mais non avec HI ($p/p_0 \rightarrow 0{,}75$ environ). Le bromure et l'iodure se condensent à la sortie du four sous forme d'aiguilles cristallines incolores. Malgré la dissociation de HI, l'iodure n'est pas sensiblement souillé

(*) Séance du 27 avril 1953.

([1]) J. Besson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 17, 1950, p. 1175.

d'iode qui, par suite de sa plus grande tension de vapeur, va se condenser plus loin dans le tube.

Nous avons vérifié, d'autre part, que HBr est sans action sur BeO jusqu'a 900° au moins, ce qui montre la possibilité de préparer le bromure par action de HBr vers 600° sur un métal impur, même fortement mêlé d'oxyde. Il en est très probablement de même avec HI.

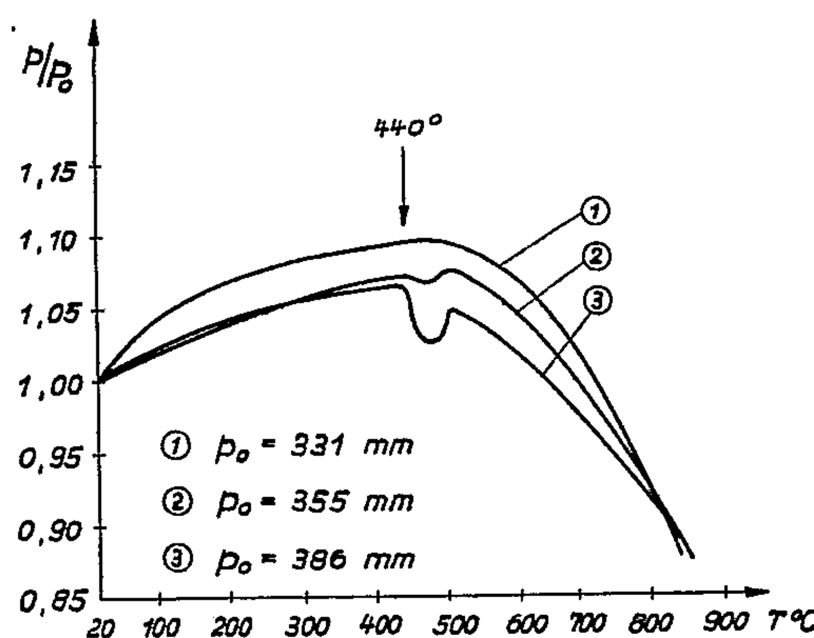


Fig. 1. — HBr.

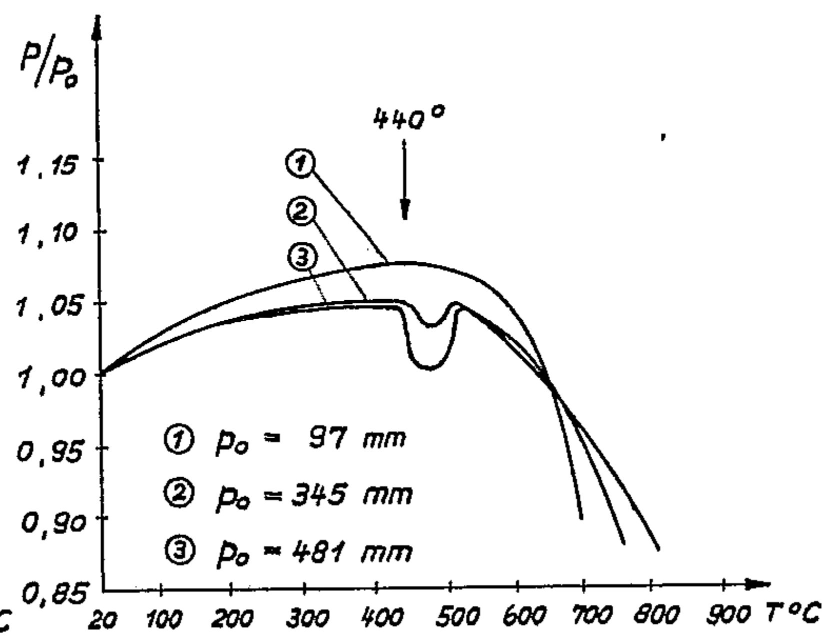


Fig. 2. — HI.

La température de 440° C, qui marque le début de l'attaque, est inférieure aux températures de fusion, d'ailleurs incertaines, données dans les tables pour le bromure (490°) et l'iodure (510°). Elle correspond donc probablement à la sublimation de la couche protectrice. Il est cependant surprenant qu'elle ne dépende que très peu de la pression, caractère qui appartient plutôt à une température de fusion.

L'interprétation des résultats concernant Mg et surtout Zn et Cd, est moins simple. Là encore l'halogénure formé doit théoriquement protéger le métal, mais le rapport Γ est notablement plus petit que pour Be et l'état de division du métal a plus d'importance. En outre, la fusion du métal, qui se produit ici dans la zone de température étudiée, provoque, en renouvelant la surface, une attaque d'ailleurs limitée. Enfin, il faut tenir compte de l'existence possible d'eutectiques halogénure-métal ou halogénure-oxyde, qui abaissent la température de fusion de la couche protectrice.

Avec HBr, on constate bien cependant que l'attaque rapide ne commence qu'au voisinage de la température probable de fusion du bromure (700° pour Mg, 400° pour Zn, 550° pour Cd), mais parfois (Mg en tournures) une attaque notable, quoique lente, se manifeste bien avant.

La dissociation de HI empêche de préciser le début de l'attaque du magnésium, mais, pour Zn et Cd, il semble bien que ce soit encore la fusion de l'iodure qui détermine l'attaque rapide. Les courbes correspondantes et leur discussion seront publiées par ailleurs en détail.

Quant au mercure, il est visiblement attaqué dès la température ordinaire, par HBr et HI, mais la réaction est réversible et la courbe correspondante ne présente pas d'autre singularité que l'élévation de pression vers 330° due à l'ébullition du métal.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode d'étude micrographique de la structure du fer γ par formation de germes d'oxyde épitaxiques à sa surface.* Note de M. **Jean Bardolle**, présentée par M. Albert Portevin.

L'emploi des figures d'épitaxie pour connaître l'orientation des cristaux est utilisé depuis longtemps par les métallographes ([1]) et les minéralogistes ([2]). Pour le fer on peut avoir recours aux cristaux d'oxyde formés par oxydation sous faible pression comme l'ont fait Carpenter et Élam en 1922 ([3]) et nous-mêmes avec J. Bénard dans une Note récente ([4]) et un mémoire plus développé, présenté devant la Société de Métallurgie ([5]). Nos résultats étaient de qualité supérieure à ceux obtenus antérieurement grâce aux progrès réalisés dans les techniques du vide et du polissage des surfaces. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence l'existence de véritables germes d'oxyde dont la densité superficielle (ou nombre par unité de surface) et les directions sont très variables d'un cristal à l'autre, ce qui permet de différencier nettement les divers individus cristallins et d'apprécier qualitativement leurs orientations relatives. Nous avons songé à mettre à profit la formation de ces germes pour l'étude de la structure du fer γ.

Les résultats présentés ici ont été obtenus en utilisant des échantillons de fer Armco ou de fer pur électrolytique, comportant initialement quelques cristaux de fer α d'assez grandes dimensions (chaque cristal possède une surface de l'ordre de 50 mm²). Tous ces échantillons subissent une préparation de surface déjà décrite ([5]). Un chauffage ultérieur de quelques heures sous très bon vide ($p < 10^{-4}$ mm de Hg) à une température supérieure au point de transformation permet d'obtenir des cristaux de fer γ possédant un état de cristallisation pratiquement stabilisé. Si la pression est ensuite portée au voisinage de 5.10^{-3} mm de Hg, sans changement de la température, la surface du métal se recouvre après un temps qui peut varier de quelques minutes à une heure de germes d'oxyde épitaxiques. On réalise alors un refroidissement rapide de l'échantillon jusqu'à la température ordinaire, de préférence après

([1]) Osmond et Cartaud, *J. of the Iron and Steel Inst.*, **3**, 1906, p. 481; A. Portevin, *Rev. Métall.*, **20**, 1923, p. 396.

([2]) L. Royer, *Bull. Soc. Chim. Franç. Minéral.*, **51**, 1928, p. 7-155

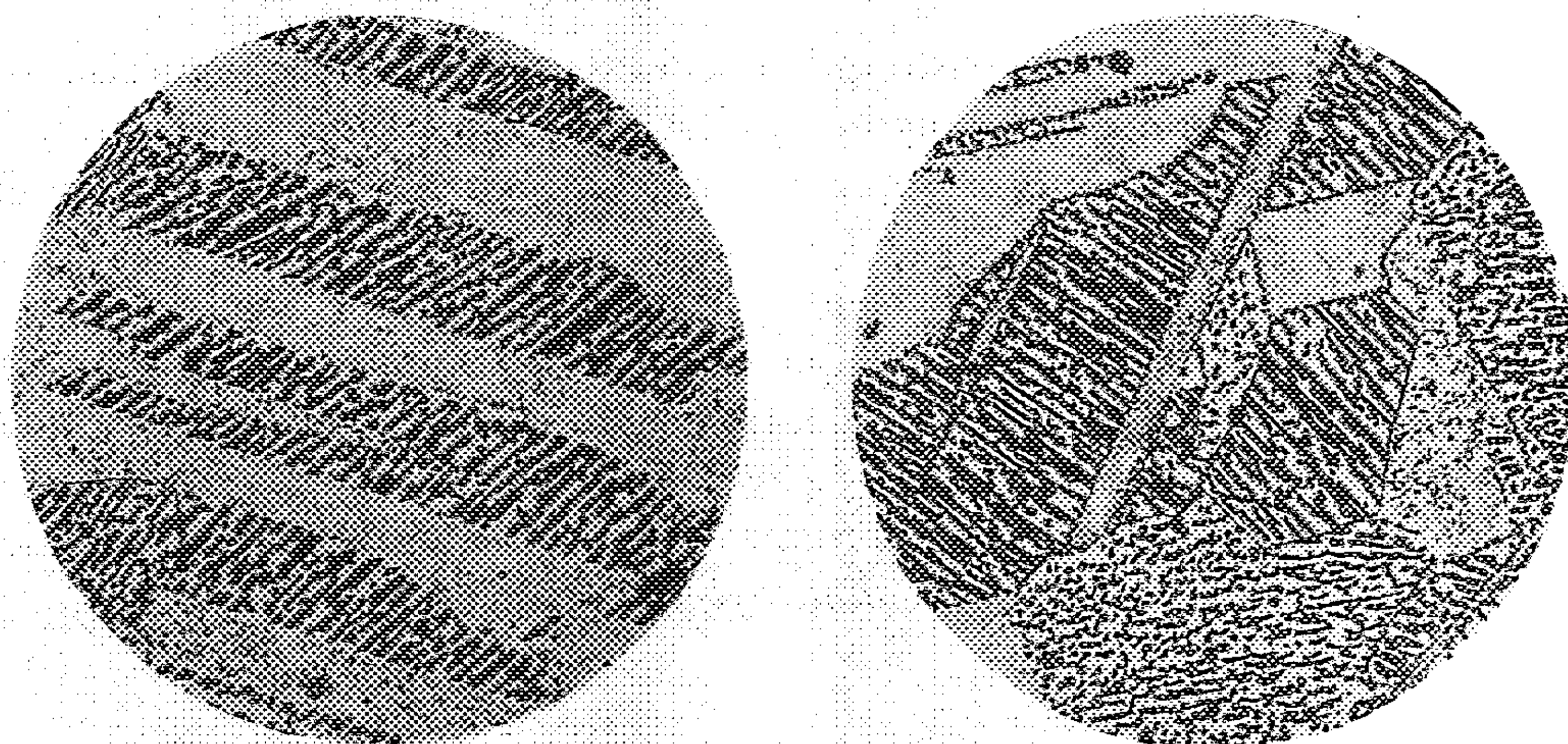
([3]) *J. of the Iron and Steel Inst.*, **1**, 1922, p. 83.

([4]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 231.

([5]) *Rev. Métall.*, **49**, 1952, p. 613-622.

avoir rétabli un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg afin d'éviter toute possibilité d'oxydation dans le domaine α après passage du point de transformation.

Les germes d'oxyde obtenus sur les cristaux γ permettent de conserver l'image de la structure de ces derniers après retour à la température ordinaire ainsi que le montrent les microphotographies ci-jointes (grossissement 130).



Il est important de noter que les germes permettent non seulement d'apprécier les limites intergranulaires mais encore d'obtenir des renseignements complémentaires sur la structure ou l'orientation relative des divers individus cristallins. On remarque en particulier de nombreuses mâcles si fréquentes dans les réseaux cubiques à faces centrées.

Dans le cas présent, les conditions de préparation des échantillons étaient les suivantes : chauffage sous 10^{-4} mm de Hg pendant 5 h à 980° suivi d'une oxydation de 30 mn sous 5.10^{-3} mm de Hg à la même température.

Cette méthode qui pourrait être généralisée dans de nombreux cas analogues semble déjà devoir permettre d'étudier facilement la structure du fer γ ainsi que la tranformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ au chauffage et au refroidissement. Nous poursuivons actuellement des recherches dans ce sens.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition allylique chez les méthylalcoylisopropénylcarbinols.* Note (*) de MM. JEAN COLONGE et JACQUES DREUX, présentée par M. Marcel Delépine.

On a constaté que le méthyléthylisopropénylcarbinol (alcool tertiaire) peut être isomérisé en alcool $\alpha.\beta$-diméthyl β-éthylallylique (alcool primaire) sous l'action de certains réactifs. La présence du groupement méthyle au centre du système à trois carbones ne paraît ni gêner, ni favoriser la transposition allylique.

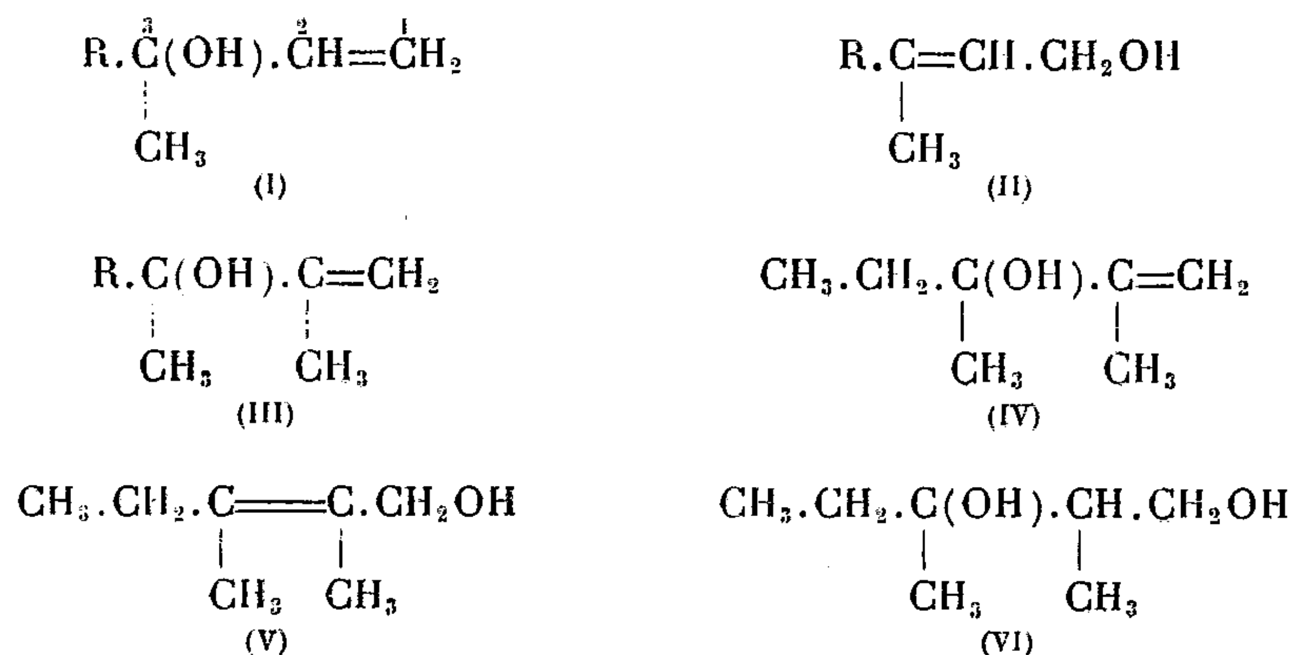
(*) Séance du 27 avril 1953.

L'isomérisation des alcools tertiaires du type (I) en alcools primaires du type (II) est connue depuis longtemps et elle a donné lieu à de nombreux travaux et à diverses interprétations; ces dernières ont fait l'objet d'un récent exposé de Prévost ([1]).

Dans le but de connaître l'influence d'un groupement méthyle porté par le carbone 2 sur ce cas de transposition allylique, nous avons préparé des alcools tertiaires du type (III) ([2]).

A notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple signalé d'isomérisation d'alcool à groupement isopropénylique, c'est celui d'un alcool secondaire, le diméthyl-2.7 octadiène-1.6 *ol*-3 que Schinz et Simon ([3]) ont transformé en diméthyl-2.7 octadiène-2.6 *ol*-1.

Nos essais ont porté principalement sur le *diméthyl*-2.3 *pentène*-1 *ol*-3 (IV) ou méthyléthylisopropènylcarbinol que nous avons traité par divers agents acides : acides chlorhydrique, acétique, trichloracétique et anhydride acétique, sans obtenir de résultats probants; par contre, le mélange acide acétique-anhydride acétique, ainsi que le tribromure de phosphore ont permis de passer à l'alcool primaire isomère (V) ou *diméthyl*-2.3 *pentène*-2 *ol*-1.

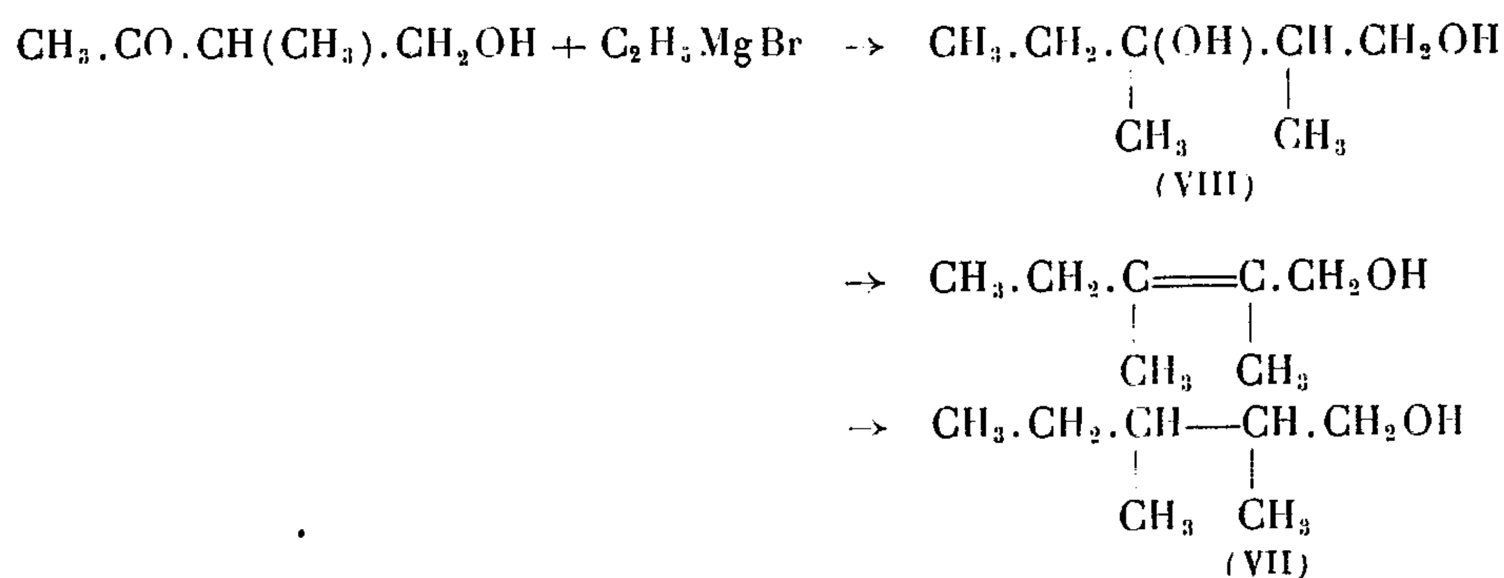


L'emploi du mélange acide acétique-anhydride acétique conduit directement à un mélange d'esters acétiques que l'on saponifie; les alcools sont finalement fractionnés car leurs points d'ébullition diffèrent de 30° environ sous 23 mm. Le rendement n'est que de 11 %.

En utilisant le tribromure de phosphore, on forme d'abord un mélange de bromures que l'on transforme en esters acétiques par action de l'acétate de potassium en milieu acétonique; puis on saponifie et fractionne les alcools; malgré sa complication, ce procédé donne un rendement de 33 %.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. C 1.
([2]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1776.
([3]) *Helv. Chim. Acta.*, **28**, 1945, p. 774.

La constitution de l'alcool primaire a été démontrée indirectement en synthétisant l'alcool saturé (VII) qui s'est montré identique à celui obtenu par hydrogénation catalytique de l'alcool (V); cette synthèse peut se résumer comme suit :



En résumé, ces essais montrent que le groupement méthyle porté par le carbone n° 2 n'a aucune influence sur la transposition allylique.

Isomérisation. — Nous ne donnerons ici que le procédé au tribomure de phosphore. On dissout 25 g d'alcool tertiaire (IV) et 5 g de pyridine dans 50 cm³ d'éther de pétrole; cette solution est ajoutée en 1 h 30 mn au mélange de 25 g de tribomure de phosphore et de 100 cm³ d'éther de pétrole; on maintient la température vers 0°; puis, on lave la liqueur éthéropétrolique successivement par la soude 2N, l'acide chlorhydrique 2N et le bicarbonate de sodium à 10 %. Après départ du solvant, le bromure brut est dissous dans 200 cm³ d'acétone, on ajoute 25 g d'acétate de potassium et l'on agite pendant 45 h. On filtre, évapore le solvant, saponifie les 24 g d'esters acétiques à reflux durant 3 h avec 150 cm³ de potasse méthylalcoolique à 10 %. On a finalement 8 g d'alcool, $É_{750}$ 165-168°; soit un rendement de 33 %.

Diméthyl-2.3 pentène-2 ol-1 $C_7H_{14}O$ (V). — Liquide, $É_{23}$ 80°; d_4^{18} 0,877; n_D^{18} 1,4593; phényluréthanne F 54°(alcool à 50 %).

Diméthyl-2.3 pentanediol-1.3 $C_7H_{16}O_2$ (VIII). — Action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthyl-2 butanol-1 one-3; liquide visqueux, $É_{22}$ 125°,5; d_4^{23} 0,957; n_D^{23} 1,452; Rdt 34 %.

Diméthyl-2.3 pentanol-synthétique $C_7H_{16}O$ (VII). — Le glycol précédent est distillé en présence de trace d'iode; on obtient 13 g d'alcool éthylénique, $É_{735}$ 160-170° qui est constitué d'un mélange d'isomères que nous avons hydrogéné en présence de nickel Raney, sous une pression de 25 kg et à 100°. Liquide, $É_{745}$ 162-164°; d_4^{20} 0,840; n_D^{20} 1,4315. Ester *o*-phtalique acide F 45°.

Diméthyl-2.3 pentanol-1 obtenu par hydrogénation de l'alcool éthylénique d'isomérisation. Liquide $É_{742}$ 162-164°; ester *o*-phtalique acide F 44-45°; ne donne pas de dépression par mélange avec l'ester *o*-phtalique de l'alcool de synthèse. Les deux alcools saturés sont donc identiques.

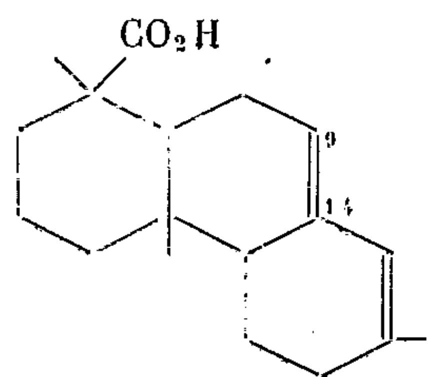
CHIMIE ORGANIQUE. — *Les dérivés azotés de l'acide abiétique.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Jean-Paul Baltzinger**, présentée par M. Marcel Delépine.

La présente étude est consacrée essentiellement à la préparation et à la structure du nitrosochlorure, du nitrosite et du dérivé dinitré de l'acide abiétique (I).

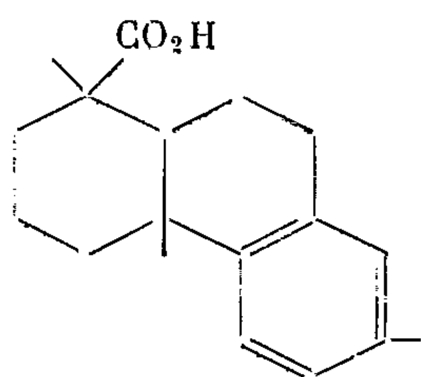
Le nitrosochlorure est obtenu en traitant l'acide abiétique (I) en solution par le nitrite d'éthyle ou d'isoamyle et l'acide chlorhydrique comme l'avaient fait Aschan, Lévy, Fontell [1]; nous avons perfectionné la méthode en choisissant un meilleur solvant (éther) et en faisant cristalliser le nitrosochlorure de sa solution dans le chloroforme par additions progressives d'éther. Le nitrosochlorure est un solide blanc cristallisé, F 140°, $[\alpha]_j + 75°$ (dans le chloroforme); sa formule brute, déterminée par analyse élémentaire et acidimétrie, est $C_{20}H_{30}O_3NCl$.

Le nitrosite est obtenu en ajoutant à une solution d'acide abiétique (I) dans un solvant non miscible à l'eau une solution aqueuse de nitrite de sodium et de l'acide chlorhydrique entre 0 et 5° en nous inspirant du travail d'Aschan, Lévy, Fontell [1]; nous avons amélioré la méthode en choisissant un meilleur solvant (éther) et en faisant cristalliser le nitrosite de sa solution dans le chloroforme par des additions progressives d'éther. Le nitrosite est un solide blanc, cristallisé, F 153-154°, $[\alpha]_j - 2°$ (dans le chloroforme); sa formule brute, établie par analyse élémentaire et acidimétrie, est $C_{20}H_{30}O_5N_2$.

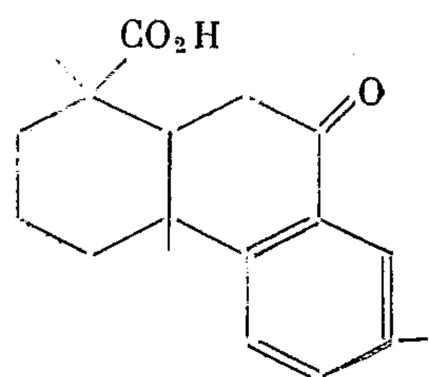
Le dérivé dinitré est obtenu en traitant l'acide abiétique (I) dans l'alcool par l'acide nitrique en nous inspirant de la méthode de Dubourg [2] mais, contrairement à cet auteur, nous avons utilisé un gros excès d'acide nitrique par rapport à la proportion stoechiométrique; nous avons purifié le produit par l'intermédiaire de son sel de pipéridine. Le dérivé dinitré de l'acide abiétique est un solide blanc cristallisé, F 170-171°, $[\alpha]_j - 142°$ (dans l'alcool); il donne un ester méthylique cristallisé, F 172-173°, $[\alpha]_j - 130°$ (dans l'alcool).



(I)
Acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$.



(II)
Acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$.



(III)
Cétone de Pratt $C_{20}H_{26}O_3$.

(*) Séance du 27 avril 1953.

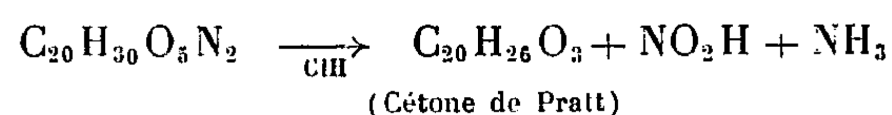
(1) *Ber.*, 55, 1922, p. 2951.

(2) *Thèse*, Bordeaux, 1928; *Bull. Inst. Pin*, 1929, p. 138.

La formule brute du dérivé dinitré de l'acide abiétique, établie par analyse élémentaire et acidimétrie, est $C_{20}H_{26}O_6N_2$.

Les *études de structure* ont été rendues possibles par le fait que nous avons trouvé dans les produits de transformation des dérivés azotés de l'acide abiétique la cétone de Pratt (III) que cet auteur obtenait ([3]) en oxydant l'acide déhydroabiétique (II) par le permanganate.

Le nitrosite $C_{20}H_{30}O_5N_2$, traité par l'acide chlorhydrique, donne la cétone de Pratt (III) suivant la réaction

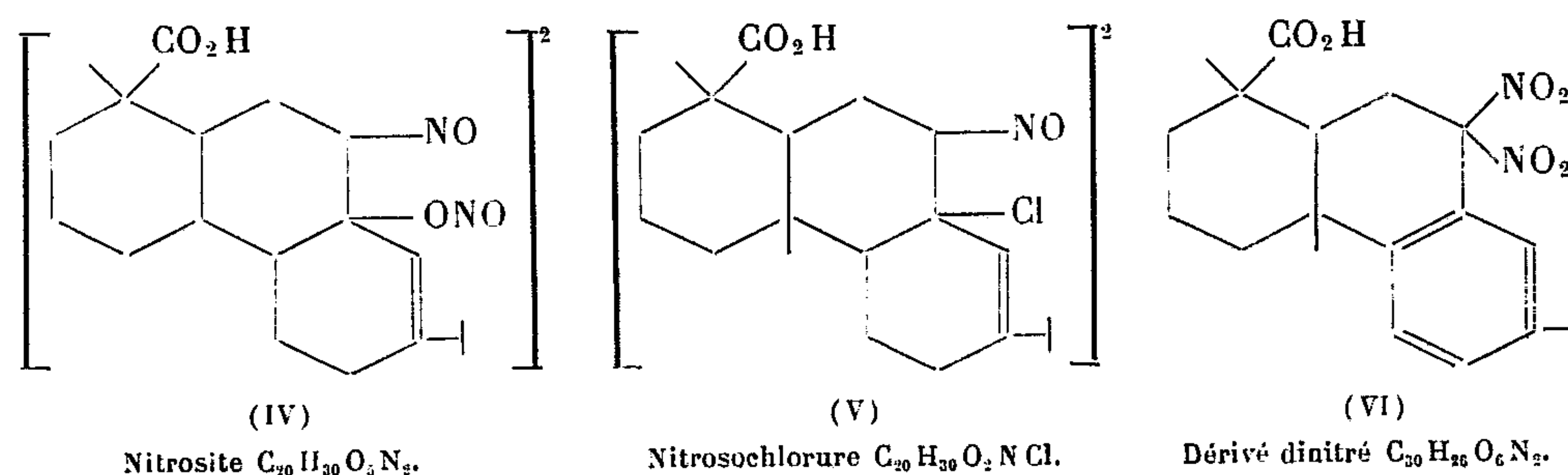


$$C_{20}H_{30}O_5N_2 \xrightarrow[ClH]{} C_{20}H_{26}O_3 + NO_2H + NH_3$$

(Cétone de Pratt)

Cette réaction montre que le groupe NO est, dans le nitrosite, attaché au carbone 9; le groupe NO_2 ne peut être fixé qu'au carbone 14 et, comme il se détache facilement sous forme d'acide nitreux, il faut admettre qu'il se trouve sous la forme —ONO; la formule de structure du nitrosite est donc la formule (IV).

Par analogie la structure du nitrosochlorure doit être représentée par la formule (V).



(IV) Nitrosite $C_{20}H_{30}O_5N_2$. (V) Nitrosochlorure $C_{20}H_{30}O_2NCl$. (VI) Dérivé dinitré $C_{20}H_{26}O_6N_2$.

En réalité le nitrosochlorure et le nitrosite doivent exister sous des formes dimères (*bis*-nitroso) comme la plupart des composés de cette sorte.

La structure du dérivé dinitré de l'acide abiétique résulte des considérations suivantes :

D'une part son spectre d'absorption de la lumière ultraviolette n'est compatible qu'avec une structure comportant un noyau aromatique.

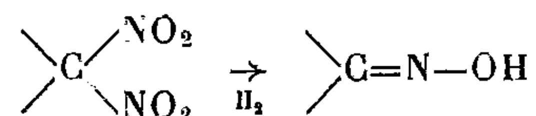
D'autre part il donne sous l'action de nombreux réactifs (éthylate de sodium, acide sulfurique, réducteurs) la cétone de Pratt, ce qui prouve que l'un au moins de ses groupes NO_2 est attaché au carbone 9.

Nous estimons que le deuxième groupe NO_2 ne peut être fixé au noyau aromatique car nous n'avons pas décelé la fonction amine dans les produits de réduction du dérivé dinitré de l'acide abiétique : ainsi sa réduction par l'hydro-

---

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3805.

gène en présence de nickel Raney conduit à l'oxime de la cétone de Pratt, réaction assez typique des composés dinitrés comportant deux groupes NO_2 fixés sur le même atome de carbone,



Ces données conduisent à attribuer au dérivé dinitré de l'acide abiétique la structure représentée par la formule (VI).

Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre périodique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet stérique et effet polaire dans la série des phtalides et des acides o-méthylolbenzoïques substitués.* Note de M. **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a déterminé les coefficients E et PZ pour l'hydrolyse alcaline des phtalides substitués en 4 et 7, dans l'alcool à 75,4 %. En 7 le facteur d'entropie ne présente pas la baisse habituelle observée pour les esters benzoïques orthosubstitués. Par contre les valeurs des pK des acides halogéno-6 méthylol-2 benzoïques sont caractéristiques de la position ortho.

Dans deux précédentes Notes, nous avons étudié successivement l'influence des substituants sur les constantes de dissociation des acides *o*-méthylolbenzoïques substitués en 4 et 5 [1] et sur l'énergie d'activation des phtalides correspondants [2]. Les résultats obtenus dans ces deux séries étaient comparables à ceux déjà observés respectivement pour les acides benzoïques et les esters benzoïques méta et para substitués. Nous indiquons maintenant les données relatives aux deux autres séries où le substituant se trouve en ortho soit du groupement carboxyle, soit du groupement méthylol. Les numérotations employées ont déjà été indiquées [3].

Énergie d'activation et facteur d'entropie des phtalides substitués en 4 et 7. — Le tableau indique successivement les valeurs de la constante de vitesse à 25°, de l'énergie d'activation et du facteur d'entropie obtenues dans les conditions expérimentales déjà signalées [2]. (E en calories, k et PZ en mol. g/l. s^{-1}.)

	$10^3 k_{25}$.	E.	$\log_{10}$ PZ.
Chloro-4 phtalide.........	407	15,330 ± 170	10,85 ± 0,12
Amino-4 phtalide.........	10,7	17,180 ± 170	10,63 ± 0,18
Chloro-7 phtalide.........	143,7	16,560 ± 130	11,30 ± 0,12
Bromo-7 phtalide.........	139	16,510 ± 160	11,25 ± 0,12
Amino-7 phtalide.........	1,02	18,680 ± 120	10,70 ± 0,09

Pour la série 4 les valeurs de E et PZ sont voisines de celles obtenues en 6.

(1) J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1426.
(2) J. Vene, J. Tirouflet et C. Pinel, *Comptes rendus*, 1953, 236, p. 1675.
(3) J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 962.

Pour ces deux positions la transmission des effets électroniques du substituant est comparable à celle observée dans la position méta des esters benzoïques. Par contre on ne retrouve plus en 7 les caractéristiques d'un effet ortho. On sait en effet que, pour les esters ortho substitués ([4]), le facteur PZ (indépendant du substituant en méta et para) accuse une baisse considérable. Pour les phtalides la position ortho n'est plus une position privilégiée en ce qui concerne le facteur d'entropie. Nous avions déjà essayé d'évaluer la grandeur de ce phénomène en comparant les constantes de vitesse ou les facteurs d'entropie avec ceux du phtalide lui-même. Mais nos premières valeurs ([5]) pour PZ étaient trop imprécises; il est plus logique de comparer les valeurs de PZ pour un même substituant dans les deux positions (ortho et para) où les effets électroniques agissant sur E sont équivalents. On obtient les rapports ci-dessous :

$$\text{Benzoates : } \frac{PZ(\text{Cl ortho})}{PZ(\text{Cl para})} = 0{,}09; \qquad \text{Phtalides : } \frac{PZ(\text{Cl-7})}{PZ(\text{Cl-5})} = 1{,}2; \quad \frac{PZ(\text{Br-7})}{PZ(\text{Br-5})} = 0{,}8.$$

Nous proposons pour ce fait l'interprétation suivante : dans le complexe activé il y a, pour l'ester, libre rotation autour de l'axe de la molécule, mais cette libre rotation est gênée par un substituant en ortho. Il s'ensuit une diminution du nombre de degrés de liberté pour le dérivé ortho et une diminution de PZ. Pour les phtalides la libre rotation n'est possible ni dans un cas ni dans l'autre, le facteur PZ est sensiblement le même.

Constantes de dissociation des acides o-méthylolbenzoïques. — Si notre hypothèse est exacte l'effet ortho normal doit réapparaître pour les acides-alcools correspondants aux phtalides précédents. Les pK indiqués dans le tableau montrent effectivement l'accroissement d'acidité par substitution d'un halogène en ortho du carboxyle de l'acide *o*-méthylolbenzoïque (dérivés 6).

La plupart de ces acides-alcools étant très instables ([3]) il est impossible, au départ de l'acide alcool lui-même, de suivre une courbe de titrage électrométrique complète sans qu'une partie appréciable de l'acide se soit déjà lactonisée. Pour cette raison, les mesures ont été faites sur une solution hydrolysée de la lactone et l'on acidifie par retour au cours du tirage électrométrique. La précision obtenue dans ces conditions est de l'ordre de $\pm$ 0,04 unité pK (température 20°, titriscope Metrohm E 166).

	pK.	$K.10^5$.
Acide chloro-3 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Cl$).......	3,27	53,8
Acide bromo-3 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Br$)......	3,28	52,5
Acide iodo-3 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3I$)..........	3,18	66,1
Acide méthoxy-3 méthylol-2 benzoïque ($C_9H_{10}O_4$)......	3,58	26,4
Acide éthoxy-3 méthylol-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_4$).......	3,62	24,0
Acide chloro-6 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Cl$).......	2,26	550
Acide bromo-6 méthylol-2 benzoïque ($C_8H_7O_3Br$)......	2,25	563

([4]) EVANS, GORDON et WASTON, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1430.

([5]) J. VENE, J. TIROUFLET et R. CARRIE, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2074.

Nous retrouvons ici une analogie étroite avec les acides benzoïques méta et ortho substitués; en particulier on note, pour les dérivés 6, une baisse considérable du pK, semblable à celle observée pour les acides *o*-halogénobenzoïques.

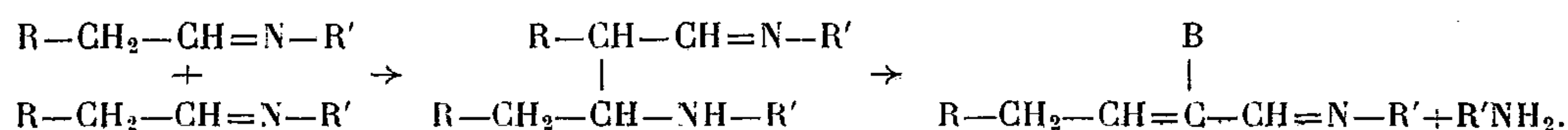
En résumé, les acides *o*-méthylolbenzoïques substitués en 6 présentent toutes les caractéristiques des dérivés ortho; mais pour les lactones correspondantes, la présence du cycle se traduit par une atténuation considérable de l'effet stérique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une réaction de condensation des aldimines aliphatiques*. Note de MM. **René Tiollais** et **Henri Guillerm**, présentée par M. Marcel Delépine.

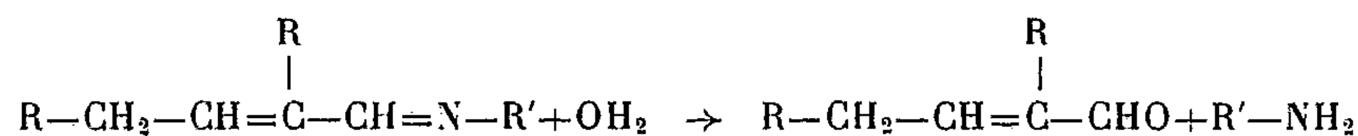
La condensation, sous l'influence de la chaleur, des imines formées par l'union d'un aldéhyde et d'une amine aliphatique conduit à des imines éthylèniques plus riches en carbone, sauf dans le cas où l'aldéhyde générateur de l'aldimine initiale est substitué en α.

Dans le but de vérifier et de généraliser une hypothèse émise par Emerson [1] à propos de la condensation de la butylidène butylamine, nous avons été amenés à préparer l'isovalérylidène méthylamine et la propylidène isopropylamine non encore connues. Nous avons ensuite soumis à la chaleur ces imines ainsi que la butylidène méthylamine, l'heptylidène méthylamine, l'isobutylidène méthylamine.

On fait bouillir pendant quelques heures, au réfrigérant à reflux, les imines obtenues par la méthode précédemment indiquée [2]. Par rectification, on obtient une première partie correspondant à l'imine initale non condensée et une deuxième à un produit de condensation, que l'on redistille si nécessaire, et dont on détermine les constantes physiques. Cette deuxième partie correspond à un produit obtenu selon le mode de condensation suggéré par Emerson :



On hydrolyse cette imine par ébullition avec de l'acide chlorhydrique 6N. Par entraînement à la vapeur d'eau, décantation et dessication sur sulfate de sodium anhydre, on obtient l'aldéhyde éthylénique correspondant



(1) W. S. Emerson, S. M. Hess et F. C. Uhle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 872.

(2) R. Tiollais, *Thèse Doc. Sciences*, Paris, 1944; *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 708-716; *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1116.

La butylidène méthylamine fournit la (N-méthyl) éthyl-2 hexène-2 imine ($C_9H_{17}N$). $É_n$ 174-175° corr.; n_D^{18} 1,4667; d_4^{18} 0,8231; d_4^0 0,8258; R_M 46,83, qui, par hydrolyse chlorhydrique donne l'éthyl-2, hexène-2, *al*-1, n_D^{17} 1,4541.

L'heptylidène méthylamine fournit la (N-méthyl), pentyl-2 nonène-2 imine ($C_{15}H_{29}N$), $É_4$ 127° corr.; n_D^{15} 1,4675; d_4^{15} 0,8375; d_4^0 0,8415; R_M 73,95, qui donne par hydrolyse le pentyl-2 nonène-2 *al*-1; n_D^{17} 1,4581 semicarbazone, F 146-147°; dinitrophénylhydrazone F 126-127°.

L'isovalérylidène méthylamine ou (N-méthyl) méthyl-3 pentanimine ($C_6H_{13}N$) préparée par la méthode générale bout à 98°,5 sous 761 mm, n_D^{16} 1,4103; d_4^{16} 0,7621; d_4^0 0,7751; R_M 32,25. Elle fournit par condensation la (N-méthyl) méthyl-5 isopropyl-2 hexène-2 imine. ($C_{11}H_{21}N$). $É_n$ 198°; $É_{30}$ 96°; n_D^{13} 1,4664; d_4^{13} 0,8213; d_4^0 0,8320; R_M 56,35. Par hydrolyse on obtient le méthyl-5 isopropyl-2 hexène-2 *al*-1, n_D^{15} 1,4538 semicarbazone, F 119°; dérivé dimédon F 158°-159°.

La propylidène-isopropylamine ou (N-isopropyl) propanimine, $É_{778}$ 86°-87°; n_D^{18} 1,3997; d_4^{18} 0,7297; d_4^0 0,7459; R_M 32,86, fournit par condensation la (N-isopropyl) méthyl-2 propène-2 imine ($C_9H_{17}N$), $É_n$ 156° corr.; n_D^{19} 1,4564 donne par hydrolyse le méthyl-2 pentène-2 *al*-1; dinitrophénylhydrazone F 157°.

Par contre, l'isobutylidène méthylamine, imine dérivant d'un aldéhyde substitué en α, soumise au même traitement ne subit aucune modification et redistille en totalité à 69°,5.

La réaction de condensation des aldimines se fait donc suivant un mode rappelant la crotonisation des aldéhydes, mais elle ne se produit pas dans le cas d'imines obtenues à partir des aldéhydes α substitués.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrolyse alcaline de quelques diesters succiniques et glutariques α et α.α-disubstitués.* Note de M. **Henri Le Moal**, présentée par M. Marcel Delépine.

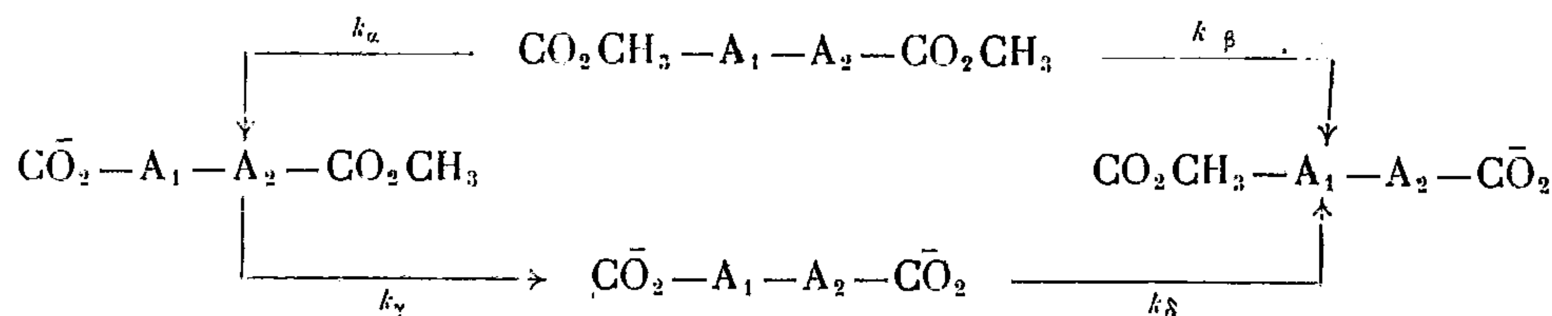
Ce travail a eu pour but d'apporter une contribution complémentaire à l'étude physicochimique des diacides correspondants, étude entreprise précédemment [1] et basée sur la mesure des constantes de dissociation et sur la validité de la loi de Bjerrum [2].

1. Les diesters méthyliques (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) des acides phénylsuccinique (I'), benzylsuccinique (II'), α.α-diphénylsuccinique (III'), α-phényl α-benzylsuccinique (IV'), α.α-dibenzylsuccinique (V'), α.α-diphényl-

(1) H. Le Moal, *Thèse*, 1952, Paris; F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 580 et 994,

(2) N. Bjerrum, *Z. Physik. Chem.*, 1923, 106, p. 219.

glutarique (VI'), ont été étudiés. Ces diesters, tous dissymétriques, soumis à l'hydrolyse alcaline, sont caractérisés par deux constantes d'hydrolyse primaires k_α et k_β, et deux constantes d'hydrolyse secondaires k_γ et k_δ, suivant le schéma



Dans le cas général, le problème est donc très complexe. Nous avons introduit des simplifications, déduites de l'étude de l'hydrolyse des esters-acides correspondants :

a. Pour tous les diesters étudiés, l'expérience montre que k_γ et k_δ sont, en première approximation, négligeables devant la somme $k_\alpha + k_\beta$, du moins jusqu'à 70 % de la saponification,

b. Pour les diesters α.α-disubstitués, la constante k_α relative au $-CO_2-CH_3$, fixé sur le carbone tertiaire, est pratiquement négligeable devant k_β relative au $-CO_2CH_3$, fixé sur le carbone primaire.

En conséquence nous désignerons par k la constante globale de l'hydrolyse, égale à $k_\alpha + k_\beta$, dans le cas des diesters monosubstitués, égale à k_β dans le cas des diesters α.α-disubstitués.

2. Les mesures ont été faites par la méthode acidimétrique, suivant une technique, déjà utilisée par de nombreux auteurs (3), (4), (5). La faible solubilité des diesters dans l'eau, nous a conduits à utiliser des solutions hydroalcooliques à forte teneur en alcool. Il en résulte de nombreuses complications, déjà signalées par Weigscheider et les auteurs précédents. L'indicateur de virage choisi a été le phénol-phtaléine, compte tenu des constantes de dissociation thermodynamiques des esters-acides formés, constantes déterminées antérieurement (1). Les mesures ont été effectuées, en double, dans des conditions rigoureusement identiques, entre 25 et 70 % de la saponification, sous atmosphère d'azote. Chaque essai a été ainsi conduit :

Au temps $t = 0$, 10 cm³ d'une solution hydroalcoolique (50 % en volume) de soude N/100, sont mélangés à 10 cm³ d'une solution M/100 du diester dans l'alcool absolu : température du thermostat : $49°,9 \pm - 0,1$; a = concentration moléculaire en soude = concentration moléculaire en diester $= 49,12.10^{-4}$, compte tenu de l'expansion de volume. A chaque instant t, le mélange est trempé dans la glace et additionné de 30 cm³ d'eau à 0° et l'excès de soude dosé par ClH N/20, à l'aide d'une microburette au 1/100.

(3) J. M. F. Caudri, *Rec. Trav. Chim.*, 1929, p. 422-460 et et 589-592.
(4) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2170 et 2179.
(5) M. Ritchie, *J. Chem. Soc.*, p. 1931, 3112,

3. Les conditions initiales étant toujours assez difficiles à définir, on porte en abscisse les valeurs de t, et en ordonnée les valeurs correspondantes de $X/(a-X)$, (X désigne la concentration en soude disparue). Les points ainsi obtenus se situent sensiblement sur une droite. La pente de celle-ci permet de définir et de calculer une constante d'hydrolyse expérimentale k, caractéristique de chaque diester, dans les conditions opératoires indiquées

$$k=\frac{1}{a}\,\frac{\Delta\dfrac{X}{a-X}}{\Delta t}.$$

Le tableau donne les valeurs de k ainsi calculées, pour chaque diester, les valeurs de r [distance des carboxyles des diacides, déduite de la mesure des constantes de dissociation ([1])], les valeurs de K′ et K″, constantes de dissociation thermodynamiques des α-acide β ou γ-ester, et β ou γ-acide α-ester.

Diesters	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
k(mol⁻¹.mn⁻¹)	12,2	7,8	0,26	0,29	0,093	3,2
r(Å)	3,33	3,30	1,58	1,88	2,10	4,92
$K'.10^5$	8,9	–	12,6	8,9	3,3	10,0
$K''.10^5$	4,4	–	3,4	3,5	2,2	2,2

4. La constante k dépend : *a.* de la structure générale de la molécule du diester, caractérisée par r; *b.* de l'encombrement stérique au voisinage de chaque $-CO_2CH_3$, en liaison avec le nombre et la nature des radicaux substituants; *c.* de la constante de dissociation relative à chaque carboxyle estérifié.

Bien qu'il soit difficile de discriminer l'influence de chacun de ces facteurs, l'examen du tableau conduit aux conclusions suivantes :

1° Les constantes k relatives aux diesters (I), (II), (VI), sont les plus grandes et de même ordre de grandeur. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs données pour r. Dans le cas de (VI), la constante k est plus petite, alors que r est plus grand, mais la double substitution annule ici k_α. De plus K″ de (VI) est nettement inférieure à K″ de (I).

2° Les constantes k relatives à (III), (IV), (V) sont du même ordre de grandeur et ce résultat est encore en bon accord avec les valeurs trouvées pour r. La valeur de k la plus faible correspond à (V), bien qu'il ait la valeur de r la plus grande. Mais il faut remarquer que K″ pour (V) est nettement inférieure et entraîne ainsi une diminution de k.

3° Une seconde substitution en α sur (I) ou (II), se traduit par une très forte diminution de k. Ce résultat ne peut s'expliquer uniquement par le fait que k_α s'annule et que K″ diminue. La diminution correspond à une modification profonde de structure de la molécule, en bon accord avec les valeurs de r, trouvées par la mesure des constantes de dissociation.

4° Le passage de (III) à (VI) par addition d'un $-CH_2-$, en augmentant r,

conduit à une très forte augmentation de k, bien que K'' diminue nettement. Ce résultat vient confirmer la remarque 3°.

Cette étude bien qu'encore incomplète, apporte, malgré sa complexité, un appui sérieux à la structure envisagée ([1]) pour les diacides (I'), (II'), (III'), (IV'), (V'), (VI').

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'étude polarographique de l'autoxydation de l'oléate de méthyle.* Note de M. **Charles Paquot** et Mlle **Jacqueline Mercier**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Des autoxydations d'oléate de méthyle pur ont été effectuées à 40, 80 et 110°, et ont été suivies en particulier par la mesure de l'indice de peroxydes et par l'analyse polarographique. On constate qu'il y a proportionnalité entre la longueur du palier observé à — 0,9 V et l'indice de peroxydes pour les autoxydations effectuées à 40 et 80°, et que pour celles effectuées à 110° le résultat diffère en fin d'oxydation.

Il est bien connu que les composés éthyléniques, et notamment les acides gras et leurs esters, peuvent donner par autoxydation des peroxydes ayant diverses structures (hydroperoxydes et époxyperoxydes). Les divers peroxydes réagissent de la même façon sur l'iodure de potassium, et c'est là la réaction servant à les doser par la détermination de l'indice de peroxydes. Par contre, on peut espérer que la réduction polarographique de ces peroxydes ne s'effectuera pas au même potentiel, et qu'on pourra ainsi les discriminer. De récentes études ([1]), ([2]), ([3]) effectuées dans ce sens n'ont pas apporté une solution définitive. Nous avons donc tenté d'approfondir cette question.

La technique polarographique utilisée se résume comme suit :

Appareil : Polarographe MECI, avec pour anode une électrode de mercure à grande surface.

Électrolyte support : Solutions 0,3 ou 0,15 mol de chlorure de lithium dans un mélange à volumes égaux de benzène et d'alcool méthylique anhydre. La concentration du corps à étudier dissous dans l'électrolyte support a varié entre 0,5 et 1 %.

Dans toutes les déterminations polarographiques, on a éliminé l'oxygène dissous par un long barbotage d'azote purifié et sec.

La technique d'oxydation a consisté à faire barboter de l'oxygène dans de l'oléate de méthyle exempt de linoléate et maintenu à l'obscurité à température constante (40, 80 et 110°), et des prises d'essais ont été effectuées régulièrement.

([1]) Lewis et Quackenbush, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 26, 1949, p. 53.
([2]) Lewis, Quackenbush et de Vries, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 762.
([3]) Willits, Ricciuti, Knight et Swern, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 785.

Les indices de peroxydes ont été déterminés, en solution acéto-chloroformique, selon la méthode décrite dans les *British Standards* [1] et utilisant l'iodure de potassium en solution aqueuse saturée et à froid.

Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

1° Nous avons constaté le fait déjà décrit par plusieurs auteurs, à savoir que dans une première période d'autoxydation l'indice de peroxydes croît proportionnellement au temps, et qu'ensuite il passe par un maximum, ce maximum étant d'autant plus élevé que la température d'autoxydation est plus basse. Nos autoxydations ont été poussées jusqu'à la fixation de 0,3 à 0,4 mol d'oxygène peroxydique par molécule d'oléate.

2° Le polarogramme de l'oléate de méthyle non peroxydé coïncide avec celui de l'électrolyte support seul.

3° Le polarogramme de l'oléate de méthyle peroxydé présente deux vagues, la première peu importante vers — 0,15 V, la seconde beaucoup plus importante, et dont le potentiel de demi-palier se situe à — 0,9 V.

4° L'étude de la première vague ne nous a pas jusqu'ici conduit à des résultats nets, car celle-ci paraît irrégulière. Nous poursuivons l'étude de ce point.

5° Lorsque l'on ramène les mesures à un poids constant d'oléate peroxydé, on constate que, pour les autoxydations effectuées à 40 et à 80°, la longueur l du palier de la seconde vague, exprimée en microampères, est proportionnelle à l'indice de peroxydes I. P. La courbe $l = f$ (I. P.) est une droite, aux erreurs d'expérience près. C'est en outre la même droite pour les expériences effectuées à 40 et à 80°.

Lorsque, à partir d'un oléate peroxydé à 80° on extrait une fraction concentrée en produits peroxydiques (I. P. passant de 865 à 2 350 en millimolécules d'O^2 par kilogramme d'oléate) par l'intermédiaire des complexes de l'urée [5], on obtient à partir de ce concentré un polarogramme très net dont le point représentatif se place exactement sur la droite définie précédemment.

6° Dans les mêmes conditions, avec de l'oléate peroxydé à 110°, dans une première partie de l'autoxydation (I. P. < 400 environ) les points $l = f$ (I. P.) se placent sur une droite à peu près confondue avec la droite précédente. Par contre, dans une seconde partie de l'autoxydation, la longueur l du palier reste constante alors que l'indice de peroxydes I. P. croît.

En outre, lorsqu'une prise d'essai est abandonnée quelques heures à 0° à l'obscurité, on constate que son indice de peroxydes décroît, mais que

(1) *British Standards*, 684, 1950, p. 54.

(5) COLEMAN et SWERN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4886.

la longueur du palier croît, vraisemblablement par isomérisation de peroxydes et décomposition partielle de ceux-ci.

Enfin lorsque, partant d'un produit nettement peroxydé à 110°, ayant un point représentatif hors de la droite définie plus haut, nous concentrons le peroxyde par la méthode à l'urée (I. P. passant de 600 à 1710) nous obtenons un concentré dont le point représentatif vient se situer sur cette droite. Là encore il s'agit d'une isomérisation de peroxydes.

En résumé, l'un des peroxydes dérivant de l'oléate de méthyle, et tout porte à croire qu'il s'agit d'un hydroperoxyde, donne par étude polarographique une vague dont le potentiel de demi-palier est — 0,9 V.

Nos études se poursuivent dans ce domaine et un Mémoire détaillé paraîtra dans une autre Publication scientifique.

CRISTALLOGRAPHIE. — *De l'épitaxie des cristaux d'anthraquinone sur des lames de clivage d'apophyllite et de quelques autres minéraux.* Note de M. **Louis Royer**, présentée par M. Charles Mauguin.

On décrit l'épitaxie des cristaux d'anthraquinone sur des lames de clivage d'apophyllite, premier exemple d'un groupement épitaxique où l'apophyllite joue le rôle de cristal support. L'orientation des cristaux d'anthraquinone par des lames de clivage de blende, de fluorine, de mica muscovite est signalée. Les lois qui régissent tous ces groupements sont établies.

1. W. L. Bragg [1] lors de la description de la structure de l'apophyllite, constate que ce minéral présente dans son édifice réticulaire certains traits qui le rapproche des micas, bien que ses propriétés chimiques et, en particulier, le comportement de son eau, le font classer parmi les zéolites. On peut en effet distinguer dans le réseau de l'apophyllite des feuillets analogues à ceux des micas contenant des groupements $(Si_2O_5)''$ s'étendant dans deux directions de l'espace. Ces feuillets, en outre, dans les deux minéraux, apophyllite et micas, sont liés les uns aux autres dans la troisième direction de l'espace par des cations métalliques qui se placent entre eux. Cette analogie de structure se manifeste d'ailleurs macroscopiquement par l'existence dans ces deux espèces minérales d'un clivage parfait suivant la base $p(001)$. Mais une différence importante existe toutefois entre micas et apophyllite : tandis que dans les micas les feuillets ont une symétrie hexagonale (ce qui entraîne la pseudo-symétrie sénaire des micas), les feuillets de l'apophyllite ont une symétrie quadratique.

Les lames de clivage des différents micas ayant permis de réaliser sans activation préalable, un grand nombre de groupements épitaxiques dans

(1) *Atomic Structure of Minerals*, 1937, p. 226.

lesquels elles jouent le rôle de cristal support, j'ai pensé qu'en raison de l'analogie de structure citée ci-dessus, l'apophyllite était peut-être susceptible de se comporter d'une manière analogue lors d'essais d'accolements réguliers. D'où l'idée d'abandonner à la cristallisation certaines substances convenablement choisies au contact d'un clivage frais d'apophyllite.

On devait d'ailleurs prévoir lors de pareils essais sur des faces de clivage non activées que l'épitaxie se ferait vraisemblablement plus difficilement sur la face *p* (001) de l'apophyllite que sur la face *p* (001) du mica. En effet, leurs duretés sont assez différentes : 2 à 2,5 pour les micas et 4,5 à 5 pour l'apophyllite. Or on connaît l'importance de ce facteur pour l'épitaxie ([2]).

2. C'est bien ce que vérifie l'expérience. Quand on étale une mince couche d'une solution d'anthraquinone dans le benzène sur un clivage frais d'apophyllite, on observe que les cristaux d'anthraquinone qui se déposent orientés par l'apophyllite de telle manière que l'allongement de leurs cristaux ait même direction que l'une ou l'autre des deux diagonales de la base *p* (001) de l'apophyllite. Cela rend possible deux orientations distinctes, tournées l'une par rapport à l'autre de 90° autour de la normale à la surface d'accolement et que l'on observe effectivement en proportion sensiblement identique. Dans ce groupement épitaxique, c'est donc la rangée [001] du cristal d'anthraquinone qui coïncide, soit avec la rangée [110], soit avec la rangée $[\bar{1}10]$ de l'apophyllite. Le paramètre de ces deux rangées dans l'apophyllite est de 12,73 Å; celui de la rangée [001] du cristal d'anthraquinone vaut 3,98 Å. On a donc à peu de choses près 12,73 Å $\sim 3 \times$ 3,98 Å (11,94 Å) et c'est cette quasi-idendité des paramètres dans les deux espèces qui explique l'épitaxie.

Ces essais m'ont montré que la face de clivage de l'apophyllite, plus encore que la face de clivage de mica, présente de nombreuses « marches d'escaliers », de sorte que les plages correspondant à un plan *p* (001) sont toujours de faible étendue. Mais à peu près à chaque essai de clivage, on réalise de ces plages qui orientent les cristaux d'anthraquinone tandis qu'en dehors d'elles, ces cristaux se déposent sans orientation définie dans une position quelconque.

3. L'anthraquinone à partir d'une solution dans le benzène donne également des cristaux orientés sur une lame de clivage b^1 (110) de blende. L'allongement des cristaux d'anthraquinone suivant [001] coïncide avec la grande diagonale [110] de la face losangique (110) de la blende. Les paramètres qui se correspondent dans ce groupement épitaxique sont 3,98 Å pour l'anthraquinone et 3,82 Å pour la blende; ils sont donc quasi-identiques et ne présentent entre eux qu'une différence de l'ordre de 4 %.

([2]) A. NEUHAUS, *Fortschritte der Mineralogie*, 29-30, 1950-1951, p. 218.

4. Dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus, les cristaux d'anthraquinone sont orientés dans leur totalité par un clivage frais a^1 (111) de fluorine. L'épitaxie se fait de telle manière que l'allongement [001] du cristal d'anthraquinone coïncide avec l'un des trois côtés de la face (111) de l'octaèdre, donc avec une des trois rangées [110], [101] et [011] de la fluorine. Il en résulte trois positions différentes pour le cristal d'anthraquinone tournées l'une par rapport à l'autre de 120° autour de l'axe d'ordre trois perpendiculaire à la face a^1 (111) de la fluorine. Dans cet exemple également, les paramètres suivant les rangées qui ont mêmes directions dans les deux espèces cristallines sont quasi-identiques : 3,98 Å pour l'anthraquinone et 3,84 Å pour la fluorine.

5. Les cristaux d'anthraquinone s'accolent en positions orientées également sur un clivage p (001) de muscovite, leur direction d'allongement étant parallèle à l'une des trois branches de la figure de choc du mica, d'où trois orientations différentes.

6. Ces exemples illustrent d'une manière particulièrement frappante le fait que pour l'épitaxie, la *symétrie* de la face d'accolement importe peu. En effet, comme on vient de le voir, l'orientation du cristal d'anthraquinone se fait successivement par un plan normalement auquel existe un axe d'ordre quatre (apophyllite), un axe d'ordre deux (blende), un axe d'ordre trois (fluorine), un axe pseudo-sénaire (mica). Ils mettent par contre, en évidence le rôle essentiel que joue dans ces différents plans, une rangée dense ayant sensiblement même paramètre que la rangée [001] du cristal d'anthraquinone.

GÉOLOGIE. — *Les surfaces prétertiaires dans la vallée du Rhin en Alsace.* Note de M. **Jules Schirardin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les assises basales du Tertiaire de l'Alsace, Lutétien, Ludien et Sannoisien inférieur, reposent partout en discordance sur les formations plus anciennes constituant le bloc rhénan. Le substratum jurassique y porte à son sommet une surface de planation antélutétienne qui est nettement conservée partout où elle a été protégée par la couverture tertiaire. Son existence est prouvée par de nombreux sondages dans le bassin de Pechelbronn ainsi que dans la région du Synclinal de Montbéliard. Dans toute la région intermédiaire, où les sondages sont rares, elle existe également, quoique rarement et difficilement accessible.

Quant à la nature et au dispositif tectonique du substratum, les avis des différents auteurs sont partagés. Selon les uns, notamment R. Schnaebelé [1], il y a une progression

---

[1] *Mém. Serv. Carte Géol. Als. et Lor.*, 7, 1948, p. 104.

d'assises jurassiques allant du Toarcien jusqu'au Séquanien, toutes uniformément inclinées vers le Sud et l'assise terminale d'autant plus jeune qu'on se dirige du Nord au Sud. Pour L. van Werveke (²) c'est, dans toute la région considérée, le Dogger supérieur (Grande Oolithe et Bathonien) qui constitue en disposition horizontale le soubassement du Tertiaire.

Des études détaillées dans la région des collines sous-vosgiennes nous ont permis d'observer un certain nombre de nouveaux points de contact du Tertiaire et du substratum jurassique. Leur examen joint à celui de tous les sondages accessibles nous révéla que les couches du Jurassique ne se suivent pas en progression régulière du Nord au Sud, mais que les mêmes niveaux peuvent apparaître plusieurs fois; que leur disposition n'est, ni horizontale, ni uniformément inclinée vers le Sud, mais que le pendage varie du Sud-Est au Nord-Ouest; que ce ne sont pas exclusivement la Grande Oolithe et le Bathonien qui y affleurent, mais tous les niveaux entre le Bajocien supérieur et le sommet de l'Oxfordien (³). De plus leur répartition est telle que l'on voit apparaître alternativement les assises les plus anciennes (Grande Oolithe) et les plus récentes (Marnes oxfordiennes), à 15-20 km de distance les unes des autres et en disposition parallèle, orientées WSW-ENE, les unes et les autres accompagnées de part et d'autre des niveaux qui les suivent ou les précèdent dans l'échelle stratigraphique et formant des bandes régulières qui traversent obliquement le fossé rhénan.

Cette structure ne s'explique que par un phénomène de plissement sous l'influence d'une poussée venue du Sud-Sud-Est, premier indice du plissement alpin qui affecte la masse rhénane et fait apparaître des ondulations à grand rayon de courbure. Nous nous trouvons là en présence d'une série de synclinaux et anticlinaux, rigoureusement parallèles les uns aux autres et développés dans une direction qui n'est point varisque, mais correspond absolument à la direction souabe de Phillip (⁴). La dénudation prétertiaire en a enlevé les sommets et créé une surface de planation sur laquelle se tracent distinctement du Sud au Nord : le *Synclinal d'Ensisheim* avec de l'Oxfordien inférieur et moyen, Callovien au bord, l'*Anticlinal de Colmar* avec Grande Oolithe et assises basales du Bathonien, le *Synclinal de Sélestat* avec de l'Oxfordien et du Callovien, l'*Anticlinal d'Obernai* avec de la Grande Oolithe et du Bathonien inférieur et le *Synclinal de Truchtersheim-Mommenheim* avec du Callovien, de l'Oxfordien inférieur et moyen. Ces plissements ayant eu lieu avant le dépôt du Lutétien moyen, se placent probablement dans la *phase laramienne* de l'Alpin ancien.

Partout où les dépôts de l'Éocène n'ont pas été conservés, la surface anté-

(²) *Der Verlauf und das Alter der Hauptverwerfungen im Gebiet des Mittelrheingrabens*, Heidelberg, 1934, p. 22.
(³) *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 211.
(⁴) *Das O. N. O.-System in Deutschland*, Heidelberg, 1931, p. 57.

lutétienne se confond avec une deuxième, plus récente, située à la base du Sannoisien inférieur. Son niveau est marqué par une discordance nette entre les couches basales de l'Oligocène et le Lutétien. Elle est beaucoup plus difficile à observer parce que les formations argilocalcaires de l'Éocène, avant d'avoir été soumises à l'action destructive d'une nouvelle période de dénudation, ont été morcelées par des accidents tectoniques, précurseurs de l'effondrement du fossé rhénan, qui se font sentir surtout en direction rhénane et appartiennent à la *phase pyrénéenne*. Cette *surface antésannoisienne* possède les mêmes caractères structuraux que l'*antélutétienne*, mais son dispositif tectonique est compliqué par la présence de lignes de fractures qui créent déjà un assemblage de petits compartiments plus ou moins enfoncés.

La structure particulière que possède le sous-sol de la région rhénane au début de l'Oligocène a fortement influencé les événements tectoniques qui ont marqué, surtout durant le Sannoisien inférieur, l'effondrement du fossé rhénan. Les régions des synclinaux se sont révélées comme zones de faible résistance. Elles sont devenues des aires d'ennoyage, ou des bassins de subsidence là où l'effondrement était facilité par la présence de failles d'affaissement. Les anciens anticlinaux ont résisté davantage. Ils sont devenus les hauts de la structure actuelle du fossé rhénan. A l'endroit du Synclinal de Truchtersheim-Mommenheim s'est enfoncé le *fossé de Mommenheim*. Entre les anticlinaux de Colmar et d'Obernai s'est creusée la *cuvette de Sélestat*, bassin de subsidence par excellence au Sannoisien inférieur. Ces deux dépressions s'intercalent entre le *bassin de Pechelbronn* et le *bassin de potasse d'Ensisheim* formant ainsi une série de quatre grandes cuvettes régulièrement alignées à l'intérieur du fossé rhénan.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur l'émission crépusculaire et nocturne des bandes de* OH *et* O_2 *dans le proche infrarouge*. Note de M. **Pierre Berthier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mesures photométriques de l'intensité des bandes du crépuscule du soir à l'aube. Le renforcement de la bande (0,1) de O_2 au crépuscule du soir se trouve confirmé; il est accompagné d'un renforcement moins marqué des bandes de OH. Au cours de la nuit on observe des variations plus importantes qui, de janvier à mars 1953, présentaient un caractère systématique.

1. Les fortes bandes de vibration-rotation de la molécule OH, entre $\lambda = 7200$ et $\lambda = 8900$ Å, identifiées et étudiées dans la lumière du ciel nocturne principalement par A. B. Meinel (1), J. Dufay et M. Dufay (2), R. Small et

(1) *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 60, 1948, p. 873; *Astrophys. J.*, 111, 1950, p. 565; 112, 1950, p. 120.

(2) *Ann. Géophysique*, 5, 1949, p. 183; J. et M. Dufay, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 426.

W. Petrie [3], F. E. Roach, H. Pettit et D. R. Williams [4], font actuellement l'objet d'observations systématiques à l'Observatoire de Haute-Provence.

Les clichés sont faits sur plaques Eastman IN hypersensibilisées en visant à 11°,5 et 15° au-dessus de l'horizon, avec le spectrographe à deux prismes de J. Cojan [5]. L'étalonnage photométrique est réalisé au moyen d'un photomètre à pénombre [6] et une pose auxiliaire, sur un diffuseur éclairé par une lampe fonctionnant à résistance constante [7], permet de comparer les intensités mesurées au cours des différentes nuits.

Les poses, d'une durée de 45 mn, commençant au crépuscule du soir en visant à l'Ouest, quand le Soleil est à — 13°,5 au-dessous de l'horizon. Elles sont poursuivies au cours de la nuit (tant qu'il n'y a pas de lune); les deux dernières, en visant à l'Est, pour finir à l'aube, quand la dépression solaire atteint à nouveau — 13°,5.

2. Pour les bandes infrarouges de OH($\lambda = 8431$ et $\lambda = 8780$ Å) on observe une nette décroissance d'intensité entre la pose crépusculaire et la première pose nocturne. En ramenant uniformément à 100 l'intensité mesurée au cours de la première pose, on a obtenu pour la suivante :

73,5	le 9 janvier		80	le 2 février
84,5	10 »		84	4 »
84	16 »		74,5	5 »
82	17 »			

soit une diminution variant de 12 à 27 % (moyenne 20 %). En même temps la bande (0,1) de O_2($\lambda = 8660$ Å) montre une décroissance plus forte, déjà signalée par Meinel [8] mais aussi plus variable (moyenne 35 à 40 %).

3. Pendant les nuits partielles ou totales des 9, 10, 15, 16 janvier, 4 février et 12 mars, la diminution d'intensité des bandes de OH s'est prolongée pendant 3 ou 4 h après la fin du crépuscule et a été suivie d'une augmentation régulière et continue pendant plusieurs heures. Un maximum a été atteint dans la seconde partie de la nuit. L'intensité de la bande (0,1) de O_2 a suivi une marche analogue mais le maximum s'est produit généralement plus tôt, entre 0 h et 1 h T. U. Les chiffres suivants donnent, à titre d'exemple, les intensités mesurées, en unités arbitraires, au cours de trois belles nuits.

Ainsi pendant ces nuits, l'intensité des bandes de OH se trouvait multipliée à l'Ouest en 5 ou 6 h par un facteur de l'ordre de 2,8 à 3,0 tandis que celle de la bande de O_2 était multipliée en 4 h par 3,2 à 4,2.

---

(3) *Scientific Report* n° AR8. *University of Saskatchewam, Physics Department*, 1952,

(4) *Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 183.

(5) *Ann. Astrophys.*, **10**, 1947, p. 33.

(6) D. Barbier, *Ann. Astrophys.*, **7**, 1944, p. 86.

(7) G. Ribaud, *Traité de Pyrométrie optique*, 1931, p. 335.

(8) *Astrophys. J.*, **112**, 1950, p. 464.

Heures TU.	10-11 janvier. OH.	O_2.	15-16 janvier. OH.	O_2.	16-17 janvier. OH.	O_2.
18......	19	11	–	–	20,2	14,9
19......	16	6,8 min.	–	–	16,6	12,5 min.
20......	14,6	8,0	15,3	10,2	15,0 min.	16,5
21......	13,2	9,4	12,4 min.	7,7 min.	15,8	22,0
22......	9,8 min.	12,0	12,8	12,2	23,3	32,7
23......	12,4	18,3	17,5	19,8	29,8	34,0
0.......	16	22,2 max.	20,0	27,0	32,7	46,4 max.
1.......	20,5 max.	22,0	24,1	32,5 max.	34,0	43,8
2.......	–	–	25,8	30,9	32,4	34,8
3.......	–	–	30,4	22,5	35,4	33,4
4.......	–	–	36,8 max.	17,2	40,2 max.	32,5

4. Au crépuscule du matin, en visant vers l'Est, on n'a pas observé de renforcement des bandes de OH mais seulement une stabilisation ou une faible décroissance de l'ordre de 9 % en moyenne. Pour O_2 les résultats sont plus variables, on a noté parfois un regain d'intensité, plus souvent un arrêt dans la décroissance.

5. En résumé ces premières observations confirment le renforcement crépusculaire de la bande (0,1) de O_2, signalé par Meinel : elles indiquent l'existence d'un phénomène analogue, d'amplitude plus petite, affectant les bandes de OH. Enfin elles montrent que l'intensité des bandes de OH et de O_2 peut subir des variations plus importantes au cours de la nuit.

De longues séries de mesures seront nécessaires pour voir si l'allure systématique des variations constatées de janvier à mars 1953 se maintient ou non au cours de l'année.

GÉOCHIMIE. — *Influence des minéraux sur l'évolution des pétroles.* Note de M. **Marcel Louis**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré comment les bitumes évoluent à la lumière ultraviolette. A la suite d'observations faites sur le terrain nous avons été amené à étudier l'influence des minéraux sur les bitumes qui les imprègnent. Des huiles brutes débarrassées de leurs constituants volatils ont ont été mises en contact, d'une part, avec du calcaire en poudre et d'autre part avec du kaolin pulvérisé. Les échantillons ainsi imprégnés ont été exposés en couche mince de 1 mm d'épaisseur au soleil pendant deux périodes de quatre mois d'été. Préservés de la pluie, ils n'ont subi que l'oxydation par l'air et l'action photochimique de la lumière. Une huile témoin a été mise à évoluer dans les mêmes conditions.

---

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 84.

Le tableau ci-dessous résume une partie des résultats.

	Huile mixte A.			Huile paraffinique B.			Huile mixte sulfurée C.		
	Témoin.	s/Calc.	s/Kaol.	Témoin.	s/Calc.	s/Kaol.	Témoin.	s/Calc.	s/Kaol.
Constitution initiale.									
Asphaltènes	6,35	–	–	0,4	–	–	16,15	–	–
Const. huileux...	75,20	–	–	95,5	–	–	68,2	–	–
Résines	18,45	–	–	4,1	–	–	15,65	–	–
Constitution après 4 mois.									
Carbénoïdes	0	0	10,4	–	0	11,1	0	0	–
Carbènes	0,55	0,40	0	–	0,16	0	0	traces	–
Asphaltènes	8,50	7,70	8,5	–	1,10	0	21,10	20,3	–
Const. huileux....	52,8	59,0	66,5	–	85,0	74	51,20	57,3	–
Résines	38,15	32,9	14,6	–	13,74	14,9	27,7	22,4	–
Constitution après 8 mois.									
Carbénoïdes	0	9,1	10,9	0	14	16	0	11,6	23,2
Carbènes	10,4	0	0	0	1,3	0	0	0	0
Asphaltènes	4,2	9,3	7,5	traces	1,2	0	37,9	19,8	15,5
Const. huileux....	69,3	65,7	66	71,7	69,9	79,9	43,7	56,8	50,3
Résines	16,1	15,9	15,6	28,3	13,6	4,1	18,4	11,8	11

Avec les huiles témoins on retrouve les trois stades d'évolution déjà mentionnés dans notre communication précédente : une partie des constituants huileux se transforment en résines, celles-ci en asphaltènes et ces derniers en carbènes. En présence de calcaire et surtout de kaolin, un 4e stade apparaît rapidement, représenté par des carbénoïdes, corps fortement polymérisés qui se forment à partir des asphaltènes et des carbènes. Les carbènes semblent être un terme de passage instable alors que les carbénoïdes représentent un terme stable de l'évolution de certains constituants oxydés des pétroles.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les glucides de* Phormidium tenue *Meneg. Gom.* Note de Mlle **Julienne Payen**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude chimique de *Phormidium tenue* Meneg. Gom, Cyanophycée d'eau douce, a permis de mettre en évidence dans les extraits alcooliques, un sucre non réducteur, le tréhalose, et dans les mucilages extraits par l'eau, un noyau mannuronique auquel se soude une chaîne de sucres comprenant le rhamnose et le glucose.

Les extraits alcooliques des Cyanophycées marines que nous avons étudiées antérieurement (1) sont dextrogyres, non réducteurs. Ils le

(1) J. Payen, *Recherches biochimiques sur quelques Cyanophycées* (*Thèse*, Paris, 1937).

deviennent après hydrolyse par les acides forts; le sucre obtenu à l'état cristallisé est le tréhalose.

Les Cyanophycées d'eau douce n'avaient pas été examinées à ce point de vue. Nous avons pu, par M. de Cugnac, obtenir une certaine quantité de *Phormidium tenue* provenant d'un bassin d'eau douce, environ 90 g de substance végétale sèche, contenant plus de 40 % de cendres.

L'extrait alcoolique, limpide, bleu très intense, est évaporé sous vide. Au cours de l'opération, le liquide se trouble, le résidu aqueux est épais, vert bronzé : il contient des pigments et des lipoïdes que l'on sépare par l'éther de pétrole.

Le liquide devient filtrable et une défécation à l'acide phosphotungstique permet d'obtenir 25 cm^3 de liquide clair, non réducteur, dextrogyre, ne contenant pas de saccharose. $\alpha + 1°8'$ au tube de 2 dm (raie D du sodium).

L'hydrolyse au bain-marie bouillant est très lente à l'autoclave à 120_0 avec 2 % d'acide sulfurique en poids; la rotation baisse de plus des 2/3, le réducteur augmente : l'opération se termine en 1 h 30 mn. $\alpha + 0°18'$ (tube 2 dm); R 0,3 % $[\alpha]_D$ 50.

L'indice de réduction, c'est-à-dire la quantité en milligrammes de réducteur formé pour un changement de déviation de 1° est 434, or l'indice de réduction théorique du tréhalose hydraté $[\alpha]_D$ 176 est de 434.

De plus, au bain-marie bouillant, on obtient l'osazone caractéristique du glucose.

On peut, d'après ces résultats, supposer la présence du tréhalose dans *Phormidium tenue.*

Les algues totalement dessucrées par plusieurs extractions à l'alcool, donnent par un traitement à l'eau bouillante, une matière mucilagineuse qui provient de la gaine.

La solution de cette substance est dextrogyre. Une hydrolyse (SO_4H_2 2 %) pendant 40 mn à 120° donne des produits réducteurs dont le pouvoir rotatoire global, P, étant évalué en glucose, est voisin de 20. $\alpha + 0°18'$ (tube 2 dm); R 1,44 %.

Cet hydrolysat, neutralisé à la baryte, concentré sous vide, fournit, après affusion d'un volume d'alcool à 95°, un floculat fin de couleur crème lent à se déposer.

On a donc : 1° un précipité; 2° un filtrat alcoolique.

1° Le précipité se solubilise dans l'eau en une liqueur colorée en brun qui réduit la liqueur de Fehling à froid. Cette solution donne, avec la naphtorésorcine en milieu chlorhydrique, un précipité foncé qui se solubilise dans l'éther en une liqueur violette : solubilité et réaction qui caractérisent les substances uroniques.

L'identification est difficile, étant donné la quantité très réduite de

produit; cependant la solution d'uronates de baryum est lévogyre et son pouvoir rotatoire calculé est voisin de (— 6°).

Le précipité obtenu avec la naphtorésorcine se solubilise dans l'alcool en une liqueur bleue qui, agitée avec la benzine ou le chloroforme, ne donne aucune des colorations caractéristiques des acides glycuroniques.

La gomme extraite de *Phormidium tenue* semble contenir de l'acide mannuronique dont les sels de baryum présentent un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ — 4°,5.

2° Le filtrat alcoolique, séparé des acides uroniques, est dextrogyre, réducteur; son pouvoir rotatoire est voisin de + 36°. Il donne, avec l'acétate de phénylhydrazine à froid, une hydrazone en rosace, et à chaud, au bain-marie bouillant, un mélange d'osazones dont la plus abondante est formée de baguettes raides disposées en oursins.

Par la méthode chromatographique, sur papier Arches 302, on a cherché à identifier les sucres.

Une première expérience a été faite en utilisant le mélange : pyridine, acétate d'éthyle, eau comme solvant et le phtalate acide d'aniline, puis l'urée comme révélateurs.

Une deuxième expérience a été réalisée avec le phénol saturé d'eau comme solvant et l'urée comme révélateur.

Chaque chromatogramme montre une série de quatre taches distinctes s'échelonnant depuis la ligne de départ. Les sucres sont identifiés d'une part en comparant avec les chromatogrammes de sucres témoins, d'autre part en prenant le rapport R_F.

On identifie ainsi le rhamnose, le glucose, le mannose et le galactose.

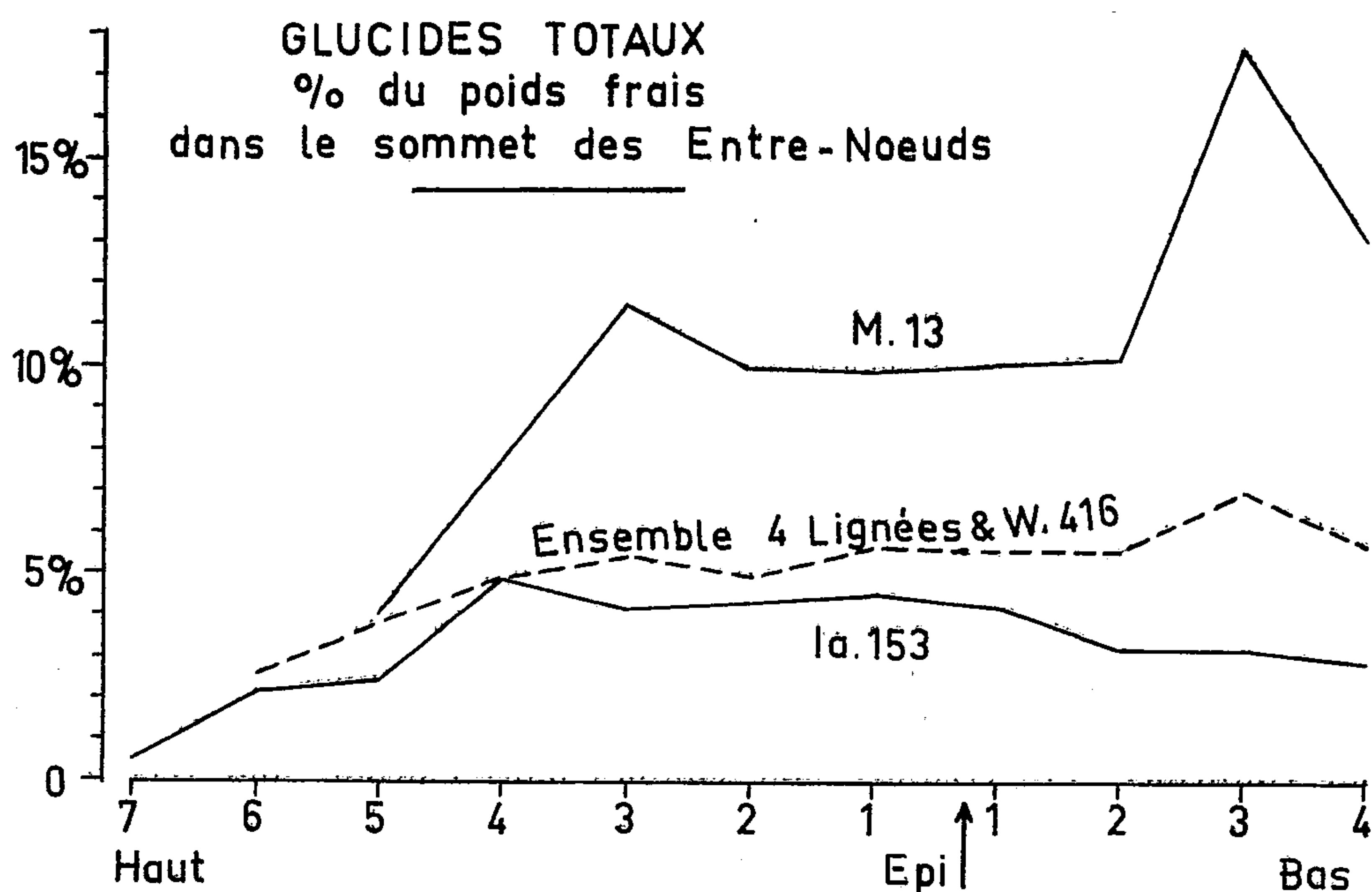
L'étude du mélange d'osazones a permis d'obtenir les précisions suivantes : la majeure partie du précipité cristallin traité par l'alcool éthylique à chaud se solubilise. Après décantation, cette partie recristallise en fines aiguilles dont le point de fusion, pris au bloc Maquenne, est 195°. Le point de fusion théorique de la phénylrhamnosazone est 194. D'autre part, les cristaux en rosace de rhamnhydrazone, solubilisés dans l'eau et traités par une nouvelle quantité de phénylhydrazine donnent l'osazone du rhamnose. La présence du rhamnose indiquée par le chromatogramme est donc confirmée. Les cristaux non solubles dans l'alcool, sont récupérés. Ils se présentent sous forme de branches de genêt : leur point de fusion au bloc Maquenne est 210°, le point de fusion de la phénylglucosazone est 218°.

Il semble donc que la gomme extraite de *Phormidium tenue* soit constituée par un noyau mannuronique auquel vient se souder une chaîne de glucides comprenant du rhamnose, du glucose et peut-être du mannose et du galactose.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La migration des glucides vers les grains de Maïs.* Note de MM. **Jules Carles**, **Louis Soubiès** et **Roger Gadet**, présentée par M. Raoul Combes.

La vitesse de migration des glucides dans la tige de Maïs varie beaucoup suivant les lignées. Elle est un des caractères qui constituent le patrimoine héréditaire et donnent à chaque lignée son individualité physiologique.

Le poids sec de l'ensemble d'un pied de Maïs croît assez régulièrement pendant tout le cours de sa végétation qui dure environ 100 jours. Cependant, au bout de 50 jours, vers la fin de la floraison, la taille définitive est atteinte et le poids frais n'augmentera plus. De la floraison à la maturité, le travail d'assimilation aboutit à remplacer progressivement l'eau par de la matière sèche. Cette substance néoformée semble surtout destinée à l'épi femelle et aux grains. A la veille de la floraison, cet épi pèse quelques grammes : il en pèsera 100 ou 200 à maturité, la moitié environ du poids total de la plante. 2 à 4 g de substance sèche migrent donc journellement vers l'épi et les grains.



Cette importante migration se fait plus ou moins bien et plus ou moins vite. Parmi les lignées pures dont le croisement est parvenu à l'hybride double W 416, nous en avons découvert une qui migre fort mal, M 13, et l'autre fort bien, I*a* 153. Pour un poids moyen total de 186 g à la récolte

le premier produit 68,5 g de grains, le second 90 g pour un poids total de 169 g : les grains représentent pour le premier 37 % du poids total, 53 % pour le second.

Après avoir été synthétisés dans le limbe des feuilles, les glucides sont provisoirement stockés dans la tige. Dosons ces tiges et, pour obtenir des chiffres comparables, prenons le sommet de chacun des entre-nœuds de la tige, à différents stades de la vie de la plante : I, juste avant la floraison mâle; II, à la fin de la floraison femelle, lorsque les stigmates se dessèchent; III, trois semaines après, lorsque l'épi femelle a terminé sa croissance; IV, trois semaines plus tard, à la maturité presque totale, quelques jours avant la récolte. Le premier nombre représente le saccharose, le second l'ensemble des glucides pour cent du poids frais.

	I.		II.		III.		IV.	
M 13.								
6° au-dessus de l'épi....	1,15	5,85	–	–	–	–	–	–
5° » »	0,55	6,80	4,60	7,80	7,45	8,80	3,85	4,05
4° » »	0,50	6,70	4,40	9,35	9,20	11,00	6,35	7,75
3° » »	1,25	7,10	5,25	9,95	9,75	11,05	9,65	11,50
2° » »	1,65	6,95	4,40	8,95	10,40	12,25	8,15	10,00
1° » »	1,40	6,85	3,50	8,10	7,70	8,80	8,50	9,90
1° au-dessous »	1,15	5,90	4,05	8,60	10,35	11,80	8,40	10,10
2° » »	1,60	5,65	3,45	7,85	9,85	10,80	8,80	10,20
3° » »	1,55	5,00	3,65	8,05	12,05	13,70	14,95	17,60
4° » »	1,40	4,65	–	–	11,05	13,20	11,05	13,05
I*a* 153.								
7° au-dessus de l'épi....	1,50	4,95	–	–	3,45	5,40	0,20	0,55
6° » »	0,75	4,65	2,55	4,45	5,65	8,25	1,80	2,20
5° » »	0,90	5,05	3,20	7,05	5,45	8,40	1,45	2,40
4° » »	0,35	5,50	4,30	7,60	7,15	9,40	2,90	4,85
3° » »	1,35	6,75	4,05	7,45	5,85	8,40	2,70	4,15
2° » »	1,10	6,55	5,00	8,25	5,20	8,45	2,90	4,30
1° » »	1,85	5,80	5,00	7,45	6,30	8,60	3,10	4,50
1° au-dessous »	2,00	5,40	4,90	7,45	5,35	7,35	2,75	4,20
2° » »	1,70	4,40	4,65	7,10	6,05	7,45	2,35	3,15
3° » »	1,95	4,95	3,80	6,35	6,30	7,90	2,05	3,15
4° » »	1,15	4,30	3,15	6,40	5,20	6,60	1,65	2,85
5° » »	1,20	4,50	–	–	4,40	5,65	–	–

Si nous considérons l'ensemble des glucides, M 13 est toujours plus riche que I*a* 153. Pour le saccharose, après avoir été un peu moins riche au début de la floraison, M 13 égale à I*a* 153 et même le dépasse légèrement à la fin de la floraison pour devenir deux fois et même quatre fois plus riche lorsqu'approche la maturité; la répartition de ce glucide est assez différente, surtout dans les environs de l'épi femelle relativement

pauvres chez M 13 tandis qu'ils sont riches chez *Ia* 153. Le saccharose étant la principale, peut-être même la seule forme sous laquelle les glucides se déplacent dans le Maïs, ces différences sont lourdes de conséquences.

Lorsque s'achève la maturité, les glucides présents au sommet des entre-nœuds des deux lignées forment une courbe caractéristique que nous pouvons comparer avec la courbe moyenne de l'ensemble des lignées et hybrides analysés.

La difficulté de migration est évidente pour M 13, à tel point qu'on pourrait se demander si elle ne se borne pas à cette dépression qui entoure l'épi femelle; il en résulte une très mauvaise nutrition des grains en formation : la plupart avortent, même après avoir été fécondés.

La migration des glucides varie beaucoup suivant les lignées. Héréditaire et constitutionnel, ce caractère s'accompagne d'une série d'autres, et cet ensemble donne à chaque lignée une individualité physiologique précise.

BIOMÉTRIE VÉGÉTALE. — *Influence de la quantité de matières de réserve sur les longueurs moyennes des coléoptiles et des racines d'une population de Blé.* Note (*) de M. **Jacques Ricard**, transmise par M. Louis Emberger.

Une diminution de la quantité de matières de réserve de chaque plantule de Blé influe de façon plus intense sur les systèmes radiculaires (diminution de la taille et du nombre de racines) que sur les coléoptiles.

Cette influence se manifeste très rapidement.

Reprenant sur le Blé des expériences, en certains points analogues à celles effectuées par Chouard et Teissier ([1]) sur les plantules de Melon, nous nous proposons, dans ce travail, d'étudier statistiquement, l'action d'une diminution de la quantité de matières de réserve, par section des graines, à une distance déterminée de l'embryon, sur les longueurs des coléoptiles et des racines d'une population de Blé sélectionné Vilmorin 23.

Les plantules cultivées en étuve dans des tubes de verre étranglés à 2 cm de leur extrémité [technique de Lavollay (1951) ([2])] croissent en atmosphère saturée de vapeur d'eau.

La comparaison des tailles moyennes $\overline{x_1}$ et $\overline{x_2}$ des coléoptiles ou des racines de deux échantillons ([3]) de plantules témoins et opérées à intervalle de temps de germination court [Ricard (1952, 1953) ([4])] se fait aisément par l'intermé-

(*) Séance du 20 avril 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1513 et 1976.

([2]) *Bull. Soc. Bot. Fr.*, Mémoires, 1950-1951, p. 163.

([3]) Le terme « échantillon » est pris dans son sens statistique (ensemble d'individus).

([4]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1424 ; *Rev. Gén. Bot.*, 60, n° 707, 1953, p. 5.

diaire du paramètre t :

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S'} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (^5),$$

La distribution de fréquences des tailles des coléoptiles peut, tout au moins au début de la croissance, être considérée comme approximativement normale [Ricard (1952, 1953)]; l'utilisation de la méthode des « probits » montre qu'il en est sensiblement de même pour celle des racines.

Au début de la croissance le paramètre t est donc distribué suivant la loi de « Student »

$$y = \frac{y_0}{\left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{\frac{\nu+1}{2}}} \quad (^6).$$

Selon que le paramètre t est, ou n'est pas, supérieur à la valeur T portée sur les tables des seuils de signification de t, les deux moyennes sont, ou ne sont pas, significativement différentes.

Les mesures faites de 12 en 12 h ne mettent en évidence une différence significative, entre les longueurs moyennes des coléoptiles des plantules opérées et des plantules témoins, qu'au bout d'un temps relativement assez long (120e heure après la mise en contact des graines et de l'eau dans le cas d'une suppression de la moitié des réserves) si la section du grain de Blé n'a pas été effectuée trop près de l'embryon.

Les moyennes des longueurs des systèmes radiculaires (7) des plantules témoins et des plantules opérées deviennent significativement différentes beaucoup plus rapidement (84e heure après la mise en contact des graines et de l'eau dans le cas d'une suppression de la moitié des réserves).

La diminution de la longueur du système radiculaire est causée par une réduction de la taille des racines et surtout par la non-apparition de nouvelles racines chez de nombreuses plantules opérées.

Les proportions des tailles des coléoptiles et des racines étant différentes chez les plantules opérées et chez les plantules témoins, il ne semble pas y avoir, chez le Blé, rétablissement d'un équilibre entre les longueurs de ces deux

---

(5) n_1 et n_2 sont les effectifs des échantillons témoins et opérés, S' une estimation de l'écart-type de la population définie par la relation

$$S'^2 = \frac{1}{n_1 + n_2 - 2}\left[\Sigma(x_1 - \bar{x}_1)^2 + \Sigma(x_2 - \bar{x}_2)^2\right].$$

(6) ν est le nombre de degrés de liberté égal à $n_1 + n_2 - 2$ et y_0 une constante telle que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y\,dt = 1.$$

(7) Nous convenons de désigner par les termes « longueur du système radiculaire d'une plantule », la somme des longueurs des racines de cette plantule.

organes, comparable à l'équilibre pondéral observé par Chouard et Teissier sur les plantules de Melon.

De plus, l'effet, presque immédiat, observé sur les racines par la suppression d'une certaine quantité de matières de réserve et le fait que les plantules continuent à croître de façon ralentie durant un temps assez long conduit à admettre, avec Chouard et Teissier, que la quantité de substances utilisable par les plantules est proportionnelle à la masse totale de réserves contenues dans les graines.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Spectres d'absorption infrarouge de sapogénines stéroliques dans la région de* 1650 cm^{-1} *et de* 3300 cm^{-1}. Note de M. **Pierre Barchewitz**, Mme **Suzanne Heitz**, MM. **Henri Lapin** et **Charles Sannié**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Eddy, Wall et Scott (1) ont étudié les spectres d'absorption infrarouge de plusieurs sapogénines stéroliques dans la région comprise entre 1400 cm^{-1} (7,14 μ) et 750 cm^{-1} (13,33 μ).

Les sapogénines à chaîne latérale spiranique sont caractérisées par la présence ou par l'absence d'une double liaison en 5.6 sur le cycle B ou en 9.11 sur le cycle C, par le nombre des fonctions hydroxyles OH en 2, 3, 6, 12 ou 15 et leur position α ou β, enfin par l'isomérie des noyaux A et B.

C'est l'étude de ces différentes structures que nous avons faite au moyen des spectres d'absorption infrarouge. Les acétates des sapogénines et les sapogénines cétoniques ont été étudiés dans la région de 1650 cm^{-1} et toutes les sapogénines dont nous avons disposé dans la région de 3300 cm^{-1}.

Les spectres ont été obtenus au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer dans la région de 1650 cm^{-1} et un spectrographe Beckman dans la région de 3300 cm^{-1}.

Les sapogénines n'étant pas pures, les spectres ont été obtenus aux différents stades de la purification. Les cristaux ont été écrasés entre deux lames de NaCl et la couche cristalline est homogénéisé par l'addition d'une goutte de tétrachlorure de carbone. De l'examen des différents spectres d'un même corps, on a pu déduire les bandes caractéristiques de la sapogénine étudiée. Les bandes appartenant aux impuretés ont disparu ou se sont atténuées au cours de la purification.

Bandes C=O. — Les sapogénines cétoniques présentent vers 1690 cm^{-1} (5,90 μ) une bande de vibration de valence C=O très intense dont la position est à peu près fixe : hécogénine 1686 cm^{-1} (5,93 μ), manogénine 1689 cm^{-1} (5,92 μ).

Leurs dérivés acétylés présentent en outre une bande de vibration de

(1) *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 2662-2671.

valence C=O vers 1734 cm^{-1} (5,77 μ) nettement séparée de la bande précédente et caractéristique du C=O du groupement acétyle.

Les dérivés acétylés des génines non cétoniques possèdent une seule bande C=O, qui a une position à peu près fixe à 1734 cm^{-1} (5,77 μ).

La bande C=O des génines cétoniques permet de préciser le degré de pureté du composé étudié. L'hécogénine et la manogénine contiennent souvent de la 9.11-déhydrohécogénine ou de la 9.11-déhydromanogénine. Wagner, Forker, Spitzer (²) ont mis en évidence la présence de ces 9.11-déhydrosapogénines par une forte bande d'absorption dans l'ultraviolet à 2380 Å.

Le spectre d'absorption infrarouge d'un acétate d'hécogénine, extraite d'*Agave atrovirens* présentait dans la région de 1700 cm^{-1}, trois bandes d'absorption caractéristiques : l'une correspondait au C=O de l'acétate à 1734 cm^{-1} (5,77 μ), l'autre était caractéristique du C=O de hécogénine à 1686 cm^{-1} (5,93 μ) et une troisième bande se trouvait à 1660 cm^{-1} (6,02 μ). Effectivement, nous avons pu séparer par chromatographie sur alumine l'acétate d'hécogénine et l'acétate de 9.11-déhydrohécogénine dans lequel on retrouve bien une bande d'absorption à 1660 cm^{-1} (6,02 μ).

Ce déplacement vers les basses fréquences pourrait s'expliquer par la conjugaison de la double liaison C=C située en 9.11 dans le cycle C et le groupement C=O placé en 12. On observe de plus, dans le spectre de l'acétate de la 9.11-déhydrohécogénine une bande relativement intense à 1589 cm^{-1} (6,27 μ) attribuable à la double liaison éthylénique C=C.

Signalons cependant que les spectres des sapogénines ayant une double liaison en 5.6 (diosgénine, kammogénine) ne présentent pas de bande C=C dans les conditions expérimentales utilisées. Dans ce cas la dissymétrie de la molécule ne serait pas suffisante pour faire apparaître une bande attribuable à la double liaison.

Bandes OH. — Vers 3300 cm^{-1}, la smilagénine, la sarsapogénine et la gitogénine ont une bande dont le maximum d'absorption est à 3448 cm^{-1} (2,90 μ) attribuable à la liaison OH...O intermoléculaire. L'hécogénine, la chlorogénine et la diosgénine ont une bande à 3311 cm^{-1} (3,02 μ). La samogénine, dont la pureté semble assez grande, présente deux bandes à 3448 cm^{-1} (2,90 μ) et 3311 cm^{-1}. Ceci fera l'objet d'une étude plus approfondie.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de composés organiques sulfurés dans les substances insaponifiables des huiles de graines de Crucifères.* Note de M. **Émile André**, Mlles **Marie Carbouères** et **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans de précédentes publications nous avons montré que le dosage des

(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2494-2499.

substances insaponifiables contenues dans diverses huiles végétales présente des difficultés assez grandes et qu'il n'est pas possible de les extraire totalement d'une solution hydroalcoolique de savons de potasse par agitation avec l'un des deux dissolvants organiques, éther de pétrole ou éther ordinaire, universellement utilisés à cette fin.

Ces premières investigations une fois faites, nous nous sommes proposé d'extraire une certaine quantité de substances insaponifiables de quelques huiles de graines de crucifères, colza, navette, moutarde, afin d'en déterminer, dans toute la mesure possible, la composition immédiate.

Il y a longtemps que l'on sait qu'il existe dans les huiles de ce groupe des composés organiques sulfurés volatils qui leur communiquent une odeur désagréable et nous avons, au cours des dernières années, étudié les méthodes de dosage du soufre dans ces huiles. Il nous a paru intéressant de rechercher si les substances insaponifiables que l'on peut en extraire ne contiendraient pas des composés organiques sulfurés. La supposition de leur existence était appuyée sur un seul précédent, celui de l'huile de coton. En 1909, Wagner et Clément (1) ont constaté qu'une substance huileuse brune retirée comme produit secondaire des substances insaponifiables d'une huile de coton, dont ils avaient retiré des phytostérols, contenait du soufre à l'état de combinaison organique. Le dosage de cet élément dans ladite substance, montra qu'elle en contenait 0,58 g %. A peine ce travail paru deux autres chercheurs allemands Matthes et Heintz (2), étudiant de leur côté les insaponifiables de l'huile de coton, déclarèrent que la partie liquide des substances obtenues par eux ne contenait pas de soufre. Ces deux opinions peuvent n'être contradictoires qu'en apparence. Le coton nous est fourni par plusieurs espèces du genre *Gossypium* et, par ailleurs, celles-ci existent sous diverses variétés.

Nous avons recherché la présence du soufre dans les substances insaponifiables de plusieurs huiles de graines de crucifères : colza, navette, sanve, ravenelle, moutarde blanche. Le résultat a toujours été positif. Toutes les huiles examinées ont été extraites par pression à froid au laboratoire à partir de graines parfaitement saines.

Nous avons étudié ensuite d'une façon plus approfondie, les insaponifiables d'une huile de colza-Lembke, retirée de graines vendues dans le commerce comme graines de semences. Nous avons tout d'abord extrait par agitation à l'éther ordinaire d'une solution hydroalcoolique de savons de HOK, tout ce que l'on peut obtenir par ce traitement. Après avoir préparé une petite quantité de cet extrait nous y avons dosé le soufre.

(1) *Zeitschr. f. Untersuch. Nahr. Genussm.*, 17, 1909, p. 266.
(2) *Archiv. d. Pharm.*, 247, 1909, p. 161.

La destruction de la matière organique et la transformation du soufre en H_2SO_4 a été opérée par action de Na_2O_2 et de ClO_4K dans une petite bombe en acier chromé. Ce procédé qui a rajeuni et perfectionné une méthode anciennement proposée par Pringsheim (3) nous a donné toute satisfaction. L'insaponifiable, obtenu comme il vient d'être dit, était fortement coloré (caroténoïdes); il contenait : soufre, 0,20 g %. Nous avons ensuite repris lesdites substances par l'éther de pétrole bouillant. Par refroidissement de la solution nous avons obtenu des cristaux en aiguilles (phytostérols bruts). Les eaux-mères évaporées ont laissé, comme résidu, une huile épaisse de couleur brun-rouge. Les cristaux représentaient 42 % de la matière mise en œuvre et l'huile épaisse 58 %. Nous espérions que les composés sulfurés se seraient accumulés dans les eaux-mères. Il n'en a rien été. Le dosage du soufre dans les cristaux et dans l'huile brune a donné le même chiffre soit 0,19 g %.

Enfin nous avons transformé en savons de baryum les savons de potassium qui avaient été traités par l'éther. Ces savons de baryum lavés et séchés ont été épuisés par l'acétone comme il a été dit dans une précédente Note (4). La masse pâteuse obtenue par ce procédé (insaponifiable résistant) contenait : soufre, 0,16 g %.

En résumé nous avons reconnu : 1° que les substances insaponifiables de toutes les huiles de crucifères que nous avons étudiées contiennent du soufre à l'état de combinaison organique; 2° que la quantité de cet élément, contenue dans l'insaponifiable d'une huile de graines de colza Lembke, était faible, 0,20 g % et nous avons vainement essayé de concentrer les produits sulfurés dans les eaux-mères de cristallisation des phytostérols; 3° enfin, nous avons constaté que les substances que nous avons appelées « l'insaponifiable résistant » contiennent, elles aussi, du soufre mais en quantité encore plus faible, soit : 0,16 g %.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur la vision télencéphalique des Oiseaux.*

Note (*) de M. **René Patay**, présentée par M. Léon Binet.

Un Pigeon, privé d'hémisphères en 1950 a progressivement récupéré un comportement presque normal, posant ainsi le problème des suppléances. La récupération de la vision normale de l'œil opposé à l'hémisphère enlevé, chez le Poulet hémidécérébré, est due à la transmission des influx du lobe optique contralatéral au lobe homolatéral par la commissure postérieure.

(3) *Am. chem. J.*, 31, 1902, p. 334 et *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 41, 1908, p. 4270.

(4) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 665.

(*) Séance du 27 avril 1953.

Flourens (¹) et quelques autres auteurs ont considéré l'Oiseau privé de Télencéphale comme aveugle.

La plupart des expérimentateurs, cependant, reconnaissent avec Longet (²) que s'il a perdu la vision « psychique », il conserve une vision « mésencéphalique » le rendant apte, dès le choc opératoire passé, à voler en évitant les obstacles et en se posant sur les perchoirs les plus étroits.

Un pigeon privé de ses deux hémisphères par nos soins le 7 février 1950 pose, en outre, le problème des suppléances possibles. Après avoir été, durant les six premiers mois, l'oiseau décérébré classique ne sortant de son sommeil, plumes hérissées, que sous de fortes excitations, il s'est remis à manger seul, puis à roucouler et battre des ailes à la vue de celui qui lui apporte sa nourriture. Actuellement, il s'échappe de sa cage lorsqu'elle est ouverte, choisit dans ses aliments ce qu'il préfère et présente un comportement sexuel normal à la vue d'une femelle. Nous attendons sa mort pour examiner histologiquement son cerveau, mais plus de 60 examens consécutifs à des décérébrations d'importance variable ne nous permettent pas de croire à une régénération possible.

Lussana et Lemoigne (³) ont, les premiers, signalé que si l'ablation d'un hémisphère rendait apparemment aveugle l'œil opposé, il suffisait d'énucléer l'œil homolatéral à l'ablation pour que le premier récupère une vision normale.

Nous avons vérifié le fait sur 11 coqs Leghorn.

Toutes nos expériences d'énucléation unilatérale donnant une dégénérescence ascendante décussant intégralement, nous avons éliminé l'hypothèse d'une voie optique reliant l'œil à l'hémisphère homolatéral.

Il ne restait donc qu'une possibilité logique :

Transmission de l'œil au lobe optique contralatéral par le chiasma, retour au lobe optique homolatéral par la commissure postérieure (mésencéphalique) et passage de ce lobe à l'hémisphère restant par le pédoncule cérébral.

Pour le vérifier, nous avons eu d'abord recours à l'électrocorticographie multipolaire.

L'excitation lumineuse itérative unilatérale chez un coq témoin a donné une réaction d'arrêt très nette dans le lobe optique et l'hémisphère contralatéraux tandis qu'on n'enregistrait aucune modification sur le lobe et l'hémisphère situés du côté du stimulus.

L'excitation d'un œil, l'autre étant énucléé, chez un animal à hémisphères

---

(¹) *Recherches expérimentales sur les propriétés et les fonctions du système nerveux dans les animaux vertébrés*, Paris, 1824.

(²) *Anatomie et Physiologie du système nerveux de l'homme et des animaux vertébrés*, Paris, 1842.

(³) *Fisiologia dei centri nervosi encefalici*, Padova, 1871.

intacts, a donné des phénomènes d'entraînement marqués sur le lobe et l'hémisphère opposés et des modifications légères du lobe et de l'hémisphère homolatéraux.

Chez les coqs privés de l'hémisphère et de l'œil droits, l'éclairement de l'œil gauche a donné une forte réaction d'entraînement sur le lobe optique droit et des réactions semblables, quoique plus faibles, sur le lobe et l'hémisphère gauches.

Inversement, les oiseaux hémidécérébrés et énucléés à gauche réagissent à l'éclairement de l'œil droit par une forte réaction d'entraînement du lobe optique gauche accompagnée d'une réponse un peu plus faible du lobe et de l'hémisphère droits.

Restait à faire la preuve du rôle de la commissure postérieure dans cette transmission.

Pour cela deux coqs Leghorn furent d'abord hémidécérébrés (d'où cécité apparente, ou tout au moins agnosie contralatérale), puis privés de l'œil homologue (d'où récupération de la vision normale contralatérale).

Nous nous sommes alors efforcé de sectionner la commissure postérieure en dessous de la portion antérieure du Vermis cérébelleux.

Le résultat (troubles cérébelleux rapidement amendés mis à part) fut la disparition immédiate de toute vision psychique décelable par les trois tests couramment utilisés par nous :

Reconnaissance de la nourriture, comportement sexuel, retrait devant le danger.

Seule restait une vision mésencéphalique caractérisée par une descente en vol oblique très différente de la chute verticale du Poulet complètement aveuglé.

Nous croyons pouvoir conclure de ces expériences que les influx issus d'une rétine peuvent atteindre l'hémisphère homolatéral par transmission du lobe optique contralatéral au lobe homolatéral.

L'absence de transmission transversale observée à l'électrocorticographie chez le témoin pourrait être due à un processus d'inhibition agissant au niveau du mésencéphale et fermant la « voie transversale » lors du passage des influx à travers l'entrecroisement chiasmatique.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur les rapports existant, dans les œufs d'Oiseaux, entre l'orientation de l'embryon et le sens d'enroulement des chalazes.* Note de MM. **Pierre Vintemberger** et **Jean Clavert**, présentée par M. Robert Courrier.

Pensant que les mouvements de rotation, qui enroulent sur elles-mêmes les chalazes de l'œuf d'Oiseau, durant son trajet dans l'oviducte, pouvaient avoir le même effet déterminant sur l'orientation de l'embryon

que les rotations d'orientation dirigée réalisées par l'un de nous sur l'œuf des Amphibiens (¹), nous venons de rechercher, sur l'œuf de Pigeon et l'œuf de Cane, s'il n'existait pas une relation entre l'orientation de l'embryon et le sens d'enroulement des chalazes. Nous avons obtenu les résultats suivants.

Pigeon. — 100 œufs ont été examinés après 48 h d'incubation, 50 montraient des embryons normalement développés, les 50 autres n'étaient pas fécondés. Sur les 100 œufs, les chalazes étaient enroulées de façon identique : chalaze du petit bout *senestrorsum*, chalaze du gros bout *dextrorsum*. Sur les 50 œufs fécondés, les embryons avaient, par rapport à l'axe longitudinal de l'œuf, la tête tournée du même côté. L'œuf étant placé de champ devant l'observateur, le gros bout tourné vers la gauche, l'extrémité céphalique de l'embryon était dirigée vers le côté opposé à l'observateur. L'orientation de tous les embryons était donc conforme à la *règle de von Baer*, compte tenu des écarts angulaires que comporte habituellement cette règle.

Canard. — 250 œufs, montrant chacun un embryon bien développé, ont été examinés. Nous n'avons pas retenu 22 d'entre eux dont les chalazes étaient atypiques (déficientes, non enroulées ou d'une complexité les rendant non identifiables) et de ce fait non classables. Sur les 228 autres, nous avons observé des exceptions très nombreuses à la règle de von Baer, qui nous ont conduits à classer ces œufs en trois groupes.

Groupe A. — Comprenant exactement 100 œufs ainsi caractérisés : la tête de l'embryon est tournée, comme dans les œufs de Pigeon, du côté opposé à l'observateur et l'axe de l'embryon fait avec l'axe longitudinal de l'œuf un angle supérieur à 45°. Ce que nous appelons *orientation conforme* (à la règle de von Baer). Dans ce groupe, sur 98 œufs (donc 98 % du total), le mode d'enroulement des chalazes est le même que dans les œufs de Pigeon, à savoir : chalaze du petit bout *senestrorsum*, chalaze du gros bout *dextrorsum*.

Groupe B. — Comprenant 69 œufs montrent les caractères suivants, exactement opposés à ceux que présentent, en commun, les œufs du groupe précédent et ceux de Pigeon, à savoir : pour les embryons, tête tournée vers l'observateur, l'axe de l'embryon faisant également avec l'axe longitudinal de l'œuf un angle de plus de 45°, ce que nous appelons *orientation inverse*, et, pour les chalazes, enroulement du type inverse, c'est-à-dire, chalaze du petit bout *dextrorsum* et chalaze du gros bout *senestrorsum*.

Groupe C. — Comprenant 59 œufs dont les embryons montrent une *orientation intermédiaire* à ceux des deux groupes précédents; tête dirigée soit vers la droite, soit vers la gauche, l'axe de l'embryon faisant avec

(¹) *Bull. Biol. France et Belgique*, supplément 31, 1948.

l'axe longitudinal de l'œuf un angle de moins de 45°. Les œufs de ce groupe montrent, indifféremment, le même mode d'enroulement des chalazes que les œufs de Pigeon, ou le mode d'enroulement inverse.

On voit que dans les œufs de Pigeon que nous avons examinés, les dispositions sont d'une uniformité absolue : Pour les 100 œufs, même mode d'enroulement des chalazes, et, pour les 50 œufs fécondés, orientation de l'embryon toujours conforme à la règle de von Baer.

Dans les œufs de Canard, les dispositions observées sont variables, mais elles témoignent bien de la correspondance existant entre le mode d'enroulement des chalazes et l'orientation de l'embryon par rapport à l'axe longitudinal de l'œuf. Il ressort en effet de la comparaison des dispositions observées dans les groupes A et B, que : *l'inversion de l'orientation de l'embryon s'accompagne d'un renversement du sens d'enroulement des chalazes.* Dans 98 % des œufs du groupe A, les dispositions sont en effet les mêmes que dans les œufs de Pigeon, alors que, dans 91,3 % des œufs du groupe B, elles sont exactement du type inverse. Dans les deux groupes, la même correspondance existe donc entre l'orientation de l'embryon et le sens d'enroulement des chalazes.

Conclusions. — Dans l'œuf du Pigeon et dans celui du Canard, *il existe une relation étroite entre l'orientation de l'embryon par rapport à l'axe longitudinal de l'œuf et le mode d'enroulement des chalazes.* Cette relation est telle que, dans la presque totalité des cas, le *mouvement qui provoque l'enroulement des chalazes est dirigé dans le sens queue-tête de l'embryon,* qui est bien celui que nous laissait prévoir les résultats de nos expériences d'orientation dirigée réalisées sur les œufs d'Amphibiens. Il est donc logique de penser que les mouvements de rotation, auxquels l'œuf des Oiseaux est soumis durant son trajet dans l'oviducte, et qui provoquent l'enroulement de ses chalazes, ont un effet déterminant sur l'orientation de l'embryon et que, par conséquent, celle-ci n'est pas déjà fixée dans l'ovocyte, comme on l'admet encore généralement.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La duplication des organes axiaux d'embryons d'Oiseau après la formation de la ligne primitive.* Note de M. **Hubert Lutz**, présentée par M. Maurice Caullery.

Les expériences de fissuration de blastodermes d'Oiseaux, non incubés ou incubés de quelques heures, ont permis de conclure à la totipotentialité des parties isolées de ce germe ([1]), ([2]). D'autre part, les expériences de

([1]) Et. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, **142**, 1948, p. 1282-1306.
([2]) H. Lutz, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, **38**, 1949, p. 144.

culture *in vitro*, pratiquées par Spratt ([3]), montrent qu'à un stade déjà évolué les principaux éléments constitutifs de l'embryon sont localisés dans la moitié postérieure du blastoderme. On pouvait donc se demander s'il n'était pas possible d'obtenir à partir de tels stades la régulation des organes axiaux.

Je me suis adressé à cet effet à des œufs de cane ou de poule à des stades de ligne primitive en voie de formation ou de régression. Dans ce dernier cas, le blastoderme peut être nettement caractérisé par le nombre de ses somites; ainsi il est possible d'opérer à des stades de 3 à 28 somites. Dans tous les cas, seule la ligne primitive est fissurée longitudinalement à l'aiguille de verre, jusqu'au niveau du nœud de Hensen; elle est donc scindée en une partie droite et une partie gauche. Afin d'éviter un recollement toujours possible, il est utile d'introduire dans la fissure un morceau de membrane coquillière. Les résultats sont vérifiés entre le 3e et le 15e jour du développement.

Cette intervention a comme conséquence des formations doubles postérieures variées. Dans tous les cas elles portent sur des organes axiaux; elles sont d'autant plus prononcées que l'opération est effectuée sur un stade plus jeune. On obtient ainsi des cas très variés de duplication postérieure.

Je citerai à titre d'exemple les cas suivants :

1° Si l'opération est effectuée à un stade de ligne primitive sans prolongement céphalique, on obtient un monstre double postérieur dont les principales caractéristiques sont : la duplication du système nerveux axial en arrière des ailes, de la chorde, du tube digestif (qui présente 3 à 4 cæcums), du cloaque, apparition de bourgeons de pattes internes (plus réduits que les bourgeons de pattes externes qui correspondent aux ébauches normales). L'expérimentation à ce stade est délicate : en effet, l'ouverture de l'œuf provoque des dessiccations superficielles toujours néfastes à la survie de l'embryon; d'autre part, la fissuration a souvent comme conséquence la formation d'énormes déchirures du blastoderme dues sans doute à des phénomènes de tension superficielle.

2° Le monstre double, obtenu à partir d'un stade de 6 somites, est caractérisé par une duplication qui débute juste en avant des pattes; à part cela, il ressemble au premier, sauf que les bourgeons des membres internes sont rudimentaires.

3° La même opération, effectuée au stade de 21 somites a pour effet une duplication postérieure qui débute juste en arrière des pattes; elle affecte en plus la région cloacale et l'intestin.

([3]) *J. exp. Zool.*, 89, 1942, p. 69-101.

4° Enfin, à un stade de 28 somites, seuls la région caudale, le cloaque et l'intestin sont dédoublés.

Dans certains cas, on a seulement observé la duplication du cloaque ou celle du tube digestif. Il est intéressant de noter que la duplication du tube digestif est toujours accompagnée de celle de l'allantoïde et du cloaque, même si la duplication axiale n'est pas apparente.

Ces résultats portent actuellement sur 57 cas. Tous ne sont peut-être pas aussi significatifs que ceux énumérés plus haut; ceci résulte essentiellement d'une soudure plus ou moins complète de la ligne primitive après l'opération; même en introduisant des fragments de membrane coquillière dans la fissure, on ne peut l'éviter entièrement; ces particules ne sont pas toujours de la même taille que la fissure elle-même et, dans ce cas, toute la région de la ligne primitive située en avant de la membrane coquillière a tendance à se ressouder, si bien que le résultat définitif correspond en réalité à un stade beaucoup plus évolué que celui auquel on s'est adressé lors de l'opération.

La fissuration de la ligne primitive a donc pour effet la formation de monstres doubles postérieurs variés. Elle met en relief le pouvoir de régulation axiale du blastoderme à ces stades; il va en diminuant au fur et à mesure de la régression de la ligne primitive pour ne plus toucher en fin de compte que la région cloacale. Il semble donc que, comme chez les Batraciens au stade gastrula, la régulation axiale ne soit plus possible, chez les Oiseaux, après le stade de ligne primitive, entièrement régressée; toutefois les résultats obtenus chez les Oiseaux sont beaucoup plus variés et plus étalés que chez les Batraciens.

Conclusion. — La fissuration de la ligne primitive d'Oiseaux, en voie de formation ou de régression, a pour effet le développement de monstres doubles postérieurs variés; ces résultats montrent qu'à un stade déjà avancé du développement primitif le pouvoir de régulation axiale subsiste, mais va en diminuant.

La séance est levée à 17 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1953 (*suite*).

Académie royale de Belgique. Bulletin de la classe des sciences, 5e série. T. XXXVII, 1951. *Une lettre inédite de Réaumur à Haller. Une lettre inédite d'Euler à Rameau. Documents manuscrits intéressant l'histoire des sciences au musée de Mariemont* (*Belgique*), par Jean Pelseneer. Bruxelles, Palais des Académies, 1951; 3 fasc. 25,5 cm.

Id. — T. XXXVIII, 1952 : *A propos de la première édition des* Principia *de Newton*, par Jean Pelseneer. Bruxelles, Palais des Académies, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Une lettre inédite de Cauchy, par Jean Pelseneer. Extrait des *Archives internationales d'histoire des sciences*, no 16, 1951; 1 fasc. 24,5 cm.

Une lettre inédite d'Ampère, par Jean Pelseneer, in *Revue d'histoire des sciences*. T. IV, 1951; 1 feuille 25 cm.

Une lettre inédite de Buffon à Guyton de Morveau à propos de phlogistique, par Jean Pelseneer. Extrait du Volume *Buffon*, édité par le Muséum national d'histoire naturelle et Les publications françaises; 1 fasc. 24 cm.

Petite contribution à la connaissance de Mariotte, par Jean Pelseneer, in *Isis*, 1951; 1 feuillet 26 cm.

Lettres inédites de Condorcet, par Jean Pelseneer, in *Osiris*. Vol. decimum, 1952. Bruges, De Tempel, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Bruxelles et les Sciences, par Jean Pelseneer. Extrait de *Les Belles heures de Bruxelles*. Bruxelles-Paris Elsevier, 1952; 1 fasc. 32 cm.

Note sur un historique inédit des Instituts internationaux de physique et de chimie Solvay, par Jean Pelseneer. Extrait du IIIe Congrès national des sciences. Bruxelles, 1950; 1 feuille 26,5 cm.

Évolution in action, based on the patten foundation lectures delivered at indiana university in 1951, by Julian Huxley. London, Chatto and Windus, 1953; 1 vol. 19 cm.

Sentiment esthétique et création scientifique, par Jean-Jacques Trillat, in *Annales scientifiques de l'Université de Besançon*, T. VI, 1951-1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Comité national français. *Commission du Bassin de la Seine*. Cahier no 14. *Nouveaux compléments à la climatologie de Paris*, par Vladimir Frolow. Paris, 1953; 1 fasc. 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Nicolas Saltykow**, Membre de l'Académie Serbe des Sciences, qui assiste à la séance.

PHYSIOLOGIE. — *Développement morphologique du rein et nocivité de l'urée chez le Rat.* Note (*) de MM. **Léon Binet** et **Pierre Dejours**.

L'urée est douée de propriétés physiologiques très particulières. Le taux de cette substance dans le sang varie dans des proportions qu'aucune autre substance ne connaît; de plus une hyperazotémie ne semble pas en soi nocive, alors que l'augmentation dans la même proportion des concentrations plasmatiques des ions et des substances organiques autres que l'urée s'accompagnent de troubles graves, souvent mortels. L'urée est aussi une substance également répartie dans les liquides intra et extra cellulaires; le tube urinifère ne semble pas jouer un rôle actif à l'égard de l'urée ([1]) et peut concentrer cette substance à des taux très supérieurs à ceux des autres corps ([2]). En dépit du fait que l'urée semble être traitée passivement dans l'organisme et ne subir aucune régulation, la nocivité de fortes doses d'urée apparaît certaine. L'expérience ici rapportée montre que sa nocivité dépend du développement morphologique du rein.

Quelques travaux récents ont montré que la mononéphrectomie permettait d'amplifier les réactions concernant le rein à l'égard de telle ou telle

---

(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) H. Smith, *The kidney*, 1951, Oxford University Press, p. 63-80.

([2]) J. L. Gamble, C. F. Mckhann, A. M. Butler et E. Tuthil, *Amer. J. Physiol.*, 109, p. 139.

substance ([3]). Cette technique est utilisée ici pour étudier une corrélation possible entre développement rénal et nocivité de l'urée (*voir* le tableau).

Au jour 0, 12 rats mâles (lot I) de poids moyen 175 g sont mononéphrectomisés à droite et reçoivent pour boisson une solution d'urée à 50 ‰. Ce même jour, 8 rats mâles (lot II) de poids moyen 176 g mononéphrectomisés depuis trois semaines, reçoivent cette même solution pour boisson. Jusque là les animaux des lots I et II étaient à un régime entièrement normal. Les rats des deux lots ne diffèrent donc que par un seul point; venant d'être mononéphrectomisés, les animaux du lot I ont un rein unique de poids normal (0,855 g) au moment de la surcharge en urée, alors que ceux du lot II ont une hypertrophie du rein restant (1,166 g).

Le poids des animaux, la quantité de nourriture, leur volume de boisson, la concentration totale de leurs urines, les concentrations urinaires de chlore et d'urée sont suivis de jour en jour. Les différences suivantes apparaissent entre les deux lots (figure et tableau I).

1° Les animaux du lot I, mononéphrectomisés au jour 0, ne mangent pratiquement plus, perdent du poids en moyenne 70 g en une dizaine de jours, ce qui représente près de la moitié du poids corporel initial; entre le 8e et le 14e jour, 9 rats sur 12 meurent.

Les rats du lot II mononéphrectomisés trois semaines avant le jour 0, dont le rein unique est hypertrophié continuent de s'alimenter, ne perdent pratiquement pas de poids, dépassent leur poids initial le 14e jour; un seul animal meurt.

2° Chaque rat du lot I boit environ 100 cm^3 par jour; la quantité journalière de boisson dépasse certains jours le poids corporel. Dans le lot II chaque animal boit en moyenne 40 cm^3 par jour (différence significative).

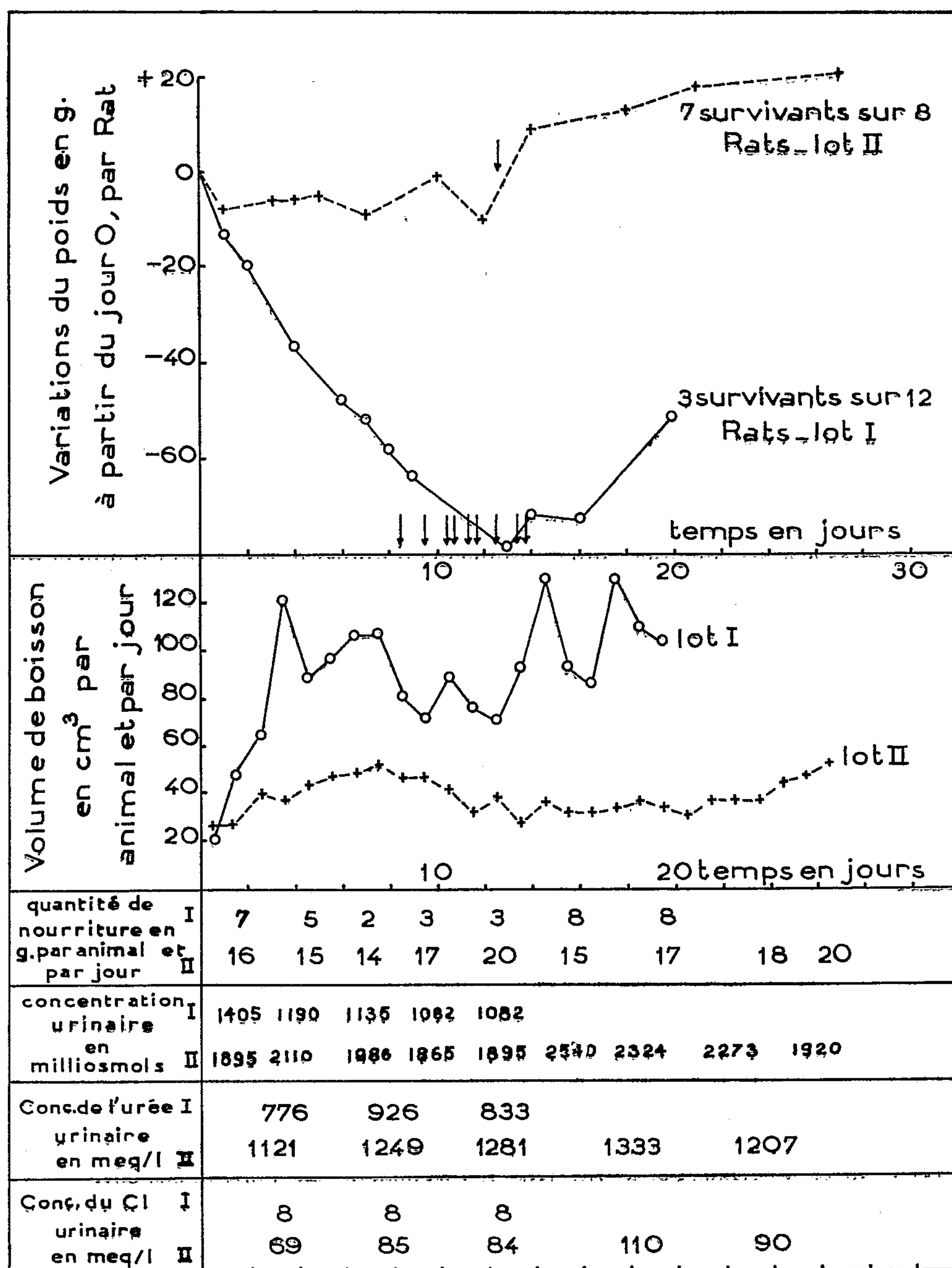
3° La concentration globale des urines dans le lot II est de l'ordre de 2 108 milliosmols et seulement de 1 200 milliosmols dans le lot I (différence significative).

4° Le chlore urinaire est très peu concentré dans le lot I, fait en rapport évidemment avec l'absence d'alimentation; les animaux du lot II éliminent par contre, le chlore à une concentration moyenne de 88 meq/l, valeur légèrement inférieure à la concentration urinaire du Cl chez les animaux entièrement normaux.

5° La concentration de l'urée urinaire du lot I est excessivement basse, en moyenne 845 meq/l, à peine plus élevée que leur boisson (833 meq/l); par contre, dans le lot II la concentration de l'urée urinaire est en moyenne de 1 258 meq/l (différence significative).

([3]) P. Dejours, *Adaptation pondérale et fonctionnelle du rein à la surcharge en cristalloïdes chez le Rat* (*Thèse méd.*, Paris, 1950).

Il ressort de ces résultats que les animaux porteurs d'un rein de poids normal ne peuvent supporter pour boisson une solution d'urée à 50 °/₀₀ et sont incapables de concentrer les substances urinaires, notamment l'urée;



Les flèches de la figure supérieure indiquent le décès des animaux. Au jour 0 les animaux ont en moyenne 170 g; ceux du lot I ont été mononéphrectomisés au jour 0, ceux du lot II, 22 jours auparavant, leurs reins sont donc hypertrophiés.

la majorité d'entre eux meurent. Par contre, les animaux préalablement mononéphrectomisés, dont le rein restant est hypertrophié, supportent cette boisson, ne perdent pratiquement pas de poids, concentrent leurs urines et notamment l'urée ([4]), ([5]).

En conclusion, l'hypertrophie rénale compensatrice, confère à l'animal des propriétés particulières à l'égard d'une surcharge en urée. Cette surcharge apparaît beaucoup moins nocive chez l'animal avec hypertrophie rénale compensatrice, ce fait démontrant le caractère fonctionnel de l'hypertrophie rénale après mononéphrectomie ([6]).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les fonctions « para-analytiques » à n dimensions.* Note (*) de M. **Maurice Fréchet.**

L'auteur avait donné dans deux Notes récentes ([1]) des exemples de fonctions « para-analytiques » à deux et à trois dimensions. Il présente ici la définition générale des fonctions para-analytiques à n dimensions et en indique deux exemples très simples.

Introduction. — Avant de donner la définition générale des fonctions para-analytiques à n dimensions, nous donnerons d'abord la définition d'une famille plus générale qui a son intérêt propre, celle des fonctions « paracomplexes » dérivables relativement à un système de nombres « paracomplexes ».

Fonctions dérivables relativement à.... — Soit S un système de nombres hypercomplexes à n dimensions

$$v = x_1 e_1 + x_2 e_2 + \ldots + x_n e_n,$$
$$V = X_1 e_1 + X_2 e_2 + \ldots + X_n e_n, \qquad \ldots,$$

soumis à une même règle de multiplication R définie par des relations de la forme

$$e_k . e_r = \sum_h u_{krh} e_h.$$

Une fonction $V = F(v)$ sera dite *dérivable* pour $v = v^0$, RELATIVEMENT AU SYSTÈME S (ou, si l'on préfère, relativement à la règle R) si :

([4]) L. Binet, P. Dejours et M. Marquis, *C. R. Soc. Biol. Fr.*, 145, 1951, p. 900-902.

([5]) L. Binet, P. Dejours et A. Lacaisse, *J. Physiologie*, 43, 1951, p. 365-381.

([6]) L. Binet et P. Dejours, *Corrélation entre le développement morphologique et le fonctionnement du rein chez le Rat* (IIIe *Congrès médical international d'Évian*, septembre 1951).

(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1585 et 236, 1953, p. 348.

1° $F(v) = \sum F_h(x_1, \ldots, x_n)e_h$ est définie au voisinage de v^0 et *différentiable* pour $v = v^0$, $\left[dF = \sum (dF_h)e_h\right]$.

2° il existe un nombre V' appartenant au système S et *indépendant de dv* tel qu'on ait, pour $v = v^0$,

(1) $$dF = V'.dv,$$

formule où la multiplication est effectuée *suivant la règle* R.

On pourrait indiquer, et nous le ferons ailleurs, des propriétés des fonctions telles que F, pour une règle R quelconque. (On serait amené à distinguer la dérivation que nous venons de définir, comme dérivation *à gauche*, de celle qu'on définirait à partir de la formule $dF = dv.V'$).

Nombres et fonctions paracomplexes. — Mais pour accroître l'analogie des fonctions dérivables relativement à R avec les fonctions analytiques classiques, nous nous bornerons dans ce qui suit au cas où la règle R vérifie les trois conditions suivantes (également satisfaites par les nombres complexes classiques $a + bi$) :

1° La règle de multiplication R est *associative*, $[(v.w).t = v.(w.t)]$;

2° R est *commutative*, $[v.w = w.v]$;

3° Le système S soumis à R possède une *unité principale* I, $[I.v = v.I = v]$.

Les nombres (tels que v, V) appartenant à un tel système S seront dits « *paracomplexes* », la fonction $V = F(v)$ sera *une fonction paracomplexe*.

Grâce aux conditions imposées à R, on prouve que si une fonction paracomplexe est dérivable pour $v = v^0$, relativement à R :

$$\text{on a} \quad dF = V'.dv = dv.V' \qquad \text{pour} \quad v = v^0$$

et que le nombre V' est *unique*. On l'appellera la dérivée

$$V' = F'(v^0)$$

de $F(v)$ pour $v = v^0$, relativement à R.

Fonctions paraanalytiques. — Si la fonction paracomplexe $F(v)$ est dérivable relativement à R, non seulement en un point v^0, mais en son voisinage, sa dérivée $F'(v)$ devient une fonction paracomplexe. Mais elle n'est pas nécessairement dérivable. Or c'est une des propriétés les plus importantes des fonctions analytiques classiques, que la dérivée d'une fonction analytique soit analytique.

Pour accroître l'analogie de certaines fonctions paracomplexes avec les fonctions analytiques ordinaires, nous distinguerons donc maintenant dans la famille des fonctions dérivables, une sous-famille particulière, de la façon suivante.

Nous dirons qu'une fonction paracomplexe $V = F(v)$ est *paraanalytique* pour $v = v^0$, *relativement à la règle* R si :

1° elle est définie et *indéfiniment* différentiable dans le voisinage de v^0 ;

2° elle est dérivable relativement à R dans le voisinage de v^0.

On peut alors prouver que *la dérivée* dans le voisinage de v^0, relativement à la règle R d'*une fonction paraanalytique* pour $v = v^0$, relativement à R, *est elle-même une fonction paraanalytique*, pour $v = v^0$, relativement à R.

Exemples simples de fonctions paraanalytiques à n dimensions. — I. *Polynomes paracomplexes.* — Nous appellerons polynome paracomplexe de degré $\leqq p$, toute fonction paracomplexe de la forme

$$\mathrm{P}(v) = c_0 . v^p + c_1 . v^{p-1} + \ldots + c_{p-1} . v + c_p,$$

où les $c_0, \ldots, c_p$ sont des constantes paracomplexes ainsi que la variable v. (C'est un cas particulier des polynomes *plus généraux* de la forme

$$\sum_n \mathrm{Q}_h(x_1, \ldots, x_n) e_h,$$

où les Q_h sont des polynomes de degré $\leqq p$.)

On démontre que *chaque polynome paracomplexe* est, quel que soit son degré, *paraanalytique* pour *toute* détermination de sa variable paracomplexe v et relativement à *tout* système de nombres *paracomplexes.*

II. Le second exemple est, au contraire, relatif à un système *particulier* S_0 de nombres paracomplexes, celui dont la règle R_0 de multiplication est définie par les relations

$$e_k . e_r = \begin{cases} e_k, & \text{si } k = r; \\ 0 \equiv 0e_1 + \ldots + 0e_n, & \text{si } k \neq r. \end{cases}$$

Alors une fonction para analytique pour $v = v^0$, relativement à R_0, est de la forme

$$\mathrm{F}(v) = \sum_h \mathrm{F}_h(x_h)\, e_h,$$

où $\mathrm{F}_h(x_h)$ est une fonction arbitraire indéfiniment dérivable, au voisinage de $v^0 = \Sigma x_h^0 e_h$, c'est-à- dire pour x_h voisin de x_h^0.

Avertissement. — Dans une Note prochaine, nous indiquerons un certain nombre de propriétés des fonctions analytiques classiques qui s'étendent aux fonctions « para analytiques » à n dimensions.

M. **Marcel Dehalu** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire intitulé : *Observations magnétiques à la frontière du Congo belge et de l'Ouganda entre les latitudes* 1° 10' *Nord et Sud et en plusieurs points de l'Ouganda et du Kenya*, paru dans les *Mémoires* de l'Institut Colonial Belge, Section des Sciences techniques.

M. **Selman A. Waksman** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux sur les Antibiotiques, et une Note intitulée : *Presentation of Dr Waksman's Work at Nobel Prize Ceremonies in Stockholm.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Henri Humbert** : *Études sur la Végétation naturelle de l'Ile de La Réunion*, par M. Pierre Rivals (Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris).

NOMINATIONS.

M. **André Mayer** est désigné pour faire une *Lecture* en la Séance publique solennelle des cinq Académies, le 26 octobre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. **Louis Néel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Jules Haag*.

Le **Président** et le **Secrétaire général** du **Premier Congrès international de l'Audiotechnique** adressent un compte rendu de ce Congrès qui a eu lieu à San Remo (Italie), du 21 au 28 septembre 1952.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs Nationaux du Congo Belge. Exploration du Parc National de l'Upemba. *Mission G. F. de Witte*, en collaboration avec *W. Adam*, *A. Janssens*, *L. Van Meel* et *R. Verheyen* (1946-1949). Fasc. 10 et 19.

2° Göteborgs Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälle. *Reports of the Swedish Deep-sea Expedition* 1947-1948, edited by Hans Pettersson. Vol. V. *Sediment Cores from the East Pacific*, by Gustav Arrhenius. Fasc. 1, Part. 1 et 2.

Il signale également un Ouvrage polycopié intitulé : *New Blast Furnace gas cleaning facilities at Donora*, par S. P. Kinney.

ALGÈBRE. — *Un critère de maximalité pour les anneaux commutatifs d'opérateurs linéaires*, Note de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous donnons un critère assez général de maximalité pour les anneaux commutatifs d'opérateurs linéaires; ce critère s'applique à tous les anneaux commutatifs d'opérateurs sur un espace vectoriel à moins de six dimensions sur le corps des nombres complexes.

Soit E un espace vectoriel à h dimensions sur un corps commutatif K

et R un anneau commutatif d'opérateurs linéaires sur E. Nous posons

$$R(E)=\bigcup_{A\in R} A(E), \qquad \overset{-1}{R}(o)=\bigcap_{A\in R}\overset{-1}{A}(o).$$

L'anneau R sera dit nilpotent si pour tout $A\in R$ il existe α tel que $A^\alpha=o$, et nilpotent maximal si de plus l'ensemble R' des commutants de R est l'anneau $r(R, I)$ engendré par R et l'opérateur I. Si $R=R_1+\ldots+R_s$ est une décomposition de R considéré comme système hypercomplexe sur K, nous dirons que E_i est un support de la composante R_i si $R_i(E)=R_i(E_i)\subset E_i$.

Théorème. — *Soit* R *un anneau commutatif d'opérateurs linéaires,* $R=R_1+\ldots+R_s$ *une décomposition de* R *considéré comme système hypercomplexe sur* K, $E_i(i=1, \ldots, s)$ *des supports de* $R_i(i=1, \ldots, s)$ *que l'on suppose vérifier les conditions :* 1° $E_i\cap \overset{-1}{R_i}(o)=E_i\cap F_i$, F_i *étant le plus petit sous-espace contenant tous les sous-espaces* E_j *tels que* $j\neq i$; 2° $\overset{-1}{R_i}(o)=F_i$. *Si chaque* R_i *considéré comme anneau sur* E_i *est maximal, il en est de même de* R.

On a $E_i=\bigcap_{j\neq i} F_j=\bigcap_{j\neq i}\overset{-1}{R_j}(o)$ ce qui montre que E_i est stable pour tout opérateur $A\in R'$. Dans le sous-espace E_i on peut donc écrire $A=\lambda_i I+A_i$ où $\lambda_i\in K$, $A_i\in R_i$. En se plaçant dans le sous-espace

$$\overset{-1}{R}(o)=\bigcap_i F_i=\bigcap_i E_i=E_i\cap\overset{-1}{R_i}(o)$$

on constate que tous les λ_i sont égaux. Comme d'autre part $A_i(E_j)=o$ si $i\neq j$ on en déduit $A=\lambda_1 I+A_1+\ldots+A_s$, ce qui démontre la maximalité de R.

Pour que le théorème soit applicable, il faut déjà connaître des anneaux commutatifs nilpotents maximaux; nous allons donner deux types de tels anneaux.

Premier type. — Anneaux commutatifs tels que E considéré comme groupe abélien ayant $r(R,I)$ comme anneau d'opérateurs soit monogène. En effet un opérateur A qui commute avec tous les opérateurs de R est un endomorphisme de E considéré comme groupe abélien à opérateurs, donc coïncide avec un opérateur de l'anneau $r(R,I)$.

Deuxième type. — Anneaux commutatifs nilpotents tels que $\overset{-1}{R}(o)$ soit un sous-espace à une dimension. La maximalité de tels anneaux se déduit par dualité de la maximalité des anneaux du premier type [si R^* est l'anneau des opérateurs transposés des opérateurs de R, on a en effet $\dim.\overset{-1}{R}(o)=\text{codim}.R^*(E^*)$, E^* étant l'espace des formes linéaires sur E].

Comme nous l'avons signalé au début, le théorème combiné avec les deux critères précédents permet de reconnaître la maximalité de tous les anneaux

d'opérateurs sur un espace vectoriel à moins de six dimensions sur le corps des nombres complexes. Il permet également de reconnaître la maximalité des anneaux étudiés par J. Schur [1] et M. F. Kravcuk [2].

ALGÈBRE. — *Quelques propriétés des sous-groupoïdes consistants d'un demi-groupe abélien* D. Note (*) de M. **Gabriel Thierrin**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Un complexe H d'un demi-groupe est dit consistant [1] si la relation $ab \in H$ entraîne $a \in H$, $b \in H$. Dans cette Note, nous donnons quelques propriétés des sous-groupoïdes consistants dans les demi-groupes abéliens, en particulier celles des sous-groupoïdes consistants engendrés par un seul élément.

1. Si elle n'est pas vide, l'*intersection* d'une famille quelconque de sous-groupoïdes consistants est un sous-groupoïde *consistant*. Si $\gamma(a)$ désigne *le sous-groupoïde consistant engendré par l'élément* $a \in D$, $\gamma(a)$ est l'ensemble des éléments $x \in D$ tels qu'il existe $y \in D$ vérifiant la relation $xy = a^n$, n entier positif quelconque. Un tel sous-groupoïde consistant engendré par un seul élément est dit *principal*. Si E est un sous-ensemble de D, le sous-groupoïde consistant $\gamma(E)$ engendré par E est l'ensemble des éléments $x \in D$ tels qu'il existe $y \in D$ vérifiant la relation $xy \in S_E$, S_E étant le sous-groupoïde engendré par E. On a la relation

$$\gamma(a) = \gamma(a^n).$$

Tout sous-groupoïde consistant engendré par un nombre *fini* d'éléments est *principal*, et l'on a

$$\gamma(a_1, a_2, \ldots, a_n) = \gamma(a_1 a_2 \ldots a_n).$$

Si S est un sous-groupoïde consistant de D, l'ensemble X des éléments x tels que $xS = S$, s'il n'est pas vide, est un sous-groupe consistant contenu dans S. Si $b = xa$, avec $a \in S$, $x \in X$, on a $\gamma(a) = \gamma(b)$. Si S_0 est un sous-groupoïde consistant de S, S_0 est aussi un sous-groupoïde consistant de D.

2. Soient A, B et X des sous-groupoïdes consistants de D. Le *produit* A.B de A et B est défini par

$$A.B = \gamma(AB).$$

Ce produit est commutatif, associatif et idempotent, et par conséquent les sous-groupoïdes consistants de D forment un demi-treillis. On a les relations

$$A \cup B \cup AB \subseteq A.B, \qquad \gamma(A \cup B) = A.B, \qquad \gamma(a).\gamma(b) = \gamma(ab).$$

---

(1) *J. Crelle*, **130**, 1905, p. 66-76.

(2) *Circ. Mat. Palermo*, **51**, 1927, p. 126-130.

(*) Séance du 4 mai 1953.

(1) P. Dubreil, *Mém. Acad. Sc.*, **63**, 1941, p. 1-52.

Le produit de A et B est dit *simple*, s'il est de la forme

$$A.B = A \cup B \cup AB.$$

Les égalités

$$A \cap X = B \cap X, \qquad A \cup X \cup AX = B \cup X \cup BX$$

entraînent $A = B$.

Si D ne possède pas d'élément neutre, les relations

$$X \subseteq AB \cup A \cup B, \qquad A \cap X = 0$$

entraînent $X \subseteq B$.

Si D possède un élément neutre e, les relations

$$X \subseteq AB, \qquad X \cap A = \gamma(e)$$

entraînent $X \subseteq B$.

Les sous-groupoïdes consistants de D forment alors un *treillis complet* T dont le plus petit élément est $\gamma(e)$ et le plus grand élément D. Si, de plus, le produit des sous-groupoïdes consistants de D est *simple*, T est *modulaire*.

3. Un sous-groupoïde consistant S de D est dit *irréductible*, si l'égalité

$$S = S_1.S_2$$

est impossible, avec $S_1 \subset S$; $S_2 \subset S$, S_1 et S_2 étant deux sous-groupoïdes consistants.

Un sous-groupoïde consistant et irréductible P, contenu dans le sous-groupoïde consistant A, est *primitif dans* A, s'il n'est contenu, au sens propre, dans aucun sous-groupoïde consistant et irréductible $Q \subset A$.

Si X est un sous-groupoïde principal et irréductible vérifiant

$$X \subseteq A \cup B \cup AB; \qquad X \nsubseteq A;$$

alors

$$X \subseteq B.$$

Considérons maintenant un *sous-groupoïde consistant* S_0 satisfaisant les conditions suivantes :

1° Tout sous-groupoïde consistant irréductible contenu dans S_0 est principal.

2° Le produit des sous-groupoïdes consistants contenus dans S_0 est simple.

3° Toute chaîne décroissante de sous-groupoïdes consistants de D, contenus dans S_0, est nécessairement finie.

S'il n'est pas irréductible, le sous-groupoïde consistant S_0 est d'une *manière unique le produit d'un nombre fini de sous-groupoïdes consistants principaux différents et primitifs dans* S_0.

4. Supposons maintenant que D soit un *demi-groupe gaussien*. Autrement dit, D est un semi-groupe abélien possédant un élément neutre e, dans lequel tout élément, différent d'une unité, possède une factorisation unique en éléments premiers.

Le produit des sous-groupoïdes consistants de D est *simple*. Si a et b sont deux éléments de D, différents des unités, la condition nécessaire et suffisante pour que $\gamma(a) = \gamma(b)$ est que tout facteur premier de l'un de ces éléments soit aussi facteur premier de l'autre élément.

Si A et M sont deux sous-groupoïdes consistants de D, et si $A \subsetneq M$, il existe un sous-groupoïde consistant B tel que l'on ait

$$A \cap B = \gamma(e), \qquad A.B = M.$$

Si S est un sous-groupoïde consistant irréductible de D et si $S \neq \gamma(e)$, il existe un élément premier p tel que $S = \gamma(p)$. Inversement, tout élément premier engendre un sous-groupoïde consistant irréductible différent de $\gamma(e)$.

Les sous-groupoïdes consistants d'un demi-groupe gaussien forment une algèbre de Boole.

ALGÈBRE. — *Matrices de Stirling*. Note de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition et propriétés des matrices de Stirling relatives à une suite donnée. Relations avec d'autres « matrices » spéciales. La théorie esquissée ici permet, suffisamment généralisée (¹) une approche algébrique systématique des méthodes de relaxation, des fonctions spéciales de l'analyse, des fonctions symétriques, des questions d'analyse combinatoire et du calcul des probabilités, etc.

I. Soit A un anneau d'intégrité, à élément unité 1, N l'ensemble des entiers positifs ou nuls. On désignera par $\mathfrak{S}(A)$ l'ensemble A^N des suites à valeurs dans A muni de la structure d'anneau commutatif définie par

— l'addition : quel que soit $n \in N$:

$$(u+v)(n) = u(n) + v(n);$$

— la multiplication de Cauchy (convolution) :

$$uv(n) = \sum_{i+j=n} u(i)v(j).$$

Si $u_i \in \mathfrak{S}(A)$ est défini par $u_i(n) = u(n)$ si $n = i$ et 0 dans le cas contraire et si f est la suite telle que $f(n) = 1$ quel que soit $n \in N$, alors f_0 est élément neutre de $\mathfrak{S}(A)$.

On désignera par X_u le *support* de u, c'est-à-dire l'ensemble des $n \in N$ tels que $u(n) \neq 0$. On désignera par $\mathfrak{P}(A)$ le sous anneau de $\mathfrak{S}(A)$ constitué par les éléments de $\mathfrak{S}(A)$ dont le support est fini.

(¹) Un premier exposé à ce sujet a été donné au Birkbeck College de Londres en mars 1952. Des applications à la théorie des groupes, à la théorie des probabilités, à la théorie des fonctions de Schur ont fait l'objet d'exposés à divers séminaires et à la Société mathématique de France en 1952-1953.

2. Soit $\alpha \in A^{N\times N}$. On désignera par R_α le support de α, c'est-à-dire la relation binaire constituée par les $(i, j) \in N \times N$ tels que $\alpha(i, j) \neq 0$.

Si Ω est l'ordre naturel sur N on désignera par $\mathfrak{U}_\Omega$ l'ensemble des α tels que $R_\alpha \subset \Omega$ muni de la structure d'anneau définie par

— l'addition :

$$(\alpha_1 + \alpha_2)(i, j) = \alpha_1(i, j) + \alpha_2(i, j);$$

— la multiplication :

$$\alpha_2\alpha_1(i, j) = \sum_{n \in N} \alpha_2(n, j)\alpha_1(i, n).$$

Si, λ étant un élément de A, on pose $\delta_\lambda(i, j) = 0$ ou λ^i suivant que $i \neq j$, ou que $i = j$, δ_1 est élément neutre de $\mathfrak{U}_\Omega$. Il existe un inverse (unique) de $\alpha \in \mathfrak{U}_\Omega$ à gauche si, et seulement si, quel que soit n, $\alpha(n, n)$ est invertible dans A. Cet inverse est aussi élément neutre à droite. On le désigne par $\overset{-1}{\alpha}$. Il résulte facilement de cette propriété le

Lemme. — *Soient* $\left(\underset{i}{a}\right)_{i\in N}$, $\left(\underset{i}{b}\right)_{i\in N}$ *deux suites d'éléments de* $\mathfrak{S}(A)$ *telles que quels que soient* n, $s \in N$, $\underset{n}{a}\,\underset{n+s}{b}(s) = f_0(s)$.

Alors si

$$\alpha(i, j) = \begin{cases} \underset{i}{a}(i-j) & \textit{pour } i \geqq j, \\ 0 & \textit{pour } i < j; \end{cases}$$

on a

$$\overset{-1}{\alpha}(k, l) = \begin{cases} \underset{l}{b}(k-l) & (k \geqq l), \\ 0 & (k < l). \end{cases}$$

Soient u, $v \in \mathfrak{T}(A)$. Si l'on pose $h_u(i) =$ fonction $\aleph$ de Wronski de $u(0)$, $u(1)$, ... pour le degré i et si $X_u \cap X_v = \emptyset$ on a $h_{u+v} = h_u h_v$ ([2]). Soit maintenant $u \in \mathfrak{S}(A)$. Posons $\underset{n}{u} = u_0 + \ldots + u_n$. Alors $\underset{n}{u} \in \mathfrak{T}(A) h_{\underset{n}{u}}$ a donc un sens.

Définition. — *La matrice* σ_u *définie par* $\sigma_u(i, j) = h_{\underset{j}{u}}(i-j)$ *est appelée matrice de Stirling associée à la suite* u.

Théorème. — $\sigma_u \in \mathfrak{U}_\Omega$ *a un inverse* (unique) *défini par* $\overset{-1}{\sigma}_u(i, j) = \overset{-1}{h}_{\underset{i}{u}}(i-j)$.

Si l'on pose

$$\tau_\lambda(i, j) = \begin{cases} \binom{i}{j}\lambda^{i-j} & (i \geqq j), \\ 0 & (i < j), \end{cases} \qquad \partial(i, j) = \begin{cases} 0 & (i \neq j+1), \\ i & (i = j+1), \end{cases}$$

on montre que $\sigma_{\lambda u} = \delta_\lambda \sigma_u \overset{-1}{\delta}_\lambda$ et que $\sigma_{\lambda f} = \tau_\lambda (\lambda \neq 0)$.

Pour que σ_u soit une matrice d'Appell (c'est-à-dire une « matrice » $\alpha \in \mathfrak{U}_\Omega$ telle que $\alpha\partial = \partial\alpha$ ou, ce qui est équivalent $\alpha\tau = \tau\alpha$) il faut et il suffit qu'il existe λ tel que $u = \lambda f$.

([2]) Alors $\overset{-1}{h}_{-u}$ correspond aux fonctions symétriques élémentaires de u.

Si l'on pose $\sigma = \sigma_{f^{\prime}-f}$ alors les éléments de σ sont constitués précisement par les nombres de Stirling de deuxième espèce alors que ceux de σ sont constitués par les nombres de Stirling de première espèce ([3]).

On montre que l'on a

$$\sigma(\tau - \delta) = \partial\sigma, \qquad \partial + \delta = \sigma\tau\overset{-1}{\sigma}, \qquad \varepsilon_\Sigma^{-1}\overset{-1}{\sigma}\varepsilon_\Sigma = \overset{-1}{\tau}\overset{-1}{\sigma}, \qquad \varepsilon_\Sigma^{-1}\sigma\varepsilon_\Sigma = \sigma\tau \text{ (}^4\text{)}.$$

Pour que α soit une matrice d'Appell, il faut et il suffit que $\overset{-1}{\sigma}\alpha\sigma$ en soit une, il faut et il suffit que $\sigma\alpha\overset{-1}{\sigma}$ en soit une.

Cela montre en particulier que la matrice de Boole $\xi = \overset{-1}{\mu}\overset{-1}{\sigma}$ est telle que $\sigma\xi$ est une matrice d'Appell puisque la matrice d'Euler $\overset{-1}{\mu}$ est elle-même une matrice d'Appell ($\mu = (\tau + \delta)/2$).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Résolution d'un système infini d'équations linéaires.* Note de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On généralise la solution de M. de la Vallée-Poussin d'un système infini d'équations linéaires ([1]).

Le système [1] $\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^n = C_n$, *avec* $\overline{\lim}_{n \succ \infty} |C_n|^{1/n} < \infty$ *et* $m_{\nu+1}/m_\nu \geqq (1 + \nu^{-1})^\tau$ *avec* $\tau > 2$, *a une solution* $a_\nu = o\,(e^{-k\nu})$, *avec* $0 < k < \pi \operatorname{cotg}(\pi/\tau)$.

Le système $\sum_{\nu=1}^{m} a_\nu m_\nu^n = C_n (n = 0, 1, \ldots, m-1)$, a une solution unique $a_\nu^{(m)}$ $(\nu = 1, 2 \ldots, m)$ que l'on exprime facilement au moyen d'une intégrale curviligne

$$a_\nu^{(m)} = [\, m_\nu \Phi_m'(m_\nu)]^{-1} \frac{1}{2\pi i} \int_C \psi_m(z)\Phi_m(z)\left(\frac{z}{m_\nu} - 1\right)^{-1} dz,$$

le long de la circonférence $|z| = r > \overline{\lim}_{n \succ \infty} |C_n|^{1/n}$, avec

$$\psi_m(z) = \sum_{n=0}^{m} \frac{C_n}{z^{n+1}} \qquad \text{et} \qquad \Phi_m(z) = \prod_{\nu=1}^{m}\left(1 - \frac{z}{m_\nu}\right).$$

Pour $m \to \infty$;

$$\psi_m(z) \to \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{z^{n+1}} = \psi(z),$$

$$\Phi_m(z) \to \prod_{\nu=1}^{\infty}\left(\frac{z}{m_\nu} - 1\right) = \Phi(z); \qquad m_\nu \Phi_m'(m_\nu)\left(\frac{z}{m_\nu} - 1\right) \to m_\nu \Phi'(m_\nu)\left(\frac{z}{m_\nu} - 1\right);$$

([3]) *Cf.* Ch. Jordan, *Calculus of finite differences*, p. 144 et 170.

([4]) Σ est la relation de consécutivité naturelle, $\varepsilon_\Sigma(i, j) = 0$ ou 1 suivant que $i \neq j + 1$ ou non.

([1]) La Vallée-Poussin, *The Rice Inst.*, Pamphlet XII, 1925, p. 165-170.

il s'agit toujours de convergence uniforme le long de C quand C ne contient aucun m_ν; il existe donc

$$a_\nu = \lim_{m \to \infty} a_\nu^{(m)} = [m_\nu \Phi'(m_\nu)]^{-1} \frac{1}{2\pi i} \int_C \psi(z)\Phi(z)\left(\frac{z}{m_\nu} - 1\right)^{-1} dz.$$

C'est une solution du système donné (1) quand les $a_\nu^{(m)}$ ou bien a_ν admettent les majorantes M_ν, c'est-à-dire $a_\nu^{(m)} \leqq M_\nu (m, \nu = 1, 2 \ldots)$ telle que $\sum_{\nu=1}^{\infty} M_\nu m_\nu^n < \infty$ $(n = 0, 1, 2, \ldots)$.

2. Il suffira de limiter inférieurement,

$$m_\nu \Phi'(m_\nu) = (-1)^\nu \prod_{i=1}^{\nu-1}\left(\frac{m_i}{m_\nu} - 1\right) \prod_{\nu+1}^{\infty}\left(1 - \frac{m_i}{m_\nu}\right).$$

En effet, posons $m_\nu = p_\nu \nu^\tau$, on a

$$\frac{m_\nu^{\nu-1}}{\prod_{i=1}^{\nu-1} m_i} = \frac{m_\nu^\nu}{\prod_{i=1}^{\nu} m_i} = \frac{\left[\frac{\nu^\nu}{\nu!}\right]^\tau p_\nu^\nu}{\prod_{i=1}^{\nu} p_i};$$

d'autre part, $p_{\nu+1} \geqq p_\nu (\nu = 1, 2, \ldots)$, et il résulte

$$\log \prod_{i=1}^{\nu-1}\left(1 - \frac{m_i}{m_\nu}\right) = \sum_{i=1}^{\nu-1} \log\left(1 - \frac{m_i}{m_\nu}\right) = -\sum_{i=1}^{\nu-1}\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\left(\frac{m_i}{m_\nu}\right)^j$$

$$= -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1} m_\nu^{-j} \sum_{i=1}^{\nu-1} m_i^j = -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1} \nu^{-\tau j} \sum_{i=1}^{\nu-1}\left(\frac{p_i}{p_\nu}\right)^j i^{\tau j}$$

$$\geqq -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\nu^{-\tau j}\sum_{i=1}^{\nu-1} i^{\tau j} \geqq -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\nu^{-\tau j}\int_0^\nu \xi^{\tau j}\, d\xi = -\nu\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}(\tau j + 1)^{-1}.$$

D'une manière analogue,

$$\log \prod_{\nu+1}^{\infty}\left(1 - \frac{m_\nu}{m_i}\right) = -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1} m_\nu^{j} \sum_{\nu+1}^{\infty} m_i^{-j} = -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\nu^{\tau j}\sum_{i=\nu+1}^{\infty}\left(\frac{p_\nu}{p_i}\right)^{-j} i^{-\tau j}$$

$$\geqq -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\nu^{\tau j}\sum_{i=\nu+1}^{\infty} i^{-\tau j} \geqq -\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}\nu^{\tau j}\int_\nu^\infty \xi^{-\tau j}\, d\xi = -\nu\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}(\tau j - 1)^{-1}.$$

Mais,

$$\sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}(\tau j + 1)^{-1} + \sum_{j=1}^{\infty} j^{-1}(\tau j - 1)^{-1} = 2\tau\sum_{j=1}^{\infty}(\tau^2 j^2 - 1)^{-1}$$

$$= 2\tau^{-1}\sum_{j=1}^{\infty}(j^2 - \tau^{-2})^{-1} = \tau - \pi \operatorname{cotg}\left(\frac{\pi}{\tau}\right).$$

On a donc, en résumé,

$$|a_\nu| < M(2\pi\nu)^{-\frac{\tau}{2}}\left(\frac{p_1}{p_\nu}\right)\exp\left\{-\nu\pi\cot g\left(\frac{\pi}{\tau}\right)\right\} < A p_\nu^{-1} e^{-k\nu} \qquad \text{pour} \quad 0 < k < \pi \cot g\left(\frac{\pi}{\tau}\right),$$

M étant une constante englobant le maximum de $(|\Phi(z)\psi(z)|)/|(z/m_\nu - 1|)$ pour tout $\nu = 1, 2, \ldots, y\, z \in C$ et A une autre constante, $A > M$.

Les applications aux séries $\sum_{\nu=1}^{\infty}\varphi(m_\nu z)$ avec $|\varphi^{(n)}(z)| < C$. (C est une constante) se font sans difficulté parallèlement aux mémoires de MM. de la Vallée-Poussin et Trjitzinsky [2].

En particulier, pour $m_\nu = \nu^\tau$ et $a_\nu = o(e^{-k\nu})$ avec $k > 0$, on a (C est une constante convenablement choisie)

$$C^{-1}\sum_{\nu=1}^{\infty}|a_\nu|m_\nu^n \leqq \sum_{\nu=1}^{\infty}e^{-k\nu}\nu^{\tau n} < \sum_{\nu=1}^{E-1}e^{-k\nu}\nu^{\tau n} + e^{-\tau n}\left(\frac{\tau n}{k}\right)^{\tau n} + \sum_{E+1}^{\infty}e^{-k\nu}\nu^{\tau n}$$
$$< \int_0^E e^{-k\xi}\xi^{\tau n}\,d\xi + k^{-\tau n}\Gamma(\tau n + 1) + \int_E^{\infty} e^{-k\xi}\xi^{\tau n}\,d\xi < 3k^{-\tau n-1}\Gamma(\tau n + 1);$$

c'est-à-dire, $\sum_{\nu=1}^{\infty}|a_\nu|m_\nu^n = O[k^{-\tau n}\Gamma(\tau n + 1)]$, E est la partie entière du point $\tau n/k$.

Le développement asymptotique

$$\psi_1(z) \equiv \sum_{\nu=1}\frac{a_\nu}{z - m_\nu} \sim \sum_{n=0}^{\infty}\frac{C_n}{z^{n+1}}$$

vérifie donc la condition de Watson-Nevanlinna [3] pour $\tau < 2$, et comme $\psi(z) \sim \sum_{n=0}^{\infty} C^n/z^{n+1}$ la vérifie aussi, parce que $\psi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C^n/z^{n+1}$ pour $|z| > \overline{\lim}|C_n|^{\frac{1}{n}}$, il en résulterait $\psi(z) \equiv \psi_1(z)$.

Le système (1), *avec* $\overline{\lim}|C_n|^{\frac{1}{n}} < \infty$, *n'a donc aucune solution* $a_\nu = o(e^{-k\nu})$ *avec* $k > 0$ *si* $\tau < 2$.

THÉORIE DES ESPACES ABSTRAITS. — *Sur une classe d'espaces abstraits.*

Note (*) de M. **Pavle Papić**, présentée par M. Maurice Fréchet.

L'auteur étudie une famille d'espaces abstraits [1] admettant une famille ramifiée de voisinages (c'est-à-dire ne contenant pas de voisinages chevauchants).

---

[2] W. J. Trjitzinski, *Amer. Math. J.*, 51, 1929, p. 190-191.
[3] G. H. Hardy, *Divergent series*, Oxford, 1949, p. 191-194.

(*) Séance du 27 avril 1953.
[1] Pour la terminologie voir M. Fréchet, *Espaces abstraits*, Paris, 1928.

On considère les espaces abstraits R définis comme suit :

a. Il existe une base ramifiée O de voisinages de l'espace, c'est-à-dire telle que, pour chaque couple O', O'' de ses éléments, on a soit $O' \supseteq O''$, soit $O'' \supseteq O'$, soit $O' \cap O'' = 0$ (vide).

b. Chaque élément de la famille O est un voisinage de chacun de ses points.

c. L'espace R vérifie l'axiome de séparation T_1 de M. Fréchet.

Ce sont des espaces considérés, à notre connaissance, la première fois par M. G. Kurepa sous le nom d'*espaces admettant une base ramifiée de voisinages* (2). Tel est par exemple l'espace à zéro dimension de Baire.

1. Tout espace R est totalement discontinu.

2. Tout espace R est complètement normal.

3. $\{M\}$ étant une sous-famille monotone (c'est-à-dire ordonnée par rapport à la relation $\supseteq$) d'éléments de O, l'ensemble réunion de tous les éléments de $\{M\}$ est ouvert et fermé.

4. Si l'intersection π de tous les éléments de $\{M\}$ n'est pas uniponctuelle, π est ouvert et fermé.

5. L'ensemble $O_\sigma \supseteq O$ dont les éléments sont les réunions de toutes les sous-familles monotones de O, est aussi une base ramifiée de voisinages de R.

6. Tout ensemble ouvert $G \subseteq R$ ayant plus d'un point, peut être décomposé en réunion d'au moins deux ensembles disjoints non vides éléments de O_σ.

A l'aide de l'induction transfinie, on démontre alors :

7. Tout espace R admet une base $\mathcal{D}(O) \subseteq O_\sigma$ de voisinages qui est un tableau ramifié, (3) c'est-à-dire que $\mathcal{D}(O)$ vérifie de plus la condition.

d. Quel que soit le point $a \in R$ et le voisinage $\mathcal{V}(a) \in \mathcal{D}(O)$ du point a, l'ensemble de tous les voisinages de a appartenant à $\mathcal{D}(O)$ et contenant $\mathcal{V}(a)$, est bien ordonné par rapport à $\supseteq$.

Ainsi à chaque $\mathcal{V} \in \mathcal{D}(O)$ on peut attribuer un certain rang bien déterminé, à savoir le type d'ordre de la famille totalement ordonnée des $\mathcal{J} \varepsilon \mathcal{D}(O)$ vérifiant $\mathcal{J} \supseteq \mathcal{V}$.

8. Tout espace R séparable est distanciable.

9. Tout espace R compact est séparable.

Soit $\gamma\mathcal{D}(O) = \gamma$ le rang (3) de l'ensemble $\mathcal{D}(O)$, c'est-à-dire γ est le plus petit ordinal, tel que $\mathcal{D}(O)$ ne contient aucun voisinage du rang γ.

10. Pour qu'un espace R soit distanciable il faut et il suffit qu'il existe au moins une base $\mathcal{D}(O)$ telle que $\gamma\mathcal{D}(O) \leqq \omega_0$.

Soient les tableaux ramifiés $\mathcal{D}_\alpha(O)$, $\mathcal{D}_\beta(O)$ deux bases de voisinages d'un même espace R. Convenons de dire que $\mathcal{D}_\alpha(O) \leqq \mathcal{D}_\beta(O)$ si et seulement si $\gamma\mathcal{D}_\alpha(O) \leqq \gamma\mathcal{D}_\beta(O)$.

11. Dans l'ensemble $\{\mathcal{D}(O)\}$ de tous les tableaux ramifiés qui sont bases de

(2) *Publ. Math. Univ. Belgrade*, 5, 1936, p. 124-132.

(3) G. Kurepa, *Ensembles ordonnés et ramifiés, Thèse*, Paris, 1935, p. 1-138.

voisinages d'un même espace R, il existe au moins un élément $\mathcal{O}_\alpha(O)$ tel que $\mathcal{O}_\alpha(O) \leqq \mathcal{O}(O)$, quel que soit $\mathcal{O}(O) \in \{\mathcal{O}(O)\}$. Le rang $\gamma\,\mathcal{O}_\alpha(O)$ de l'ensemble $\mathcal{O}_\alpha(O)$ est alors un nombre ordinal initial; si R est isolé on a $\gamma\,\mathcal{O}_\alpha(O) = 1$.

12. Tout espace R admettant une base $\mathcal{O}(O)$ de voisinages telle que $\gamma\,\mathcal{O}(O) < \omega_1$ est distanciable.

On déduit d'un théorème de M. R Doss (4), en tenant compte de 7 et 12 le théorème :

13. *Tout espace de Kurepa-Fréchet* (5) *qui n'est pas distanciable admet une base* $\mathcal{O}(O)$ *de voisinages qui est un tableau ramifié avec* $\gamma\,\mathcal{O}(O) \geqq \omega_1$.

TOPOLOGIE. — *Sur les courbes dont l'homéomorphie avec une circonférence se prolonge à* R^3. Note de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Est appelée homéomorphe une déformation continue de R^3 au cours de laquelle deux points distincts restent distincts. Soient C et C′ deux courbes ayant chacune avec une circonférence une homéomorphie qui se prolonge à tout l'espace. L'homotopie entre C et C′ dans un domaine ouvert D, entraîne l'existence d'une déformation homéomorphe de C en C′ laissant invariants les points extérieurs à D.

Définition 1. — Soient E et E′ deux ensembles homéomorphes et dont l'homéomorphie se prolonge à tout l'espace R^3. On dit alors que E et E′ sont *absolument homéomorphes*, en abrégé *a.h.*

Théorème. — *Soient* C *et* C′ *deux courbes de* R^3 *homotopes dans un domaine ouvert* D *et a.h. chacune à une circonférence. Il existe alors une déformation homéomorphe* ∂ *transformant* C *en* C′ *et laissant invariants les points de* $R^3 - D$.

Corollaire. — *Si de plus* C *est homotope à zéro dans* $R^3 - C'$ *alors il existe même une telle déformation* ∂ *au cours de laquelle les points de* C, *restent invariants.*

Les lemmes suivants conduisent à la démonstration du théorème :

Définition 2. — On appelle calotte ouverte ou fermée une surface homéomorphe à un disque ouvert ou fermé.

A. Soit P un domaine polyédral fermé quelconque. Soit σ un sous-ensemble connexe fermé d'une calotte σ_0 tel que $\sigma \subset P$ et $\dot{\sigma} \subset P^*$. Supposons qu'il existe un continu $K \subset \sigma \cap P^*$ et soit ε un nombre positif arbitrairement donné.

Il existe alors deux calottes polyédrales Σ_1 *et* Σ_2 *fermées disjointes et ayant les propriétés suivantes :*

1° $\dot{\Sigma}_1 \cup \dot{\Sigma}_2 \subset \mathring{P}$, $\dot{\Sigma}_1 \cup \dot{\Sigma}_2 \subset P^*$.

2° *Les points de* $\Sigma_1 \cup \Sigma_2$ *sont à une distance inférieure à* ε *de* $\sigma \cup P^*$.

3° $\dot{\Sigma}_1$ *et* $\dot{\Sigma}_2$ *sont homotopes à* K *sur* P^* *et à une distance de* K *inférieure à* ε.

[La propriété tient surtout à ce qu'il existe un polyèdre P homéomorphe à

(4) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 14.

(5) A. Appert-Ky-Fan, *Espaces Topologiques Intermédiaires*, Paris, 1951, p. 140.

une boule et tel que la distance à σ_0 d'un point de P et la distance à P d'un point de σ_0 sont inférieures à ε. Cette proposition généralise en partie le III de notre précédente Note [1].]

B. Les conditions de A étant réalisées, supposons de plus ε assez petit pour que soit univoquement définie la surface ouverte $S \subset P^*$ aux propriétés suivantes:

1° Les points de S sont distants de σ de moins de ε.

2° $\dot{S} = \dot{\Sigma}_1 \cup \dot{\Sigma}_2$.

Supposons aussi que K est non homotope à zéro sur P^*. *Alors la surface polyédrale* $Q^* = (P^* - S) \cup \Sigma_1 \cup \Sigma_2$ *possède un genre inférieur à celui de* P^*. (En effet il existe un continu homotope à zéro dans Q^* et non homotope à zéro dans P^*.)

C. soit C une courbe *a. h.* à une circonférence C'. *Alors* C *est frontière de la limite de polyèdres a. h. à des boules emboîtées et contenant* C.

(Soit Γ une surface *a.h.* à un cercle avec $\dot{\Gamma} = C$. A l'aide de B, on montre qu'il existe un recouvrement polyédral K_ε de Γ tel que tout point de P ait une distance inférieure à ε de Γ, K_ε étant homéomorphe à une boule.)

D. Soit Γ' un carré fermé situé dans le plan $\mathfrak{P}'$. Soient P'_m avec $m \in I$ et $I = \{1, 2, \ldots, n, \ldots\}$ des parallélépipèdes solides droits tels que $\mathring{P}'_m \supset P'_{m+1} \supset \Gamma'$ et que $\lim P'_m = \Gamma'$. Soit L'_m un réseau, réunion de contours rectangulaires en quantité finie, aux côtés parallèles à ceux de Γ', et dont les diamètres tendent vers zéro avec $1/m$, Γ étant a. h. à Γ'. *Il existe des réseaux* L_m *réunions de segments en quantité finie et tels que* $\bigcup_{m \in I} L_m$ *soit homéomorphe à* $\bigcup_{m \in I} L'_m$.

E. *Il existe une homéomorphie absolue faisant correspondre à chaque* P'_m *un polyèdre* P_m *et à chaque* L'_m *un* L_m.

E se déduit de D. à l'aide des propositions E_1, E_2 et E_3 suivantes :

E_1. Si P_1 et P_2 sont deux domaines polyédraux fermés homéomorphes à des boules P'_1 et P'_2 et si $P_2 \subset \mathring{P}_1$ et $P'_2 \subset \mathring{P}'_1$ alors $P^*_1 \cup P^*_2$ est a. h. à $P'^*_1 \cup P'^*_2$ [2].

Définition 3. — Soit Σ une surface telle que pour tout point $p \in \mathring{\Sigma}$, il existe une surface $\sigma \subset \mathring{\Sigma}$ a. h. à un disque ouvert et pour laquelle $p \in \sigma$ et $\sigma \cap \overline{\Sigma - \sigma} = \emptyset$. On dit alors que Σ est une *surface régulière*.

E_2. Soit Σ une surface régulière soumise à une déformation continue $\mathring{\delta}$ au cours de laquelle deux points distincts de Σ restent distincts, conservant globalement Σ, et n'affectant que $\Sigma_0 \subset \Sigma$. Le voisinage $v \supset \Sigma_0$ étant quelconque, il existe une déformation homéomorphe Δ qui laisse invariants les points $R^3 - v$ et dont la restriction à Σ est σ.

E_3. Σ étant une sphère, si deux arcs σ_1 et σ_2 sont homotopes dans un voisi-

---

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1230. *Rectifier* toutefois au III et dans A.« *distance de* σ » en « *distance de* $\sigma \cup \mathcal{C}^* - (\mathcal{B}_1 \cup \mathcal{B}_2)$ ».

(2) J. W. ALEXANDER, *Proc. Nat. Sc. U. S. A.*, 10, 1924, p. 6-8.

nage $D \subset \Sigma$, alors il existe une déformation homéomorphe δ de D, transformant σ_1 en σ_2. σ existe également si $\dot{\sigma}_1 = \dot{\sigma}_2$ et si D est tel que

$$\overset{\circ}{\sigma}_1 \cup \overset{\circ}{\sigma}_2 \subset D \subset \Sigma$$

En vertu de E. les courbes C et C′ de l'énoncé peuvent être transformées en polygones à l'aide d'une déformation homéomorphe. Dès lors le corollaire se démontre à partir du lemme F. suivant :

F. Chacune des courbes C et C′ étant a. h. à une circonférence :

1° Si C est homotope à zéro dans $R^3 - C'$ alors C′ est homotope à zéro dans $R^3 - C$.

2° Si C est homotope à zéro dans un domaine ouvert D il existe une calotte ouverte Γ, a. h. à un cercle telle que $\dot{\Gamma} = C$ et $\bar{\Gamma} \subset D$.

Le théorème s'en suit à l'aide du lemme G.

G. Soient P_1 et P_2 deux polygones disjoints homotopes dans D et a. h. chacun à une circonférence. Il existe alors un polygone $P \subset D$, a. h. à une circonférence et homotope à zéro dans $R^3 - (P_1 \cup P_2)$.

Nous donnerons ultérieurement des applications du théorème qui fait l'objet de cette Note.

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Points critiques d'une fonctionnelle.*
Note de M. **René Deheuvels**, présentée par M. Jean Leray.

Les théories existantes des points critiques d'une fonctionnelle φ, utilisent des notions étrangères à la Topologie algébrique [1]. La définition ci-dessous conserve la notion d'indice. Le théorème suivant la justifie : sous la seule hypothèse que les ensembles $\varphi \leqq p$, $p \in R$, soient compacts, à toute valeur critique de φ, de degré n, correspond au moins un point critique, d'indice $\leqq n$.

1. X est un espace topologique séparé sur lequel est définie une fonction numérique φ. Nous utilisons sur X la cohomologie singulière [2]. $[\varphi \leqq p]$ est la partie de X où φ est $\leqq p$.

Y étant une partie ouverte de X, $(\varphi < p)_Y$ désigne le complexe engendré par les simplexes singuliers de Y, sur lesquels la borne supérieure de φ est $< p$.

Une valeur critique de φ, de degré n, sera dans ce qui suit, un nombre réel p, tel que la limite (directe) ${}^nL^p$, de l'anneau de cohomologie relative de $(\varphi < p + e)_X \bmod (\varphi < p)_X$ ne soit pas nulle lorsque $e > 0$, tend vers zéro.

${}^nL^p$ est l'anneau critique local, de degré n, pour la valeur p, de l'anneau différentiel A des cochaînes singulières de X, filtré par φ [2].

(1) *a.* M. Morse, *The Calculus of Variations in the large*, p. 142 et 196.

b. Dans son mémoire : *Functional topology and abstract variational theory*, (*Mem. Sci. Math.*, Paris 1939), M. Morse définit homotopiquement les points critiques d'une fonctionnelle φ, au moyen des φ-déformations et démontre un théorème d'existence dans l'hypothèse de réductibilité supérieure de φ.

(2) R. Deheuvels, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1270.

On pose

$$L^p = \sum_{n \in Z} {}^nL^p, \qquad L = \sum_{p \in R} L^p.$$

L est l'anneau critique local de φ [3].

2. *Définition des points critiques.* — Appelons faisceau sur X, la donnée [4] : pour chaque *ouvert* Y de X, d'un anneau B(Y),

pour chaque paire d'ouverts $Y \supset Y'$, d'un homomorphisme de B(Y) dans B(Y′) nommé section de B(Y) par Y′ [la section de $b_Y \in B(Y)$ se notera $Y' b_Y$],

Ces données étant assujetties aux conditions suivantes : *a.* $B(\emptyset) = 0$, *b.* si $Y \supset Y' \supset Y''$, et $b_Y \in B(Y)$, alors $Y''(Y' b_Y) = Y'' b_Y$.

Un faisceau est différentiel, gradué, filtré si chacun des B(Y) l'est, et si les sections, sont des homomorphismes permis.

Le support $S(b_Y)$ d'un élément $b_Y \in B(Y)$ est la réunion des points x de Y, tels que $V b_Y \neq 0$ pour tout voisinage ouvert V de x contenu dans Y. Le *support d'un faisceau* est la réunion des supports de ses éléments.

On définit le faisceau différentiel gradué $\mathcal{A}$ des cochaînes singulières de X, à coefficients dans un corps G, en attachant à chaque ouvert Y de X, l'anneau A(Y) des cochaînes singulières du sous-espace Y, à coefficients dans G, et en appelant section de $a_Y \in A(Y)$ par $Y \subset Y'$, la restriction de a_Y aux simplexes singuliers de Y′.

$\mathcal{A}$ est filtré par φ, en posant

$$f(a_Y) = \text{Sup}[p, \text{ tel que } a_Y \text{ soit nulle sur les simplexes singuliers de } Y \cap [\varphi \leqq p].$$

Les anneaux critiques locaux, pour la valeur p, de degré n, ${}^nL^p(Y)$ des A(Y) forment le faisceau critique local, pour la valeur p, de degré n : ${}^n\Lambda^p$ de φ. $\Lambda = \sum_{n \in Z, p \in R} {}^n\Lambda^p$, est le faisceau critique local de φ.

Définition. — Les *points critiques de* φ, sont les points du support du faisceau critique local Λ de φ. Si $x \in S({}^n\Lambda^p)$, x est dit critique *pour la valeur p, d'indice n* :

Cela signifie que, pour un certain voisinage ouvert V de x, et un certain $e > 0$, il existe un cocycle de degré n, de $(\varphi < p + e)_V$ mod $(\varphi < p)_V$ dont la restriction à $(\varphi < p + e')_v$: cocycle de $(\varphi < p + e')_v$ mod $(\varphi < p)_v$, est non homologue à zéro, quels que soient le voisinage ouvert $v \subset V$ de x, et e' : $0 < e' < e$.

On démontre alors le théorème suivant :

Théorème. — *Soit p une valeur critique de degré n de la fonction* φ *sur* X. *Si les ensembles* $[\varphi \leqq p + e]$ *sont compacts pour* $0 < e < e_0$ (*donc pour* $0 \leqq e < e_0$), *il existe au moins un point critique de* φ *pour la valeur p, d'indice* $\leqq n$. *Les points*

(3) R. Deheuvels, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 858.

(4) R. Deheuvels, *Bulletin of the Technical University*, Istanbul, 1950.

critiques pour la valeur p sont contenus dans l'ensemble $[\varphi \leq p]$; *ils sont dans l'ensemble* $[\varphi = p]$ *lorsque* φ *est continue.*

Ce théorème généralise la proposition bien connue de l'existence du minimum d'une fonctionnelle dans la même hypothèse.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les compositions applicables à l'estimation de la probabilité d'une hypothèse.* Note de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Émile Borel.

Dans les *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1262; **234**, 1952, p. 1192; **235**, 1952, p. 14, l'auteur a donné un principe général et ses applications à l'estimation de la probabilité des hypothèses algébriques et non algébriques. Ici il considère : § **1**, compositions servant à estimer cette probabilité, § **2**, difficultés de principes liées à l'estimation de ces compositions caractéristiques, § **3**, moyens de résoudre ces difficultés.

1. Soit E — un ensemble des n « points » ou des n « individus » dont une propriété x_{ij} est observée. Par la lettre i distinguons les « points » ou les « individus » différents; par la lettre j caractérisons différentes valeurs de la propriété observée pour un « point » ou un « individu » donné — elles forment un sous-ensemble E_i. Les « dimensions » i et j ont un sens essentiellement différent : la formation du nuage E_i est due à des « causes » que nous supposons *fortuites*, les différences le long de l'axe i sont provoquées, au moins en partie, par des causes *systématiques*. Ces causes peuvent être l'objet d'une certaine hypothèse : φ_i étant les valeurs de la propriété x_{ij} en découlant. Le point, ou l'individu i doit avoir φ_i; mais en fait il ne les a pas. Le fait que φ_i ne dépende que des i, souligne, encore une fois, que le fonctionnement des i et des j est totalement incomparable. Soit $\Psi(\varphi_1 - y_1, \varphi_2 - y_2, \ldots)$ un test dont la probabilité nous indiquera la probabilité de l'hypothèse φ_i. [Pour le test de Pearson $\Psi^2 = \Sigma(\varphi_i - y_i)^2$]. Ici les valeurs φ_i doivent exister, y_i doivent être observées. *A priori* nous ne connaisons ni φ_i, ni y_i; les premières doivent être trouvées à l'aide du procédé de l'estimation de l'hypothèse φ_i; les deuxièmes doivent être composées des valeurs observées x_{ij}. Par exemple pour la théorie classique la meilleure estimation est : $y_i = \bar{x}_i$. Soit enfin $W_{1i}(\varphi_1 - y_1, \varphi_2 - y_2, \ldots)\, d(\varphi_i - y_i)$ la probabilité de la différence $\varphi_i - y_i$ pour un « point » ou pour un « individu ». C'est paradoxal, mais *les « points » des sciences physiques sont beaucoup plus individualisées que les « individus » des statistiques biologiques ou autres. Les indices des « individus » sont souvent permutables, les indices des « points » ne le sont pas.* En ajoutant à Ψ encore $n-1$ expressions $\psi_k = \psi_k(\varphi_1 - y_1, \varphi_2 - y_2, \ldots)$ de façon qu'on pourrait établir : $\varphi_i - y_i = f_i(\psi_1, \psi_2 \ldots; \Psi)$, on obtient pour la probabilité du test Ψ l'expression (A) :

$$\int \cdots \int \Pi_i W_{1i}(f_1(\psi_1, \psi_2, \ldots, \Psi), f_2(\psi_1, \psi_2, \ldots, \Psi) \ldots)\, d\psi_1\, d\psi_2, \ldots, d\psi_{n-1}.$$

Considérons les hypothèses à l'aide desquelles on peut calculer la composition (B): $\Pi_i W_{1i}(\varphi_1 - y_1, \varphi_2 - y_2, \ldots)$.

2. Sans faire des hypothèses (générales ou simplificatrices) le procédé du paragraphe 1 est inapplicable pour la simple raison que les probabilités W_{1i} nous sont complètement inconnues. Même en les supposant gaussiennes on ne peut pas trouver les constantes h_i sans des admissions supplémentaires. On peut estimer les probabilités $W_{2i}(x_{ij} - \bar{x}_i)\, d(x_{ij} - \bar{x}_i)$ dans le sous-ensemble E_i par interpolation, ou même (dans le cas $m \rightarrow \infty$) les déterminer exactement, pour W_{1i} c'est impossible. On doit admettre encore des hypothèses, soit très générales (*voir* plus bas), soit simplificatrices. *L'hypothèse simplificatrice* I qu'on fait usuellement, est d'identifier φ_i et y_i en supposant (C): $\varphi_i = y_i$ et, au lieu de la composition (B) de considérer (D): $\Pi_i W_{2i}(x_{1j} - \varphi_1, x_{2j} - \varphi_2, \ldots)$. Cette admission simplifie les choses; mais le sens logique de (B) et de (D) est sensiblement différent. La composition (B) estime l'hypothèse φ_i sans supposer si elle est vraie ou non, tandis qu'avec (D) on estime le degré de coïncidence des observations x_{ij} avec l'hypothèse φ_i qui est alors supposée vraie [*voir* (C)]. On doit s'avouer que c'est un peu de *circulus vituosus*, sans insister que, en outre, nous faisons ainsi une double faute : 1° en supposant l'hypothèse réalisée, tandis que c'est justement le point à préciser et 2° en supposant l'hypothèse « vraie » [c'est-à-dire coïncidant parfaitement avec y_i, *voir* (C)], tandis qu'une hypothèse n'est toujours qu'approximative. Mais l'hypothèse I adoptée, la composition (D) reste encore incalculable. *Les hypothèses* II *et* III que l'on fait (souvent, il est vrai, de façon implicite) sont : (II) on suppose que chaque $W_{2\lambda}(\lambda$ — fixée) est indépendante des autres $i \neq \lambda$ et (III) l'on considère les cas avec m fini, en appliquant un raisonnement correspondant au cas $m \rightarrow \infty$ pour estimer W_{2i} par interpolation. Tout cela n'est pas exact : II. Les probabilités W_{2i} sont indépendantes les unes des autres seulement avant qu'une hypothèse soit choisie. Du moment qu'une hypothèse est acceptée, de (C) et de l'estimation pour y_i (*voir* § 1) découle une liaison par exemple du type : $\bar{x}_i = y_i = \varphi_i$, c'est-à-dire une liaison entre les x_{ij}. Les probabilités $W_{2i}(i \neq \lambda)$ après une $W_{2\lambda}(\lambda$ — fixée) ne sont pas indépendantes. III. Les méthodes d'estimation n'ont d'intérêt pratique que pour le cas où nm(— nombre des observations x_{ij}) est fini. Mais, de fait, pour W_{2i} égale soit généralement à : $W_{2i}(x_{ij} - \varphi_i)$, soit par exemple à : $\exp.[- h_i(x_{ij} - \varphi_i)^2]$, le calcul basé sur x_{ij}, donne, même si l'on ne s'oppose pas théoriquement à l'égalité de toutes W_{2i} ou h_i, des valeurs (formes) W_{2i} ou h_i différentes pour différents i.

3. Enfin, quittant le domaine des formes générales W, on suppose usuellement que certaines séries sont « gaussiennes ». Il n'y a rien à opposer à cela et ce que nous indiquons comme *l'hypothèse* IV, ce n'est pas l'admission même de la forme gaussienne, mais la question où elle est appliquée. Usuellement on

suppose : $(F) : (x_{ij} - \overline{x_i})$ « gaussienne » dans chaque E_i. Mais de même ce pourraient être : $(G) y_i - \varphi_i$ — considérées indépendamment le long de i (ce n'est pas W_{1i}) —, $(I) x_{ij(i)}$, $(J) y_i - \overline{x_i}$, etc. Supposer (F) sans arguments, c'est faire une hypothèse arbitraire, mais l'argumentation que les x_{ij} sont dans E_i « élémentaires » tandis que les Ψ p. e. est une composition, n'est qu'un petitio principii, parce que les x_{ij} peuvent être « composées » dépendant à leur tour de plusieurs causes fortuites ou non. On peut supposer chacune des séries : (G), (I), (J), etc., de même que chacune des valeurs Ψ, ψ_k ou autres, aussi bien « composées » qu' « élémentaires ». Revenons maintenant à (A). Toutes les difficultés énumérées ici montrent que la théorie devenue classique (test de Pearson, théorie d'estimation de Fisher, etc.) ne peut pas prétendre être exacte. Or, cette théorie a un mérite plus grand : elle a été longtemps la seule où le calcul pouvait être mené jusqu'au but et où les W ne restaient pas des symboles vides. Cependant on peut indiquer deux autres moyens de résoudre ces difficultés : α. au lieu de faire les hypothèses simplificatrices (I-IV), faire une hypothèse très générale : appliquer le principe de l'uniformité [nous l'avons fait dans les Notes citées et nous n'y reviendrons pas ici]; β. acceptant I et III, changer II et IV de telle sorte que les contradictions créées par I, III soient affaiblies. Dans ce but, affirmons que c'est Ψ qui est « gaussienne » mais non x_{ij}. Afin que la forme (A) soit satisfaite (I, III admises et Ψ supposée « pearsonienne »), les « probabilités » de x_{ij} seront (K)

$$W_{2i}(x_{ij} - \overline{x_i}) = \text{const. exp.}\left[-h_i(x_{ij} - \overline{x_i})^2\right] : \Sigma_j x_{ij}^2 \quad \text{ou} \quad = \text{const. exp.}\left[-h_i(x_{ij} - \overline{x_i})^2\right] : (x_{ij}^2 + p_i^2)$$

expression avec deux paramètres : h_i et p_i. On peut simplifier davantage en posant : $p_i = \overline{x_i^2}$. Dans ce cas, au lieu des 30 fonctions de Pearson-Fisher on n'applique que Φ classique et le tableau des 30 valeurs : $h_1, h_2, \ldots, h_{30}$.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus stochastiques et interprétation géométrique des équations de M. Matschinski.* Note de M. **Mathias Mohnsame**, présentée par M. Émile Borel.

L'auteur applique la théorie des processus stochastiques de M. Matschinski (1), (2) en considérant trois exemples : 2. processus le plus général, « succession d'états »; 3. processus semistochastique; 4. différence provenant de l'application des fonctions p ou s pour décrire un processus. La notion de la probabilité est dans ce qui suit classique (1).

1. Dans deux Notes récentes (1), (2) M. Matschinski a développé une théorie simple et très générale des processus stochastiques. Il a démontré que l'opinion

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1362.
(2) *Ibid.*, 236, 1953, p. 580.

répandue sur la validité de l'équation de Chapman-Kolmogoroff est basée sur des malentendus et il a établi les équations (je préférerais dire les conditions) valables pour ces processus. Cette théorie peut avoir de nombreuses applications en Géométrie, Mécanique, Biologie, etc.

2. Considérons une « succession d'états » dont chacun est déterminé par N paramètres; N étant fini ou infini. Représentons ces « états » par les points de l'espace à N dimensions (*fig.* 1). Fixons un état de départ, « état réalisé » A, et traçons une ligne ABC. Tant qu'on n'introduit pas de restrictions dans la généralité supposée du processus, ABC n'est que l'une quelconque parmi l'infinité de lignes passant par A. Le seul trait distinctif est que nous exigeons des renseignements notamment sur la succession d'états décrite par cette ligne A. Introduisons une correspondance entre les points du superespace considéré et les fonctions $p(A)$, $q(A, B)$, ..., « nombres des cas ». Nous ne considérons que les « nombres relatifs des cas », introduits d'après un procédé élémentaire [*voir* ([1]), § 2].

N'ayant aucune connexion avec une réalisation précédente (« ne sachant rien »), on doit supposer que le nombre des cas est « simple » : $A \to q(A)$. Mais A étant réalisée, on a deux possibilités : *a.* ou bien le nombre des cas correspondants à B a une forme simple $B \to q(B)$, c'est-à-dire (*voir* § 1) $W_{AB} = q(B):q(A)$ d'où s'ensuit $W_{BC} = q(C):q(B)$; *b.* ou bien le nombre des cas correspondants à B a une forme « généralisée » : $B \to p(B, A)$, c'est-à-dire $W_{AB} = p(B, A):q(A)$, d'où s'ensuit $W_{BC} = p(\ldots.):p(A, B)$. L'essentiel est que le dénominateur est p, mais non q. Par conséquent, appliquant W et W_1 de M. Matschinski ([1]), ([2]), on trouve :

a. $W_{AB} = W$, $W_{BC} = W$ et $W(C, A) = \int W(C, B)\,W(B, A)\,dB$ avec ou sans intégrale;

b. $W_{AB} = W$, $W_{BC} = W_1$ et $W(C, A) = \int W_1(C, B)\,W(B, A)\,dB$ avec ou sans intégrale.

Ainsi sous forme géométrique simple nous obtiendrons les résultats, trouvés déjà par l'auteur cité sous forme abstraite :

1° On doit distinguer entre deux types de processus : (H), où le « nombre des cas » d'états B ne dépend pas de la réalisation ou de la non-réalisation de A et (I) où B en dépend essentiellement.

2° L'équation de Chapman-Kolmogoroff est pour le cas (H) inutile, parce que tout est donné par la forme primordiale $W = q(B):q(A)$.

3° Cette équation est pour le cas (I) inapplicable, parce que $W_1 \neq W$.

3. Considérons un processus du type (I), processus semistochastique selon la terminologie de M. Matschinski. Dans la figure 2 les lignes représentent les successions d'états qui sont contrairement à la figure 1, *les seules possibles*. Soit E un ensemble d'états (un « élément de superespace »); supposons le « réalisé ». Soit F un autre ensemble d'états (un autre « élément »). Cherchons

la probabilité de sa « réalisation ». Soient *efgh* dans la figure 2 l' « élément » E, *abcda'b'c'd'* l' « élément » F. Soient $q(E)=q(efgh)$ le nombre d'états de E et $q(F)=q(abcda'b'c'd')$ celui de F. Les flèches indiquent le sens des mouvements : $p(a'b'c'd')=p(F, E)$ est le nombre des états « venant » de *efgh*,

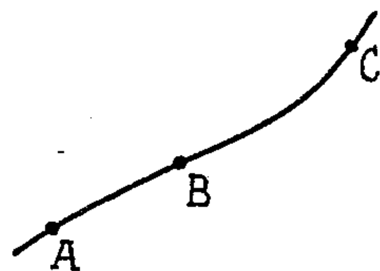
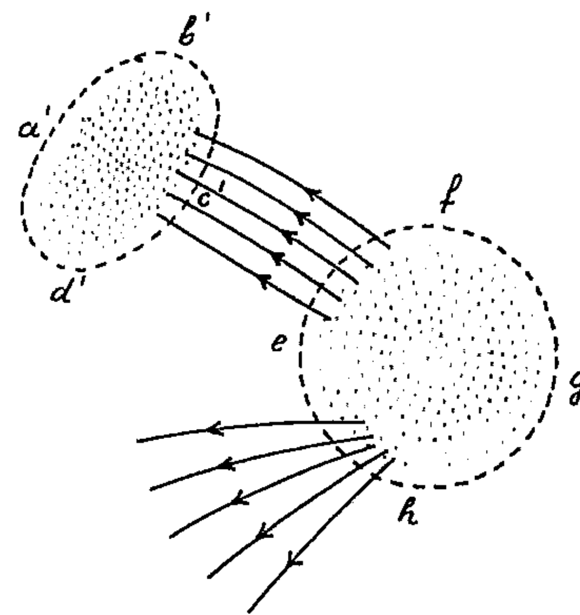
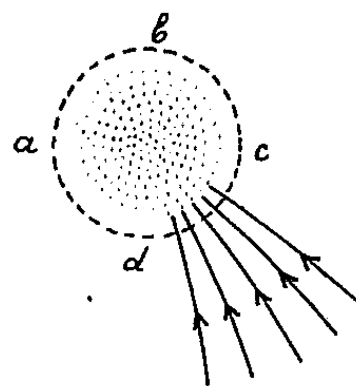


Fig. 1.





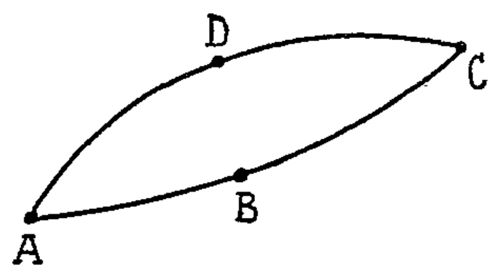


Fig. 3.

Fig. 2.

$p(abcd)=p(F, \text{non } E)$ est le nombre de ceux qui n'ont pas été E; enfin $q(F)=p(F, E)+p(F, \text{non } E)$. La probabilité de F après E est essentiellement : $W=p(F, E):q(E)$ mais non $q(F):q(E)$, c'est-à-dire le processus est (I). L'existence des lignes déterminées dans le superespace considéré signifie que les lois causales élémentaires interviennent. C'est pourquoi d'après l'idée de M. Matschinski les processus (I) ne sont pas purement statistiques, mais déterminés en partie par des lois causales. Au contraire là ou A ne cause pas B, il n'y a pas de causes, et le processus est (H). L'image de la figure 2 peut correspondre à l'espace des phases de la mécanique statistique, cependant ce n'est pas la seule possibilité de la réaliser.

4. Considérons la différence provenant de l'application des formes *p* ou *s* pour les « nombres des cas » « généralisés » [*voir* note (²), § 4]. La probabilité W_1 (*voir* la figure 3, analogue à la figure 1) peut être choisie sous les deux aspects suivants : 1° la probabilité de l'état C, s'il est connu que A et B ont lieu (ou ont eu lieu) et que *sauf* B, *rien n'est survenu.* (Les états intermédiaires ne sont pas pris en considération); 2° la probabilité de l'état C, s'il est connu que A et B ont ou ont eu lieu et que l'apparition *d'états outre B* (*par exemple* D) *n'est pas exclue.* (Les états intermédiaires ne sont pas considérés) [*voir* note (²), § 2-4]. Dans le cas 1°, C est déterminé par $s(C, B, A)$; dans le cas 2°, c'est $p(C, A)$ qui détermine C. Il découle que : 1° $W_1=s(C, B, A):p(B, A)$, ce qui est possible pour $N \geqq 2$; 2° $W_1=p(C, B):p(B, A)$, ce qui est possible pour chaque N et obligatoire pour $N=1$. Algébriquement le cas 1° est plus général que le cas 2°; mais du point de vue probabiliste, c'est le cas 2° qui est primordial : *chaque cas concret du type 1° peut être décrit aussi sous la forme 2°.*

AÉRODYNAMIQUE. — *Méthode de détermination des ondes de choc détachées dans les écoulements stationnaires.* Note de M. **Henri Cabannes**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie l'onde de choc engendrée par le départ d'un obstacle dans un fluide au repos; la détermination du choc au voisinage de l'instant initial est un problème de caractère local, même dans le cas d'une onde détachée. Lorsque le régime permanent est atteint rapidement, on obtient une solution approchée du problème de l'onde de choc détachée en écoulement stationnaire.

I. Un obstacle admettant un axe de symétrie axiale est mobile dans un fluide au repos. Avant l'instant $t=0$, l'obstacle est immobile; pour $t\geqq 0$, il est animé d'un mouvement de translation rectiligne parallèle à Ox. Soit Oy un axe perpendiculaire à Ox dans un demi-plan méridien; l'équation de l'obstacle est $x=f(y)+\xi(t)$. Nous poserons $f'(y)=\operatorname{cotg}\varphi$ et nous supposerons que $f'(0)$ est nul, c'est-à-dire que l'obstacle ne présente pas de pointe sur Ox. La valeur initiale $\xi'(0)$ étant différente de zéro, une onde de choc d'équation $x=F(y,t)$ prend naissance à l'instant initial. Pour $t=0$, l'onde et l'obstacle coïncident, si bien que $F(y,0)=f(y)+\xi(0)$. Nous nous sommes proposé de calculer les dérivées $(\partial^n F/\partial t^n)(y,0)$; nous avons explicité les résultats pour $n=1$, ce qui est déjà connu, et pour $n=2$.

Nous désignons par u et v les composantes de la vitesse du fluide sur Ox et Oy, par ρ et p la densité et la pression; par $\bar{c}$, $\bar{\rho}$ et $\bar{p}$ la célérité du son, la densité et la pression dans le fluide au repos; par k le rapport des chaleurs spécifiques du fluide et par μ^2 le quotient $(k-1)/(k+1)$. Nous introduisons le nombre de Mach normal $\mathfrak{M}$ défini par $\mathfrak{M}\bar{c}=(\partial F/\partial t)\{1+(\partial F/\partial y)^2\}^{-(1/2)}$.

a. Sur l'obstacle, les composantes normales des vitesses du fluide et de l'obstacle sont égales : $u-vf'(y)=\xi'(t)$.

b. Sur l'onde de choc sont vérifiées des conditions de discontinuité qui se traduisent par les relations suivantes :

$$(1)\quad\left\{\begin{aligned}&u\frac{\partial F}{\partial y}+v=0,\\&u-v\frac{\partial F}{\partial y}=(1-\mu^2)\frac{\partial F}{\partial t}\left(1-\frac{1}{\mathfrak{M}^2}\right),\\&\frac{\bar{\rho}}{\rho}=\frac{1-\mu^2}{\mathfrak{M}^2}+\mu^2,\qquad \frac{p}{\bar{p}}=(1+\mu^2)\mathfrak{M}^2-\mu^2.\end{aligned}\right.$$

c. Entre l'onde et l'obstacle, le fluide obéit aux équations du mouvement

$$(2)\quad\left\{\begin{aligned}&u_t+uu_x+vu_y+p_x\rho^{-1}=0,\\&v_t+uv_x+vv_y+p_y\rho^{-1}=0,\\&\rho_t+(\rho u)_x+(\rho v)_y+\rho v y^{-1}=0,\\&(p\rho^{-k})_t+u(p\rho^{-k})_x+v(p\rho^{-k})_y=0.\end{aligned}\right.$$

En se plaçant sur l'obstacle, à l'instant initial, et en combinant les relations précédentes, on obtient les résultats suivants [1] :

$$(3)\qquad \frac{\partial F}{\partial t}(y,0)=\frac{\xi'(0)}{2(1-\mu^2)}-\sqrt{\left\{\frac{\xi'(0)}{2(1-\mu^2)}\right\}^2+\bar{c}^2\{1+f'^2(y)\}},$$

$$(4)\qquad \frac{\partial^2 F}{\partial t^2}(y,0)=A\xi''(0)+(B\sin^2\varphi+C\cos^2\varphi)\bar{c}^2 f''(y)+B\bar{c}^2\frac{\operatorname{cotg}\varphi}{y}.$$

Les coefficients A, B et C ne dépendent que de la valeur initiale $\mathfrak{M}_0$ du nombre de Mach $\mathfrak{M}$; pour $k=7/5$, leurs expressions sont les suivantes :

$$(5)\qquad A=\frac{36}{5}\,\frac{\mathfrak{M}_0^2(\mathfrak{M}_0^2-1)}{9\mathfrak{M}_0^4+16\mathfrak{M}_0^2-1},\qquad B=\frac{7\mathfrak{M}_0^2-1}{6}\,\frac{(\mathfrak{M}_0^2+5)(\mathfrak{M}_0^2-1)}{9\mathfrak{M}_0^4+16\mathfrak{M}_0^2-1},$$

$$C=\frac{-4\mathfrak{M}_0^8+\mathfrak{M}_0^6+49\mathfrak{M}_0^4+7\mathfrak{M}_0^2-5}{(\mathfrak{M}_0^2+1)(9\mathfrak{M}_0^4+16\mathfrak{M}_0^2-1)}.$$

En supprimant le dernier terme qui figure au second membre de la formule (4), on obtient les résultats relatifs aux écoulements plans; en égalant en outre $f''(y)$ à zéro, on retrouve les résultats relatifs aux écoulements rectilignes.

II. Lorsque la vitesse de l'obstacle tend vers une valeur constante, il semble naturel d'admettre que le mouvement du fluide par rapport à l'obstacle tend à devenir stationnaire. Nous supposons donc que le mouvement de l'obstacle est uniforme (si bien que la vitesse limite est atteinte instantanément) et que la concavité au sommet de l'obstacle (point S_1 situé sur Ox) est tournée vers l'arrière. D'après la formule (4), l'accélération initiale du sommet S_2 de l'onde de choc est négative; nous admettons que le régime permanent est établi lorsque la vitesse du point S_2 est égale à celle de l'obstacle; en adoptant un développement limité à deux termes, on trouve que la distance h qui sépare alors les sommets S_1 et S_2 est proportionnelle au rayon de courbure principal $\mathcal{R}$ de l'obstacle en S_1 et a pour valeur

$$(6)\qquad \frac{h}{\mathcal{R}}=\frac{\mathfrak{M}_0^2+5}{24\mathfrak{M}_0^2}\,\frac{9\mathfrak{M}_0^4+16\mathfrak{M}_0^2-1}{(\mathfrak{M}_0^2-1)(7\mathfrak{M}_0^2-1)}$$

avec

$$\mathfrak{M}_0=\frac{3}{5}\frac{\xi'}{c}+\left\{\left(\frac{3}{5}\frac{\xi'}{c}\right)^2+1\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de la sphère par MM. Herberle, Wood et Gooderum [2] et les résultats obtenus par la méthode précédente sont comparés dans le tableau suivant :

---

[1] Pour le détail des calculs, on pourra se reporter au rapport O. N. E. R. A. 1/1398 A qui fera l'objet d'une publication prochaine.

[2] *N. A. C. A. Technical*, Note n° 2000, 1950.

$\frac{\xi'}{c}$.	$\frac{h}{\mathcal{R}}$. Mesuré	$\frac{h}{\mathcal{R}}$. Calculé.	$\frac{h \text{ mesuré}}{h \text{ calculé}}$
1,17	1,477	0,264	5,6
1,37	0,817	0,210	3,9
1,62	0,541	0,166	3,3
1,81	0,438	0,144	3,0

Comme les valeurs du rapport ξ'/c sont faibles, la concordance n'est pas bonne; mais la diminution rapide des écarts entre l'expérience et la théorie laisse prévoir que la formule (6) donnera une approximation satisfaisante dès que la valeur du nombre de Mach atteindra quelques unités.

RELATIONS ENTRE LES PHÉNOMÈNES SOLAIRES ET TERRESTRES. — *Sur le contrôle de l'activité géomagnétique par les taches solaires.* Note de M. **Jean-François Denisse**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons montré dans une étude antérieure ([1]), ([2]) que le passage des taches solaires qui présentent une forte activité radioélectrique s'accompagne d'une *recrudescence* de l'agitation géomagnétique. Les taches importantes, mais dépourvues d'activité radioélectrique entraînent au contraire une *diminution* de l'agitation magnétique.

Nous avons repris cette étude sur un matériel statistique plus étendu : au lieu de nous limiter aux taches les plus actives, nous avons considéré, pour les années 1948, 1949 et 1950, l'ensemble des taches solaires distinguées suivant leur degré d'évolution d'après la classification de Brunner ([3]). Parmi les taches de type (E), (F), (G) ou (H), c'est-à-dire les plus développées ou en voie de régression, nous n'avons retenu que celles qui sont, soit fortement radioémissives (114 taches R), soit au contraire nettement dépourvues d'émission radioélectrique (107 taches Q).

La figure 1 représente l'évolution de l'activité géomagnétique moyenne (caractère C international) déterminée par la méthode des époques superposées en prenant pour origine des temps le jour de passage de chacune de ces taches au méridien central du soleil.

Le maximum d'activité qui suit le passage des taches R radioémissives et le minimum qui suit le passage des taches Q présentent une amplitude comparable de l'ordre de 35 % de la valeur moyenne de l'agitation magnétique ($C_m = 0{,}69$).

([1]) J. F. Denisse, J. L. Steinberg et S. Zisler, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2290.
([2]) J. F. Denisse, *Ann. Géophys.*, 8, 1952, p. 155.
([3]) *Publikationen der Eidgenossichen Sternwarte Zürich*, 7, 1939.

Ces écarts sont pleinement significatifs et l'on peut en conclure avec certitude que les taches solaires se séparent, au point de vue géomagnétique, en deux catégories nettement distinctes :

1° Les taches R dont le passage s'accompagne d'émissions radioélectriques et de brusques recrudescences de l'activité magnétique. Elles sont sans doute à la source de jets corpusculaires relativement denses.

2° Les taches Q qui n'émettent aucun rayonnement corpusculaire ou radioélectrique, mais qui provoquent au contraire un abaissement notable de l'activité géomagnétique.

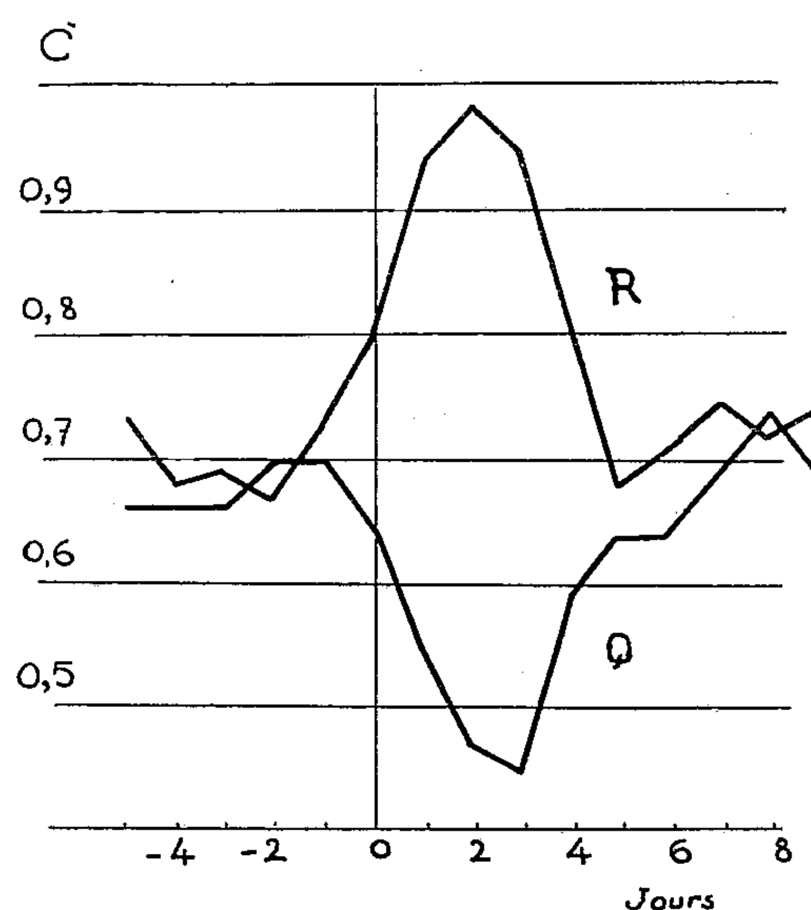


Fig. 1.

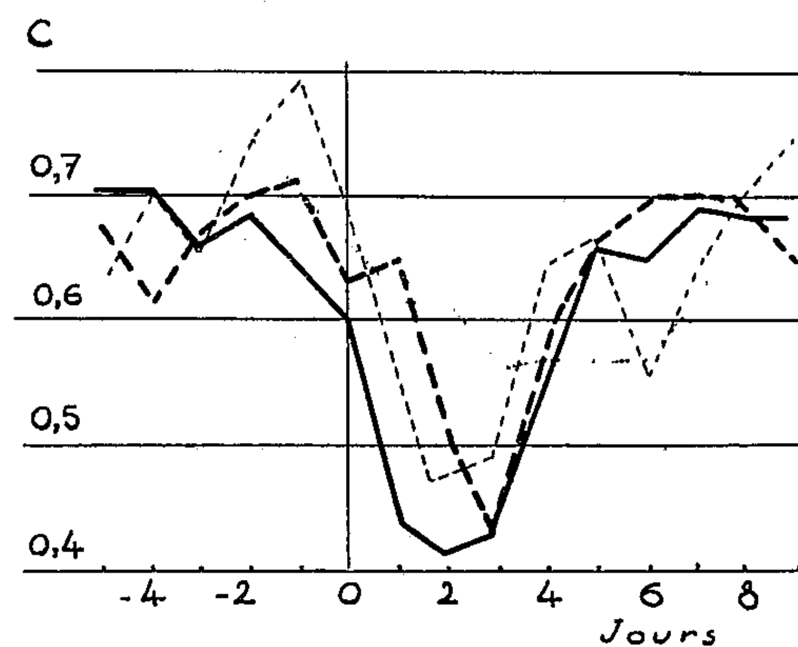


Fig. 2.

Fig. 2. — Courbes d'activité magnétique moyenne au cours du passage de : 53 taches D ······ 27 taches H ------ 42 taches E — — — 38 taches G + F ——— dépourvues d'activité radioélectrique. Jour o = jour de passage de la tache au méridien central du soleil.

Il semble que l'on puisse interpréter cette propriété des taches Q en admettant qu'une grande partie de l'activité géomagnétique modérée qui se manifeste en dehors des périodes d'orages à début brusque est due à un flux radial corpusculaire qui s'échappe de la couronne solaire par évaporation (⁴), et se trouve réduit ou dévié au voisinage d'une tache Q.

Il est intéressant à cet égard de considérer les courbes de la figure 2, relatives aux taches Q de type (D), (E), (F, G) et (H) groupées séparément.

On peut constater d'abord que l'abaissement de l'activité magnétique cesse très brusquement entre le 3ᵉ et le 4ᵉ jour après le passage de toutes les taches (E), (F), (G) et (H) au méridien central. Ceci conduit à penser

(⁴) K. O. KIEPENHEUER, *J. Geophys. Res.*, 57, 1952, p. 113.

que la plus grande partie des particules qui participent à l'évaporation ont une vitesse supérieure à 500 km/s environ.

Il est assez remarquable, d'autre part, que l'abaissement de l'activité magnétique débute avec un retard croissant quand on considère les taches dans l'ordre (F, G), (H), (E), (D), c'est-à-dire sensiblement dans l'ordre des moments magnétiques décroissants. Ces écarts entre les courbes [particulièrement celui qui existe entre les courbes (F, G) et (E) au jour 1] semble indiquer que l'évaporation de la couronne se trouve limitée par le champ magnétique des taches; il est normal, en effet, que les taches soient capables de retenir des particules d'autant plus rapides que leur moment magnétique est plus grand.

Dans une étude récente, U. Becker (5) a montré que les paires de taches symétriques par rapport à l'équateur solaire conduisaient également à un abaissement de l'activité magnétique; il semble que ce résultat puisse s'interpréter aussi dans le cadre des considérations qui précèdent.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Méthodes variationnelles en théorie des collisions.* Note de M. **Paul Roussopoulos**, présentée par M. Louis de Broglie.

A. Dans cette Note nous nous proposons de montrer que le principe variationnel de T. Kahan et G. Rideau (1), valable dans le cas, où L est un opérateur symétrique, peut se généraliser pour un opérateur quelconque, défini dans l'espace de Hilbert.

Pour cela nous partirons de l'expression

(A) $$I = \int_D \Psi_1^*(P) L \Psi_2(P)\, dP \equiv (\Psi_1, L\Psi_2).$$

Nous désignerons par L^+ l'adjoint de L.

Pour une variation arbitraire, très petite, de Ψ_1 et Ψ_2, la variation première de I sera

$$\delta I = (\Psi_1, L\,\delta\Psi_2) + (\delta\Psi_1, L\Psi_2) = (L^+\Psi_1, \delta\Psi_2) + (\delta\Psi_1, L\Psi_2).$$

Donc I est stationnaire, si Ψ_1 et Ψ_2 vérifient les équations

(1) $$L^+\Psi_1 = 0,$$

(2) $$L\ \Psi_2 = 0.$$

Considérons maintenant les équations avec un second membre

(3) $$L^+\Phi_1 = g_1,$$

(4) $$L\ \Phi_2 = g_2.$$

(5) Communication privée.

(1) *J. de Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 326.

En supposant *provisoirement* que L possède un inverse (L^{-1}) et en posant

$$\Psi_1 = \Phi_1 - (L^+)^{-1} g_1, \qquad \Psi_2 = \Phi_2 - L^{-1} g_2$$

nous vérifions facilement que Ψ_1 et Ψ_2 satisfont à (1) et (2). Il en résulte d'après (A) que l'expression

$$(5) \qquad (\Phi_1 - (L^+)^{-1} g_1, \; L\Phi_2 - g_2)$$

est stationnaire pour une variation arbitraire de Φ_1 et Φ_2, si ces derniers satisfont à (3) et (4).

En négligeant un terme constant dans (5), nous tirons la conclusion : l'expression

$$(B) \qquad \mathcal{J} = (\Phi_1, g_2) + (g_1, \Phi_2) - (\Phi_1, L\Phi_2)$$

est stationnaire pour une variation arbitraire de Φ_1 et Φ_2, si ces derniers vérifient les équations (3) et (4).

Nous pouvons vérifier cela directement :

$$\delta\mathcal{J} = (\delta\Phi_1, g_2) + (g_1, \delta\Phi_2) - (\delta\Phi_1, L\Phi_2) - (\Phi_1, L\,\delta\Phi_2) = (\delta\Phi_1, g_2 - L\Phi_2) + (g_1 - L^+\Phi_1, \delta\Phi_2) = 0.$$

en vertu de (3) et (4).

Comme dans l'expression de $\mathcal{J}$, l'inverse de L n'apparaît pas, ce résultat n'exige pas l'existence d'un inverse de L.

De plus, (B) donne (A) si $g_1 = g_2 \equiv 0$.

B. Appliquons ce résultat aux deux équations de Schwinger-Lippmann ([2]) :

$$(6) \qquad \Phi_\alpha^+ = \Phi_\alpha + (E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} H_1 \Phi_\alpha^+,$$

$$(7) \qquad \Phi_b^- = \Phi_b + (E - H_0 - i\varepsilon)^{-1} H_1 \Phi_b^-.$$

En posant

$$(E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} H_1 = \Omega, \qquad H_1\Phi_b^- = \Phi_b^{-\prime}, \qquad H_1\Phi_b = \Phi_b'$$

et en multipliant (7) à gauche par H_1, (6) et (7) s'écrivent

$$(1 - \Omega)\Phi_\alpha^+ = \Phi_\alpha, \qquad (1 - \Omega)^+ \Phi_b^{-\prime} = \Phi_b'.$$

Ceci montre, en passant, que les équations (6) et (7) ne sont pas essentiellement différentes.

Alors (B) nous donne pour expression stationnaire ($L = 1 - \Omega$) :

$$\mathbf{T}_{ba} = \mathcal{J} = (H_1\Phi_b^-, \Phi_\alpha) + (H_1\Phi_b, \Phi_\alpha^+) - (H_1\Phi_b^-, \Phi_\alpha^+) + (\Phi_b^-, H_1(E - H_0 + i\varepsilon)^{-1} H_1 \Phi_a^+).$$

Nous retombons sur l'expression adoptée par Schwinger et Lippmann ([2]).

Elle permet le calcul approché de l'élément de matrice $T_{b\alpha}$ de l'opérateur $T = S - 1$. S étant la matrice de Heisenberg. De même en admettant les équa-

---

([2]) *Physical Rev.*, **79**, 1950, p. 469.

tions en $\Phi_a^{(1)}$ et $\Phi_b^{(1)}$ du même mémoire de Schwinger-Lippmann :

$$\Phi_a^{(1)} = \Phi_a + P\left(\frac{1}{E - H_0}\right) H_1 \Phi_a^{(1)},$$

$$\Phi_b^{(1)} = \Phi_b + P\left(\frac{1}{E - H_0}\right) H_1 \Phi_b^{(1)},$$

par un calcul simple, analogue au précédent (dans ce cas $L = L^+$, L est hermitien), nous retrouvons directement l'expression stationnaire de Schwinger-Lippmann :

$$K_{ba} = (\Phi_b^{(1)}, H_1\Phi_a) + (\Phi_b, H_1\Phi_a^{(1)}) - (\Phi_b^{(1)}, H_1\Phi_a^{(1)}) + \left(\Phi_b^{(1)}, H_1 P\left(\frac{1}{E - H_0}\right) H_1 \Phi_a^{(1)}\right).$$

Elle permet le calcul approché de l'élément K_{ba} de la matrice K de Schwinger (opérateur de réaction).

Enfin nous pouvons remarquer que notre principe (B) contient comme cas particulier le principe de T. Kahan et G. Rideau, puisque si L est symétrique, $L^+ = L^*$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la fonction d'onde du photon annihilé.* Note de M. Serge Slansky, présentée par M. Louis de Broglie.

D'après les propriétés d'un certain invariant déduit de la fonction d'onde du photon, on peut être amené à supposer que la présence de l'état annihilé du photon doit être localisée dans la région où le photon est susceptible d'interagir avec la matière.

La Mécanique ondulatoire du photon (1) part d'une fonction d'onde Ψ dont les 16 composantes peuvent, dans le cas général, se représenter à partir d'une série de grandeurs tensorielles comprenant dix composantes « maxwelliennes » (analogues aux champs et potentiels électromagnétiques), cinq composantes « non maxwelliennes » (correspondant à un champ du type pseudoscalaire), et un invariant I_1 défini par

$$(1) \qquad I_1 = \Psi^0 \mathcal{A}_4 \mathcal{B}_4 \Psi = -\Psi_{11} - \Psi_{22} + \Psi_{33} + \Psi_{44}.$$

Ψ^0 étant la « fonction d'annihilation » dont les quatre composantes non nulles sont égales à ± 1 et peuvent se représenter symboliquement par $\Psi_{ij}^0 = (\alpha_4)_{ij}$.

Si l'on considère que Ψ^0 est la fonction d'onde qui représente le photon dans l'état annihilé, on rencontre, comme on sait, une certaine difficulté due au fait que si la masse μ_0 du photon n'est pas nulle, Ψ^0 n'est pas solution des

(1) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949.

équations d'onde, qui ont pour conséquence

$$\mu_0 I_1 = 0, \tag{2}$$

alors que pour $\Psi = \Psi^0$ on devrait avoir $I_1 = 4$.

On a proposé de lever cette difficulté en introduisant une coordonnée supplémentaire x_0 et en remplaçant le terme de masse par le moment conjugué, qui aurait la valeur O ou $\mu_0 c$ suivant que le photon est annihilé ou non. Toutefois, on peut remarquer que ce procédé risque d'amener des complications dans la description des interactions du photon avec la matière; en effet, on utilise généralement un hamiltonien d'interaction indépendant de x_0, donc la masse (moment conjugué de x_0) serait en principe une intégrale première, ce qui rendrait difficile l'explication du passage de l'état d'annihilation à un état de masse $\mu_0 \neq 0$. Nous envisageons ici une autre interprétation de la notion de photon annihilé, en partant de l'hypothèse que *l'état d'annihilation du photon apparaît dans la fonction d'onde du photon lorsque l'invariant* I_1 *est différent de zéro*. Dans ces conditions nous pouvons admettre que l'état d'annihilation ne figure pas dans la fonction d'onde d'un photon se propageant librement dans le vide (ce qui paraît assez naturel car dans le vide le photon peut parcourir de très grandes distances sans que son état soit sensiblement altéré) et que l'état d'annihilation peut apparaître lorsque le photon se trouve en présence de matière avec laquelle il peut interagir. En effet, la description des interactions électron-photon d'après la mécanique ondulatoire du photon se fait à partir d'un opérateur d'interaction de la forme

$$H^{(1)} = -Ke\left(\frac{\mathcal{B}_4 - \mathcal{A}_4}{2} + \vec{\alpha}\,\frac{\mathcal{A}_4\vec{\mathcal{B}} - \mathcal{B}_4\vec{\mathcal{A}}}{2}\right)\delta(\vec{R} - \vec{r}). \tag{3}$$

En supposant, en première approximation, que le mouvement de l'électron est très peu troublé par l'action du rayonnement, on peut écrire pour le photon une équation d'onde approximative de la forme

$$\begin{aligned}\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mathcal{A}_4 + \mathcal{B}_4}{2}\right)\Psi = {} & \left[\frac{hc}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{\mathcal{A}_\mu\mathcal{B}_4 + \mathcal{B}_\mu\mathcal{A}_4}{2}\right) + \mathcal{A}_4\mathcal{B}_4\mu_0 c^2\right]\Psi \\ & + K\left[\frac{\mathcal{B}_4 - \mathcal{A}_4}{2}\rho + \frac{\vec{\mathcal{B}}\mathcal{A}_4 - \vec{\mathcal{A}}\mathcal{B}_4}{2}\frac{\vec{j}}{c}\right]\Psi,\end{aligned} \tag{4}$$

ρ et $\vec{j}$ représentant les densités de charge et de courant associées à l'électron. En multipliant cette équation à gauche par Ψ_0 nous en déduisons la relation

$$\mu_0 c^2 I_1 = -\left(\rho V + \frac{\vec{j}}{c}\vec{A}\right). \tag{5}$$

D'après la façon dont elle a été obtenue, cette relation n'a qu'une valeur approximative, mais qualitativement elle montre que l'invariant I_1, qui est nul d'après les équations d'onde du photon dans le vide, n'est pas forcément nul

dans le cas où le photon est susceptible d'interagir avec la matière. Il en résulte que l'état d'annihilation du photon pourrait être considéré en quelque sorte comme localisé dans la région où le photon peut subir des interactions.

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le coefficient de réflexion des ions positifs de lithium frappant une surface métallique et le spectre d'énergie des électrons secondaires.* Note de M. **Georges Couchet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le choc d'un ion positif sur une cible métallique donne lieu à des phénomènes complexes parmi lesquels on peut citer :

1° l'émission électronique secondaire vraie;

2° la réflexion d'une partie des ions incidents;

3° l'émission par la cible d'atomes ou de groupes d'atomes, chargés ou non, constituant les particules de pulvérisation cathodique;

4° la capture d'un ou de plusieurs électrons avec formation d'atomes neutres ou d'ions négatifs.

Si l'intensité I du faisceau d'ions positifs incidents est faible, la pulvérisation cathodique ne modifie pas sensiblement les surfaces étudiées; par ailleurs le processus 4° n'intervient que dans des cas très particuliers. Nous avons donné dans une précédente communication [1] quelques résultats expérimentaux relatifs à l'émission électronique secondaire, et le but de la présente Note est de préciser l'importance de la réflexion des ions sur la cible, ainsi que l'énergie la plus probable des électrons secondaires. Nous désignerons par R le coefficient de réflexion des ions (rapport du nombre d'ions positifs réfléchis au nombre d'ions positifs incidents).

1. Dispositif expérimental et méthode de mesure. — C'est celui qui a déjà été utilisé pour l'étude de l'émission électronique secondaire (*loc. cit.*). Il suffit de polariser négativement (potentiel φ) le collecteur par rapport à la cible : le champ électrique devient alors retardateur pour les électrons et accélérateur pour les ions réfléchis par la cible.

a. Réflexion des ions. — On trace, pour chaque valeur de l'énergie des ions, les deux courbes donnant les variations du courant i recueilli par le collecteur et $(I - i)$ reçu par la cible, en fonction du potentiel φ. Si l'on fait croître la valeur absolue de φ à partir de zéro, le courant i croît au fur et à mesure que le nombre d'ions positifs collectés est de plus en plus grand et la courbe présente ensuite une portion rectiligne dont l'extrapolation pour $\varphi = 0$ donne la valeur maxima i_M du courant d'ions réfléchis. La courbe qui représente $(I - i)$ en fonction de φ commence

[1] Couchet, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 944.

par décroître suivant une loi qui dépend des variations de i en fonction de v : pour une polarisation négative suffisante du collecteur la courbe présente un palier rectiligne et horizontal dont l'ordonnée correspond à la valeur minima $(I - i)_m$, ce qui permet de calculer R.

b. Énergie des électrons secondaires. — Nous conviendrons de compter i positivement lorsque le collecteur reçoit des charges positives. S'il n'y avait aucun ion réfléchi, la courbe $i = f(v)$ serait tout entière située au-dessous de l'axe des v et se confondrait avec cet axe dès que la polarisation du collecteur serait suffisante pour créer un champ électrique qui repousse vers la cible tous les électrons secondaires. La courbe expérimentale est située de part et d'autre de l'axe des v. La partie de cette courbe comprise entre le point correspondant à $v = 0$ et le début de la partie rectiligne résulte de la juxtaposition de deux phénomènes : la répulsion progressive des électrons et l'attraction croissante des ions positifs par le collecteur. En réalité le coefficient de réflexion des ions R est très inférieur au coefficient d'émission secondaire γ et l'on peut négliger en première approximation l'influence de la présence des ions sur la courbure de la courbe $i = f(v)$; on sait alors (méthode du champ retardateur) que le nombre d'électrons secondaires dont l'énergie est comprise entre v et $v + dv$ est représenté, à un facteur constant près, par la pente de la courbe $i = f(v)$ au point correspondant, ce qui permet de tracer point par point le spectre d'énergie des électrons secondaires.

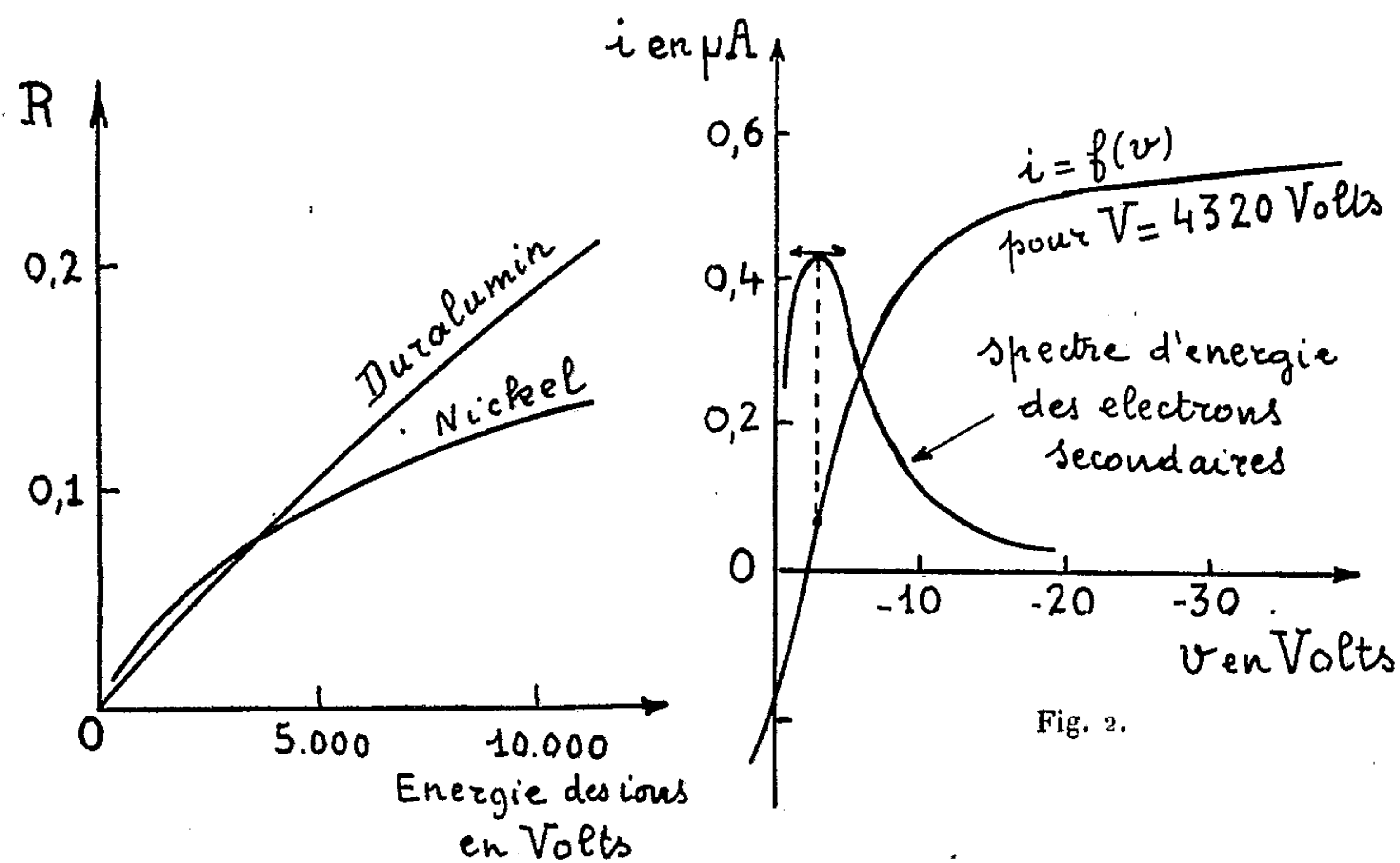


Fig. 1.

Fig. 2.

2. Résultats expérimentaux. — La figure 1 résume les variations du coefficient R pour des cibles de nickel et de duralumin bombardées par

des ions de lithium dont les énergies sont comprises entre 1000 et 13 000 eV. On voit que R est une fonction toujours croissante de l'énergie. Nos résultats confirment, pour les énergies inférieures à 1000 eV, ceux de Paetow et Walcher [2] qui avaient trouvé des valeurs de R comprises entre 0,02 et 0,03 dans le cas des ions alcalins; pour une énergie de 1000 eV, nous trouvons R = 0,032 pour le nickel et R = 0,024 pour le duralumin.

La figure 2 représente le spectre d'énergie des électrons secondaires résultant du bombardement d'une cible de nickel par des ions Li^+ de 4 320 V. On voit que le maximum correspond à une énergie de 2,5 V environ et qu'il n'existe pratiquement pas d'électrons ayant une énergie supérieure à 20 V. De nombreuses mesures relatives à des cibles de nickel et de duralumin montrent que pour des ions incidents dont l'énergie est comprise entre 1000 et 13 000 eV, le spectre d'énergie des électrons secondaires est toujours étalé entre 0 et 30 V, avec un maximum compris entre 0 et 5 V.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Une machine calculatrice analogique pour l'étude des trajectoires dans les lentilles électroniques.* Note de M. **Aram Hampikian**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a construit et essayé une calculatrice électronique dont le principe avait été décrit antérieurement [1]; la précision atteinte dans la détermination des éléments cardinaux des lentilles symétriques correspond à une erreur de 1,5 % au moins, la machine ne comportant que huit cellules représentatives.

Cette machine comporte une chaîne de k selfs de valeur commune L et de k capacités C_k, dont la valeur est ajustée de manière que l'équation de répartition du potentiel $V(z)$ le long de cette chaîne copie l'équation aux ordonnées réduites $R(z)$ des trajectoires électroniques dans une lentille. Les deux équa tions parallèles sont

$$\frac{d^2R}{dz^2} + T(z)\,R = 0, \qquad \frac{d^2V}{dz^2} + \left[\frac{LC(z)\,\omega^2}{d^2}\right]V = 0;$$

avec $T(z) = (e/8m)\,B^2(z)$, $B(z)$ étant la valeur du potentiel le long de l'axe dans une lentille électrostatique. $T(z) = (e/8m)\,B^2(z)$, $B(z)$ définissant la valeur axiale du champ dans une lentille magnétique, d est le pas de la représentation discontinue approchée. $V(z)$ s'identifiera à la trajectoire réduite $R(z)$, si les C_k sont choisis en chaque point z_k de manière à satisfaire à la condition $LC_k(\omega^2/d^2) = T(z_k)$.

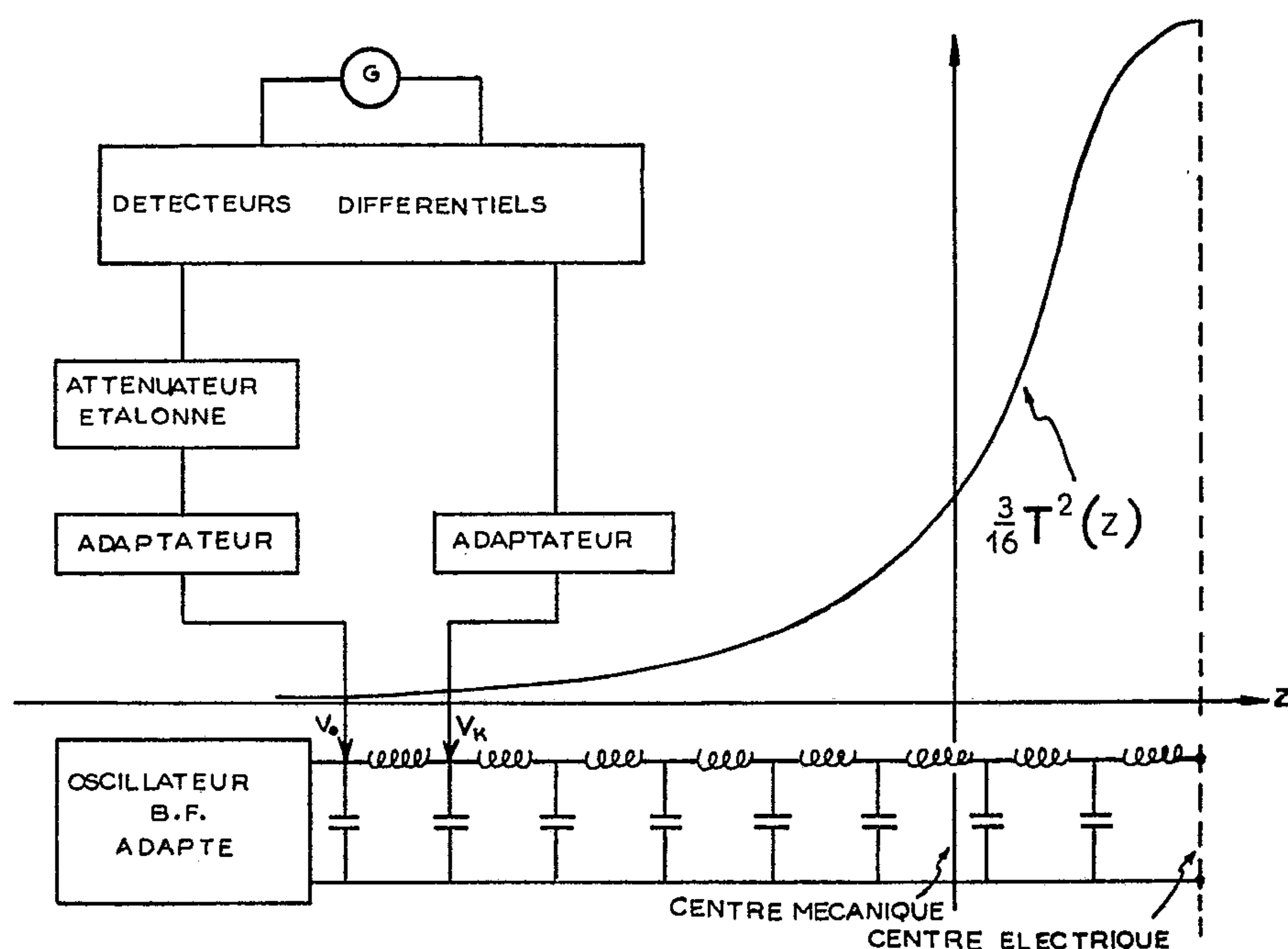
L'application a été faite au cas le plus fréquent en pratique où la fonction $T(z)$

---

[2] *Z. Phys.*, 110, 1938, p. 69.

[1] P. Grivet et Y. Rocard, *Revue Scientifique*, 1949, p. 85.

est paire. On choisit alors pour les trajectoires fondamentales une courbe paire R_a et une courbe impaire R_b; on peut alors se contenter de représenter la moitié de la caractéristique $T(z)$, pour les (z) positifs par exemple. R_a est définie en laissant l'extrémité de la ligne ouverte, R_b au contraire est réalisée lorsque l'extrémité de la ligne est en court-circuit. On a soin de représenter une portion suffisante du champ de fuite de la lentille pour que dans cette région la trajectoire soit assimilable à son asymptote; il est alors très simple de déterminer sur le modèle le point antiprincipal où l'asymptote R_a coupe l'axe des z et le point principal où c'est R_b qui coupe Oz; dans le cas ordinaire où la parité de $T(z)$ découle de celle de (z), on en déduit immédiatement les foyers.



La chaîne comporte ici huit cellules; les selfs ont la valeur commune $L = 0,2$ mH et les capacités C_k sont réglables par commutation entre 100 et 10 000 pF. Un moyen supplémentaire d'adapter la représentation est fourni par le choix de la fréquence d'alimentation qui peut prendre les valeurs 10 000 30.000 ou 100.000 Hz.

La mesure de $V(z)$ est faite en valeur relative en comparant la valeur de V_k au nœud k à la valeur d'entrée V_0, à l'aide d'un atténuateur étalonné et d'un amplificateur différentiel agissant comme indicateur de zéro et comme instrument d'interpolation.

Les tensions sont prélevées à l'aide de deux étages d'entrée à cathode asservie, qui présentent la haute impédance nécessaire; l'atténuateur est intercalé ensuite de manière que les deux détecteurs soient attaqués à amplitude égale.

La chaîne est alimentée par un oscillateur très stable à travers un étage amplificateur à cathode asservie, qui fournit une source de faible résistance interne. Lorsque l'on s'intéresse seulement à la distance focale de la lentille, il est possible de simplifier le protocole de mesure de manière à obtenir la lecture directe de la distance focale sur l'atténuateur.

La lentille magnétique constituée par un champ uniforme correspond à une ligne uniforme, où $V(z)$ varie sinusoïdalement avec la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/\omega\sqrt{LC}$. Cet exemple permet de vérifier la précision des résultats; à 100 000 Hz et avec $C = 5000$ pF, nous avons mesuré une répartition qui ne s'écartait pas de plus de 1 % de la valeur théorique.

Nous avons aussi éprouvé le montage sur l'exemple d'une lentille à deux cylindres coaxiaux qui avait été calculée antérieurement au laboratoire avec soin; les résultats obtenus ne s'écartent pas de plus de 1,5 % des prévisions du calcul, mais le temps employé à atteindre le résultat est imcomparablement plus court; la machine s'avère très précieuse pour les lentilles très convergentes où les méthodes d'approximation font défaut.

OPTIQUE. — *Influence de la longueur d'onde sur la finesse et l'éclairement des maxima pour les anneaux d'un étalon de Pérot et Fabry à lames semi-argentées.* Note (*) de M. **Jean Roig** et M[lle] **Émilienne Collet**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les mesures donnent en courbes de niveau une surface caractéristique des argentures. Leur emploi est surtout avantageux en lumière rouge.

Une couche métallique mince, déposée sur une lame d'interféromètre, a un pouvoir réflecteur R et un pouvoir de transmission T. Les anneaux à l'infini sont d'autant plus fins que R est plus voisin de 1 ; l'éclairement des maxima est donné par $y = [T/(1-R)]^2$.

L'étalon sera d'autant plus intéressant que y et R seront simultanément aussi voisins que possible de l'unité.

Nous avons fait, pour l'argent, des séries de mesures de R et T en lumière monochromatique, en utilisant une méthode précédemment décrite ([1]). Les propriétés des lames minces dépendent essentiellemeut de leur mode de préparation ; nos argentures sont comparables entre elles, mais ont, à transparence égale, un moins bon pouvoir réflecteur que les couches obtenues par Dufour ([2]) et Kuhn ([3]); l'écart paraît dû à une vitesse insuffisante de pompage. Néan-

(*) Séance du 27 avril 1953.

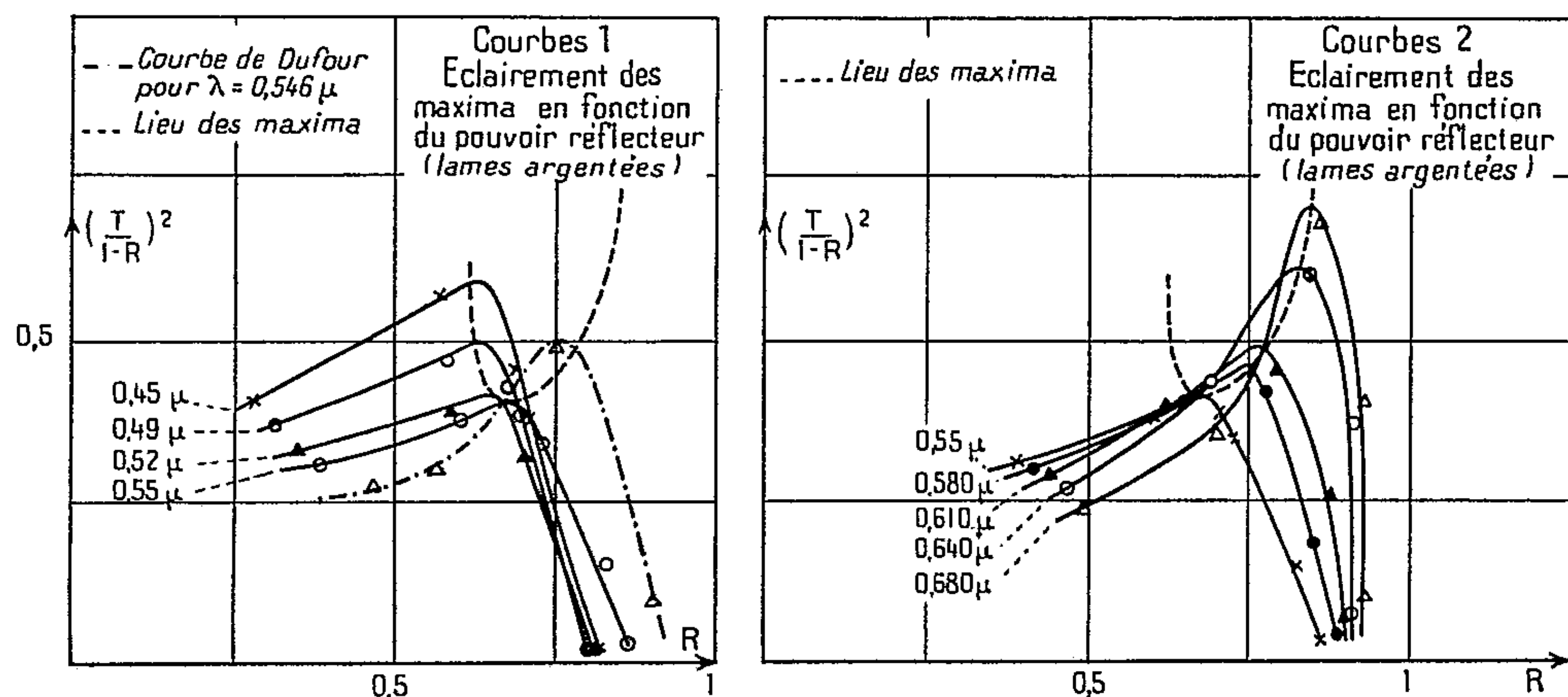
([1]) J. Roig et E. Collet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2179

([2]) *Thèse*, Paris 1950.

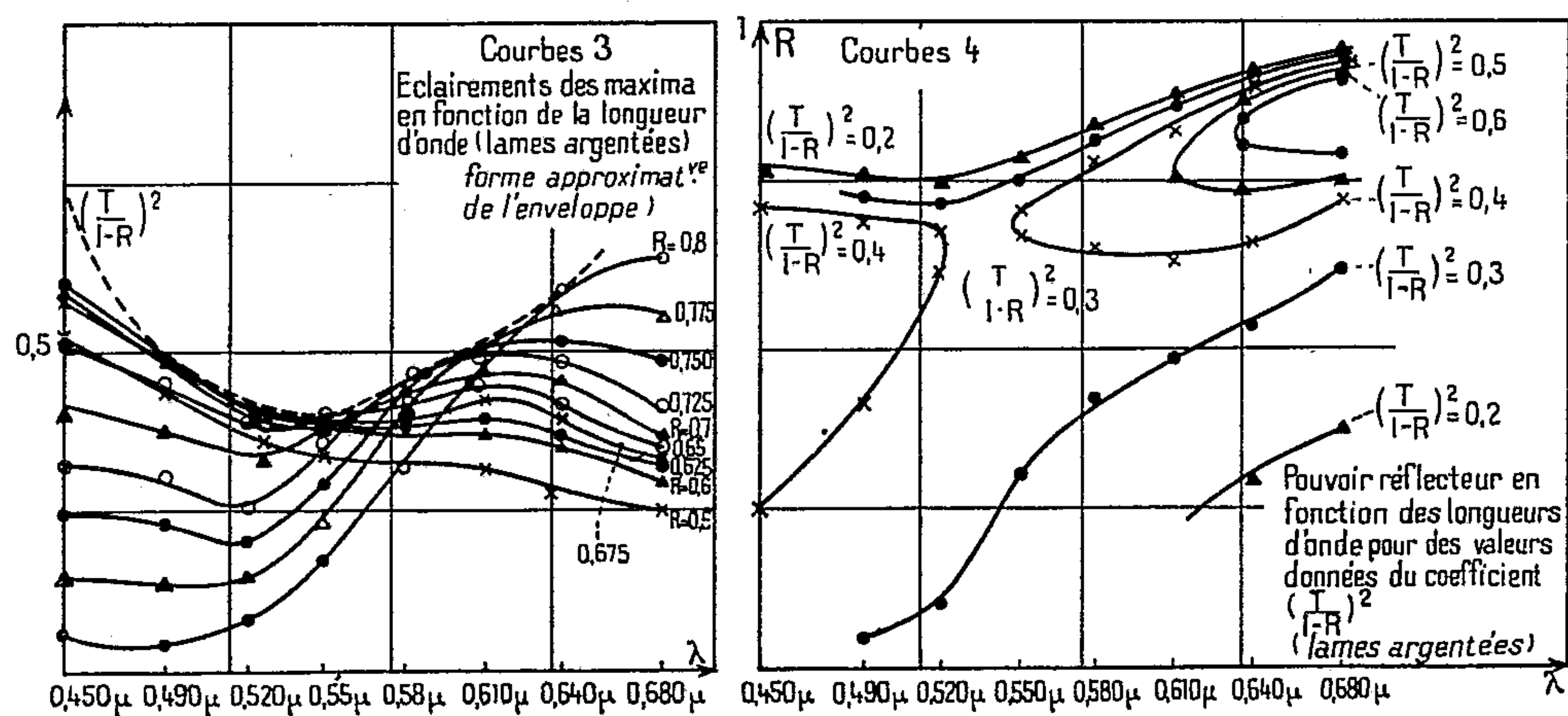
([3]) *Colloque de Marseille*, 1949.

moins, nous croyons utile de publier nos résultats car ils représentent qualitativement l'allure des phénomènes et couvrent un domaine plus étendu en pouvoir réflecteur ou en longueur d'onde.

Il s'agit de déterminer une surface : $f(y, R, \lambda) = 0$, λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée.



Les diagrammes 1 et 2 donnent les courbes de niveau $\lambda = \text{const}$. Toutes présentent le maximum signalé par Dufour. Ces maxima se groupent sur une courbe en forme de U. Les courbes couperaient l'axe des R en des points correspondant au pouvoir reflecteur du métal massif.



Le diagramme 3 donne le réseau $R = \text{constante}$. Toutes ces courbes sont tangentes à un contour apparent.

Le diagramme 4 est une carte de la surface en courbes $y = \text{constante}$; on voit que, pour l'argent la surface caractéristique a la forme d'une selle de cheval; les couches sont surtout avantageuses dans le rouge et leurs qualités doivent encore s'améliorer au delà de $\lambda = 0,680\ \mu$.

Nous avons fait également des mesures pour l'aluminium ([4]). Comme Dufour l'a signalé, les courbes $\lambda =$ constante ne présentent plus de maximum; y décroît lentement pour $R < 0,6$; et tombe rapidement vers zéro quand R tend vers 1. Si λ augmente, la courbe se décale vers le bas et vers la droite.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Nouvelles mesures sur les anomalies de polarisation dans le spectre de Raman de la calcite.* Note de M[me] **Lucienne Couture-Mathieu** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

Mesure de l'intensité diffusée transversalement en lumière polarisée par un cristal de calcite, pour des orientations variées de l'axe optique dans le plan de diffusion.

La raie $1085\ cm^{-1}$ du spectre de Raman de la calcite, qui correspond à la pulsation des ions CO_3, présente des anomalies de polarisation ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). L'anomalie la plus importante consiste dans l'apparition, dans le tenseur de polarisabilité dérivé, d'un coefficient ε_{XY} (Z est l'axe ternaire du cristal, Y un axe binaire; XYZ est trirectangle) interdit par les règles de symétrie ordinaires; de plus, la valeur de ce coefficient est différente dans différents cas d'observation.

Pour introduire la dissymétrie nécessaire à l'apparition de tels phénomènes, on peut considérer, comme nous l'avons fait pour l'interprétation des spectres des cristaux piézoélectriques ([5]), le fait que la longueur d'onde des ondes élastiques de diffusion est finie. Si l'on désigne par $\vec{k}$ le vecteur d'onde, les mesures de R. Aynard ([4]) relatives au coefficient ε_{XY} peuvent se résumer ainsi : $\varepsilon_{XY}^2 \simeq 0,6$ pour $\widehat{Z, k} = \pm 45°$, $\varepsilon_{XY}^2 \simeq 0,1$ pour $\widehat{Z, k} = 90°$. Nous avons cherché à mesurer le coefficient ε_{XY} pour de nombreuses valeurs de $\theta = \widehat{Z, k}$. Pour cela, nous avons taillé un cristal de calcite en forme de cylindre circulaire ([5]) l'axe Z du cristal étant perpendiculaire à l'axe du cylindre, nous faisions varier son orientation dans le plan de diffusion. Deux parallélépipèdes cristallins d'orientation différente nous ont servi à contrôler, pour certaines valeurs de θ, les mesures faites sur le cylindre. θ peut varier de $-\pi$ à $+\pi$; par raison de symétrie, les résultats doivent être les mêmes pour $\theta = \theta_0$ et $\theta = \theta_0 + \pi$; d'autre part les résultats de R. Aynard, vérifiés par nous, ont montré que ε_{XY}^2 avait la même valeur pour $\theta = \pm 45°$; nous avons supposé qu'il en était de

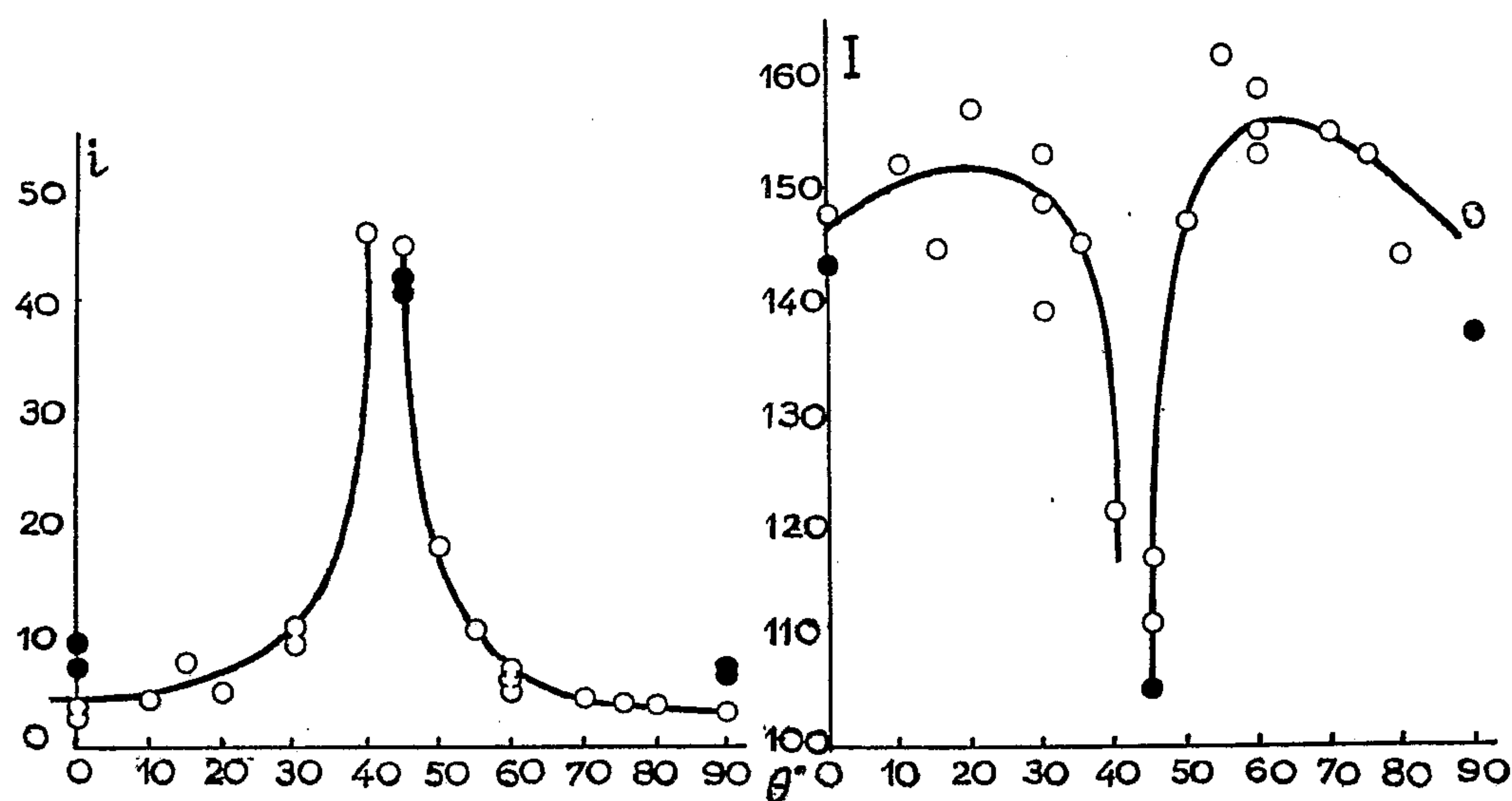
([4]) E. Collet, *Diplôme d'Études Supérieures.*, Lille, 1953.

([1]) J. Cabannes et D. Osborne, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 156.
([2]) H. Michalke, *Z. Physik*, 108, 1938, p. 438.
([3]) L. Couture, *Ann. Phys.*, 2, 1947, p. 5.
([4]) R. Aynard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2352.
([5]) J. P. Mathieu et L. Couture-Mathieu, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 271.

même pour $\theta = \pm \theta_0$, θ_0 étant quelconque, ce qui limitait notre étude au domaine de variation de θ compris entre o et 90°. Le sens de θ est tel que pour $\theta = + 45°$, Z est parallèle à la direction de diffusion. La lumière incidente est polarisée perpendiculairement au plan de diffusion. La lumière diffusée est analysée en i (parallèle au plan de diffusion) et I (perpendiculaire au plan de diffusion). On a alors

(1) $$i = [\varepsilon_{XY}^{(\theta)} \sin(\theta + 45°) - \varepsilon_{ZX}^{(\theta)} \cos(\theta + 45°)]^2, \qquad I = \varepsilon_{XX}^{(\theta)2},$$

si l'on suppose qu'un tenseur symétrique quelconque, fonction de θ, représente le phénomène.



Nous avons comparé entre elles les intensités i et I de sept ou huit spectres obtenus sur une même plaque photographique pour différentes valeurs de θ, avec des temps de pose égaux, et un éclairement par des arcs dont la tension aux bornes était maintenue constante; la fente du spectrographe était large (1 mm) afin de réduire les erreurs de photométrie photographique.

Les résultats expérimentaux sont donnés par la figure, où les points clairs se rapportent aux mesures faites avec le cylindre, les points foncés aux mesures faites avec les parallélépipèdes. On constate une forte variation de i et de I au voisinage de 40-45°. Les régions diffusant les spectres i varient dans le cristal, à cause de la biréfringence. L'éclairement de l'ensemble du cristal n'étant pas uniforme, surtout pour le cristal en cylindre, il peut en résulter une cause d'erreur assez considérable; d'autre part, le coefficient de réflexion à l'entrée et à la sortie du cristal varie pour i avec θ. Cependant, aucune de ces deux causes d'erreurs n'est suffisante pour expliquer les variations de i et aucune ne joue dans le spectre I.

La variation de i au voisinage de 45° ne peut s'expliquer que par la variation du coefficient ε_{XY}; en effet, dans cette région, la formule (I) montre que la contribution du coefficient ε_{ZX} est négligeable. Dans cette même région, $I = \varepsilon_{XX}^{(0)^2}$ subit une forte diminution, de sorte que la somme $I + i$ reste sensiblement constante. Des valeurs précises de la diminution du coefficient $\varepsilon_{XX}^{(0)}$ sont données par les mesures suivantes :

$$\frac{\varepsilon_{XX}^{(45^\circ)^2}}{\varepsilon_{XX}^{(0^\circ)^2}} = 0,76 \pm 0,02\,; \qquad \frac{\varepsilon_{XX}^{(45^\circ)^2}}{\varepsilon_{XX}^{(90^\circ)^2}} = 0,75 \pm 0,02.$$

On constate donc une dépolarisation de la raie de pulsation, qui se traduit expérimentalement par l'accroissement de $\varepsilon_{XY}^{(0)}$ *et la diminution de* $\varepsilon_{XX}^{(0)}$.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Relation expérimentale entre le parcours dans l'air et le parcours dans les émulsions des particules α d'énergie inférieure à* 5 MeV. Note (*) de MM. **Georges Hinschberger**, **Alexandre Stirling** et **Georges Ambrosino**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Un dépôt mince de polonium sur une lame d'argent fournit des particules α tombant sur une plaque Ilford C_2 ou E_1. Le rayonnement est canalisé par une grille formée de canaux rectilignes de longueur croissant depuis 0,5 cm jusqu'à 4 cm. La distance de la source au point d'impact d'une particule dans l'émulsion est connue avec une précision meilleure que le dixième de millimètre; le parcours dans l'air est ramené aux conditions habituelles (15°C, 760 mm de mercure). Le parcours dans l'air des α du polonium étant 3,843 cm, on obtient par différence le parcours dans l'air qui caractérise la particule à son entrée dans l'émulsion. Afin d'éliminer l'influence possible des variations de la qualité de la plaque, un corps de référence, le polonium, imprègne l'émulsion et la longueur du parcours de son rayonnement a été prise égale à 22,36 μ, grandeur fixant la valeur en microns de l'unité expérimentale utilisée (division du micromètre oculaire).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Parcours dans l'air (cm)	3,843	3,34	3,29	3,24	3,03	2,86	2,75	2,72	2,43	2,37
Parcours dans l'émulsion (μ)	22,36	19,8	19,4	19,0	17,8	17,0	16,6	16,3	14,8	14,2
Parcours dans l'air (cm)	2,21	1,88	1,83	1,72	1,40	1,27	1,20	1,03	0,91	0,70
Parcours dans l'émulsion (μ)	13,6	11,6	11,2	10,7	8,6	8,3	7,5	6,5	5,9	4,5

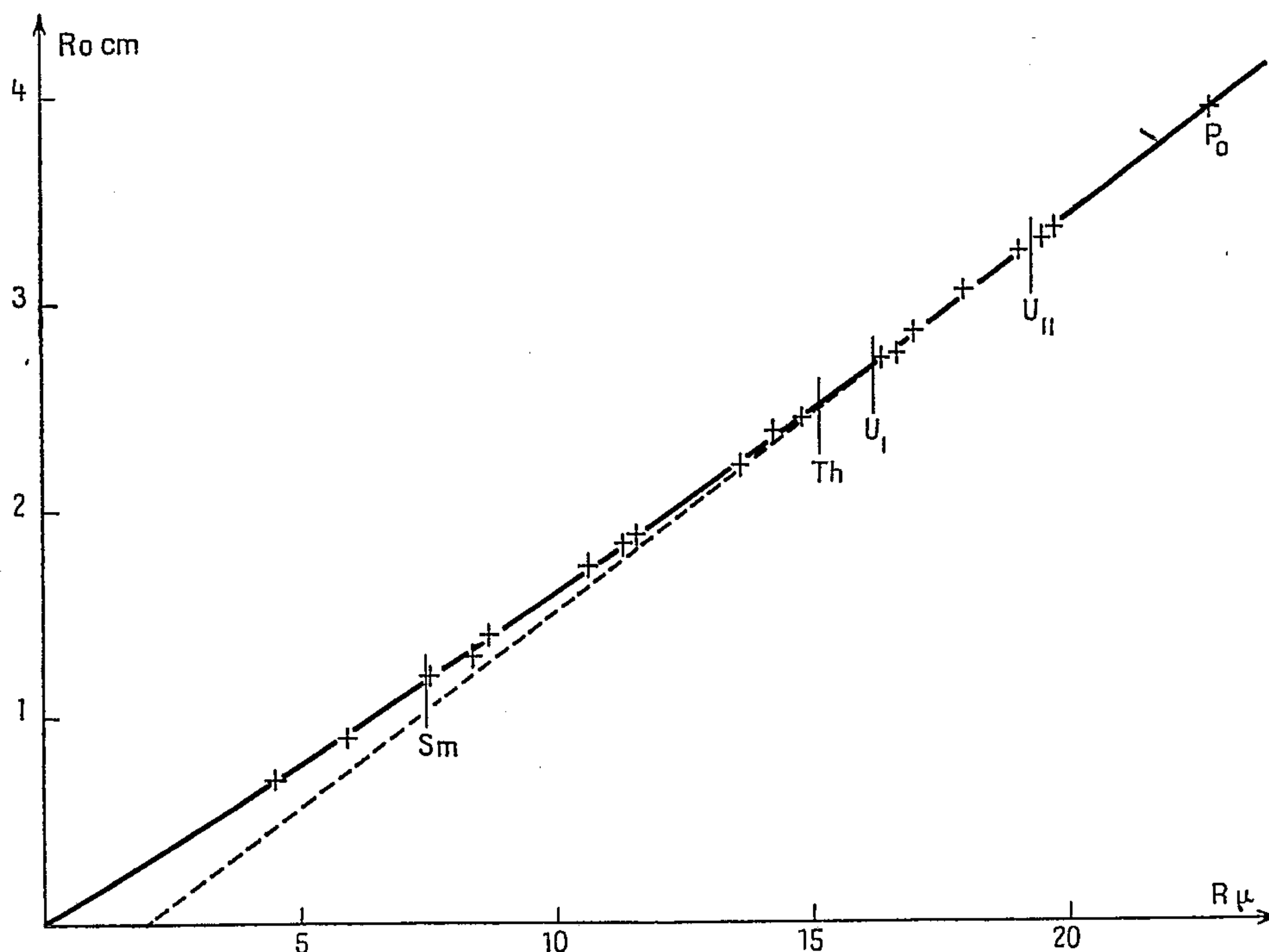
Les points expérimentaux présentent avec la courbe tracée sur la figure 1 un

(*) Séance du 27 avril 1953.

écart inférieur à 0,15 μ. Cette courbe offre une partie rectiligne entre 15 et 22,4 μ exprimée par

$$R_0 = 0,1879\,R - 0,358,$$

R_0 étant le parcours dans l'air en centimètres et R le parcours dans l'émulsion en microns.



Cette relation reste encore valable jusqu'à R = 50 μ. Le pouvoir d'arrêt de l'émulsion dans cette région est donc de 1 879. Aux basses énergies, il tombe à une valeur de l'ordre de 1 570.

En résumé, nous pensons que ces mesures permettent de déterminer, grâce aux émulsions, les parcours dans l'air à 0,02 cm près, c'est-à-dire l'énergie de la particule à 20 keV près, précision qui est celle de la relation énergie-parcours établie pour l'air.

Nous avons appliqué ces résultats à la mesure du parcours dans l'air des émetteurs UII, UI, Th, Sm et nous en avons déduit l'énergie grâce à la courbe de W. P. Jesse et J. Sadauskis [1].

	U II.	U I.	Th.	Sm.
R (μ).........	19,3	16,2	15,1	7,4 (5)
R_0 (cm).......	3,27	2,69	2,51	1,18
E (MeV)......	4,77	4,19	4,01	2,29

(1) *Phys. Rev.*, 78, 1950, p. 1.

La dernière détermination directe du parcours des particules α du samarium a été faite par Hosemann ([2]) qui trouvait la valeur 1,13 ± 0,03 cm.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le schéma de* $^{73}_{33}As$. Note (*) de MM. **Roland Barloutaud** et **Michel Sartory**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La capture K de $^{73}_{33}As$ de période voisine de 76 jours est accompagnée d'une transition très convertie de 52 keV ([1]), ([2]). Elliott et Deutsch ([1]) ont étudié cette radioactivité par spectrométrie magnétique et par des mesures de coïncidences; ils en déduisent que l'état excité à 52 keV de $^{73}_{32}Ge$ a une vie inférieure à 10^{-6} s. Nous avons repris l'étude de cette radioactivité à l'aide d'un compteur proportionnel double ([3]) (*fig.* 1).

Préparation de la source. — Une cible de 5 mg de Ge spectroscopiquement pur a été irradiée au cyclotron du Collège de France; ^{73}As était obtenu par la réaction $^{72}Ge\,(d, n)\,^{73}As$. Le radioarsenic a été entraîné par de l'arsenic inactif, puis une séparation isotopique a permis d'obtenir sur 0,01 mm d'aluminium ^{73}As sans entraîneur et débarrassé de toute trace détectable de ^{74}As (18 jours) dont l'intensité était à l'origine beaucoup plus importante que celle de ^{73}As. L'activité de cette source étant très faible; nous avons dû employer de grandes surfaces de dépôts actifs, réduisant notablement la résolution.

Étude du rayonnement de $^{73}_{33}As$. — L'étalonnage en énergie a été effectué sans changer le mélange, en introduisant dans le compteur, au moyen d'un sas, une source de ^{65}Zn émettant les rayons X du cuivre (8 keV). Comme les rayonnements émis à moins de 5 μs environ l'un de l'autre additionnent leurs énergies dans le compteur, le spectre énergétique (*fig.* 2 *a* et *b*) montre qu'il y a coïncidence (dans ce temps de résolution) entre la capture K et la transition de 52 keV. L'intensité X (toutes corrections effectuées) est très importante par rapport à celle des électrons de conversion. Si toutes les captures K de ^{73}As donnent naissance à l'état excité à 52 keV de ^{73}Ge, ce fait ne peut s'expliquer que par une valeur relativement faible du coefficient de conversion ([4]) ($\alpha \leqq 0{,}5$).

Évaluation du coefficient de conversion. — Nous avons effectué une déter-

---

([2]) *Z. Physik*, 99, 1936, p. 405.

(*) Séance du 4 mai 1953.

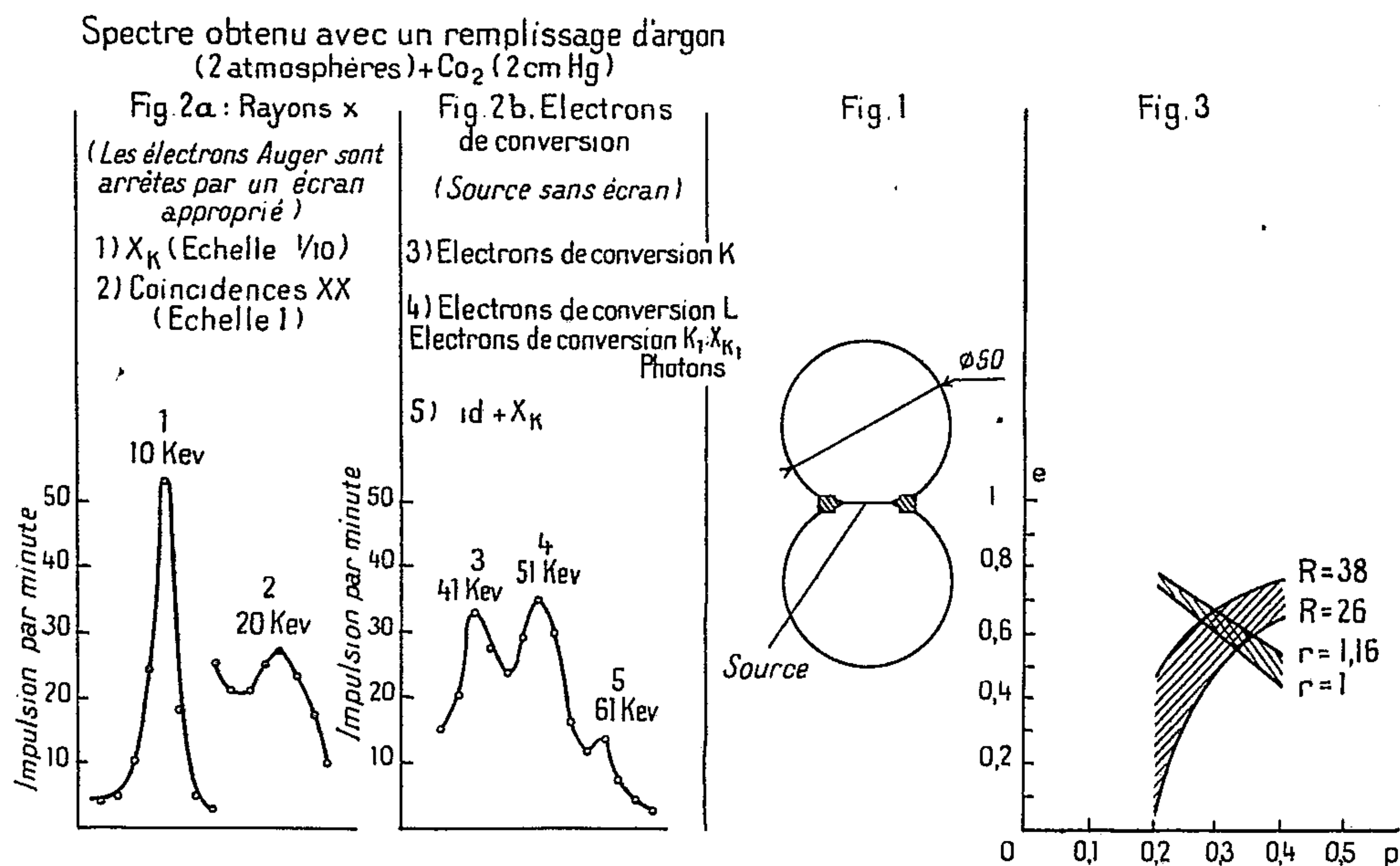
([1]) L. G. Elliot et M. Deutsch, *Phys. Rev.*, 63, 457 A.

([2]) D. A. Mc Cown, L. L. Woodward et M. L. Pool, *Phys. Rev.*, 74, p, 1315.

([3]) A paraître.

([4]) L'hypothèse qu'une fraction de la source serait un émetteur pur de rayons X du Ge de période voisine de celle de ^{73}As n'a pas été retenue. Seul ^{71}Ge (11 j.) pourrait produire cet effet, mais le spectre des impulsions n'a pas sensiblement varié pendant un mois environ.

mination grossière du rapport d'intensité entre tous les électrons de conversion et les photons de 52 keV détectés par le compteur proportionnel rempli de krypton (1 atm) afin d'obtenir une efficacité d'environ 5 % pour les γ ([5]). Les électrons étaient absorbés par un écran



de 5,9 mg/cm² d'aluminium. Il n'y a pas apparence de pic à 52 keV, néanmoins entre 34 et 55 keV une activité de (3 ± 1) impulsions par minute, supérieure aux fluctuations statistiques, a été trouvée; ceci conduit à une valeur de α de 10 ± 3 : nous considérerons donc $\alpha = 7$ comme une valeur minimum sûre de α, la valeur maximum restant mal déterminée.

Évaluation du rapport d'embranchement. — Ce dernier résultat, ainsi que l'absence de toute activité électronique en dehors des électrons de conversion du γ de 52 keV montrent qu'une fraction e des captures K par ^{73}As produit directement l'état fondamental de ^{73}G. Pour atteindre un ordre de grandeur de e, nous avons employé deux méthodes. La première consistait à comparer l'intensité de la raie X à l'intensité électronique totale; nous avons appelé r le rapport NX/Ne. La seconde consistait à comparer l'intensité de la raie X à celle de la raie due aux coïncidences XX; nous avons appelé R le rapport NX/NXX ([6]). Nous avons tenu compte pour calculer e : du rapport de fluorescence du Ge égal

([5]) Nous avons pris l'efficacité relative au parcours moyen dans le compteur (ceci n'est plus possible pour les X).

([6]) Nous avons tenu compte dans ce calcul du coefficient de conversion α que nous avons pris égal à 10; ceci introduit une correction faible dans la valeur de e.

à 0,50 ([7]), du rapport K/L égal à 5 ([1]); de l'angle solide effectif du compteur, de l'absorption des rayons X dans la source et de l'efficacité moyenne p de détection de ces X dans le compteur. Une détermination expérimentale de p a été faite pour les X du cuivre au moyen de ^{65}Zn dont le rapport β^+/K est assez bien connu ([8]); on peut ainsi évaluer assez grossièrement p pour les X de Ge ($p \sim 0,30$).

Nous avons trouvé $r = 1,08 \pm 0,08$ et $R = 32 \pm 6$. La valeur de e a été calculée en fonction de p et r ou de p et R. La figure 3 montre les variations de e en fonction de p pour les valeurs extrêmes de r et R. Une valeur de $p \sim 0,30$ donne, par ces deux méthodes, une valeur de e voisine de 0,6 (à ± 10 % près).

Conclusion. — Nous avons confirmé que l'état excité à 52 keV de ^{76}Ge a une vie courte : cet état ne peut donc pas être l'état $p_{1/2}$ prévu par le modèle des couches (^{73}Ge a un spin 9/2) ([9]). En utilisant la valeur de 5 pour le rapport α_K/α_L ([1]) et les valeurs calculées de α_K ([10]), ([11]), ([12]) notre détermination du coefficient total de conversion interne exclut le type E_1 ($\alpha_K \sim 3,5$) et le type M_1 ($\alpha_K \sim 5$). Toutefois, un mélange $E_1 + M_2$ n'est pas exclu.

Nous avons mis en évidence que 60 % environ des captures K donnent directement naissance à l'état fondamental de ^{73}Ge.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des rayonnements γ émis par l'ionium et le radiothorium.* Note (*) de MM. **Georges Bouissières, Paul Falk-Vairant, Michel Riou, Jean Teillac** et **Charles Victor**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Détermination, à l'aide d'un compteur à scintillations, des énergies et des intensités relatives, des raies γ de Io et RTh.

Mise en évidence de trois nouveaux rayonnements γ du RTh; 133 ± 2; 172 ± 4; 216 ± 3 KeV.

Nouvelle méthode de purification de Io et RTh

L'étude des rayonnements γ émis par Io et RTh a fait l'objet de travaux

([7]) C. D. Broyles, D. A. Thomas et S. K. Haynes, *Phys. Rev.*, 83, p. 715.

([8]) J. K. Major, *Phys. Rev.*, 86, 631 A.

([9]) C. H. Townes, *Phys. Rev.*, 76, p. 700.

([10]) Il est d'ailleurs possible que ces valeurs théoriques de α_K soient surestimées, si le cortège électronique n'a pas eu le temps de se réarranger entre la capture K de ^{73}As et la désexcitation de ^{73}Ge.

([11]) Rose, ORLN, 1.023.

([12]) B. I. Spinrad et L. B. Keller, *Phys. Rev.*, 84, n° 5, p. 1056.

(*) Séance du 4 mai 1953.

récents ([1]). F. Rasetti et R. Booth ([2]) avec un compteur à scintillations, ont précisé l'énergie et l'intensité des raies γ de Io. Nous avons entrepris simultanément une étude semblable sur Io et RTh, spécialement pour les rayonnements d'énergie supérieure à 100 keV.

Le compteur à scintillations comprend un cristal de INa (Tl) (épaisseur 7 à 20 mm) placé devant un photomultiplicateur E. M. I. 5311 relié à un amplificateur 2 Mc du Commissariat à l'Énergie atomique. Les impulsions sont analysées par un sélecteur à une bande variable.

L'étalonnage en énergie a été fait en étudiant les raies K et γ de 283 keV de ^{203}Hg, de 140 keV de ^{99}Tc*, de 84 keV du RTh et de 67 keV de Io, l'énergie de ces deux dernières raies étant connue avec une bonne précision à la suite de travaux de S. Rosenblum et ses collaborateurs sur les électrons de conversion ([1]). Les comparaisons d'intensités relatives sont été obtenues à partir des aires des courbes représentant la distribution.

Les sources d'Io étaient préparées à partir d'un nitrate de Th contenant 9 % d'Io. On effectuait la purification par extraction à l'éther ([3]) du produit en solution dans HNO_3, 8N (400 mg/cm^3). Après deux lavages de la phase organique avec cet acide, le nitrate de Th + Io était réextrait en agitant la solution éthérée avec un petit volume d'eau pure que l'on décantait et évaporait rapidement. En utilisant un volume d'éther (préalablement agité avec HNO_3 8N) égal à cinq fois celui de la solution aqueuse, on obtenait un produit très pur avec un rendement d'environ 30 %.

Dans l'étude du RTh, nous avons été conduits, afin d'éviter la contribution très gênante des produits de filiation, à effectuer une purification permanente pendant la durée des mesures. Nous avons utilisé des sources liquides obtenues par extraction de RTh avec une solution chloroformique d'acétylacétone à 25 %, d'une solution acétique de MsTh 1 + dérivés tamponnée à pH 5. Après deux lavages avec le tampon, 0,5 à 1 cm^3 de la solution était placé dans un tube de verre à fond mince, fixé au-dessus du phototube. Les dérivés étaient éliminés au fur et à mesure de leur formation par un lavage continu de la solution chloroformique avec le tampon acétique, contenant 5 cm^3/l d'acétylacétone. Un débit d'environ 1 cm^3/mn permettait sans perte notable de RTh d'éviter pendant plusieurs heures l'accumulation en proportion décelable des dérivés.

Nous donnons dans les figures les spectres obtenus pour I_0 et RTh. L'en-

---

([1]) Pour Io *voir* notamment I. Curie, *J. Phys. Rad.*, **10**, 1949, p. 381; M. Riou, *Ann. Phys.*, **8**, 1953 (à paraître); S. Rosenblum et M. Valadarès, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 501; pour RTh, *cf.* M. Riou, *Ann. Phys.*, 1953; S. Rosenblum, M. Valadarès et M. Guillot, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 238.

([2]) *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **28**, 1953, n° 1, p. 59.

([3]) Pour l'extraction par l'éther des nitrates de Th, Bi, Pb,; Ba, *voir* Bock et Bock, *Z. Anorg. Chem.*, **263**, 1950, p. 146.

semble des résultats obtenus avec ou sans filtre de Pb ou Cu est résumé dans le tableau ci-dessous :

I_0.	Raies (keV).........	15(L)	67	150 ± 3	200 ± 15(?)	254 ± 5
	Intensités relatives...	2000	100	12,5	~ 1	3
RTh.	Raies (keV).........	15(L)	84	133 ± 2	172 ± 4	$216 + 3$
	Intensités relatives...		100	14	10	17

Nous avons d'autre part déterminé l'intensité absolue de la raie de 67 keV de I_0 et obtenu $0,33 \pm 0,1$ photon par 100 désintégrations.

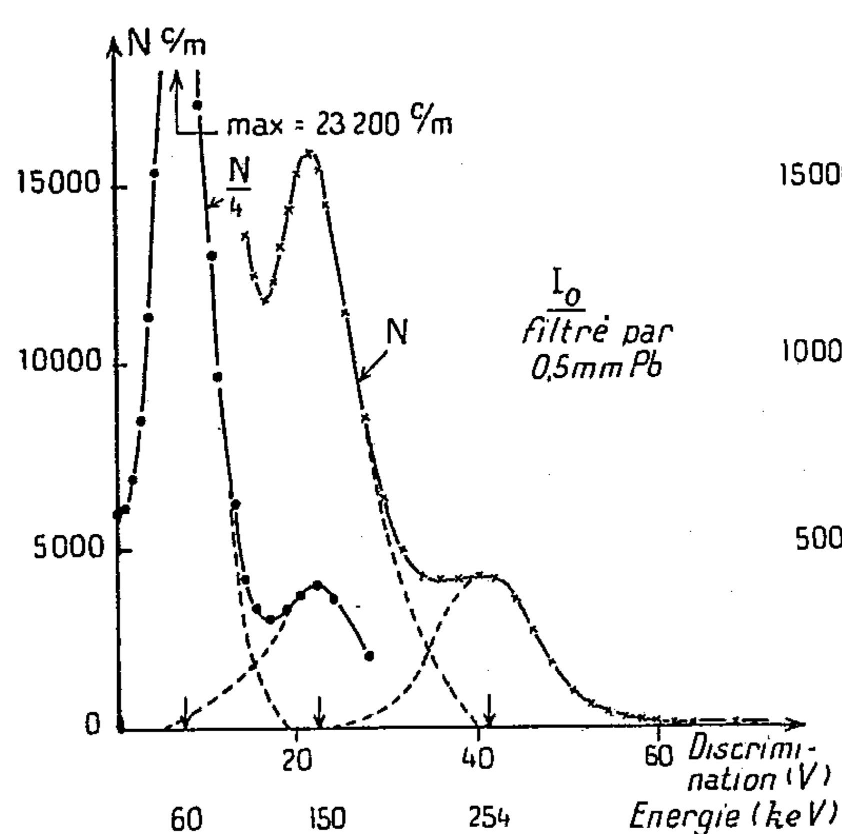


Fig. 1.

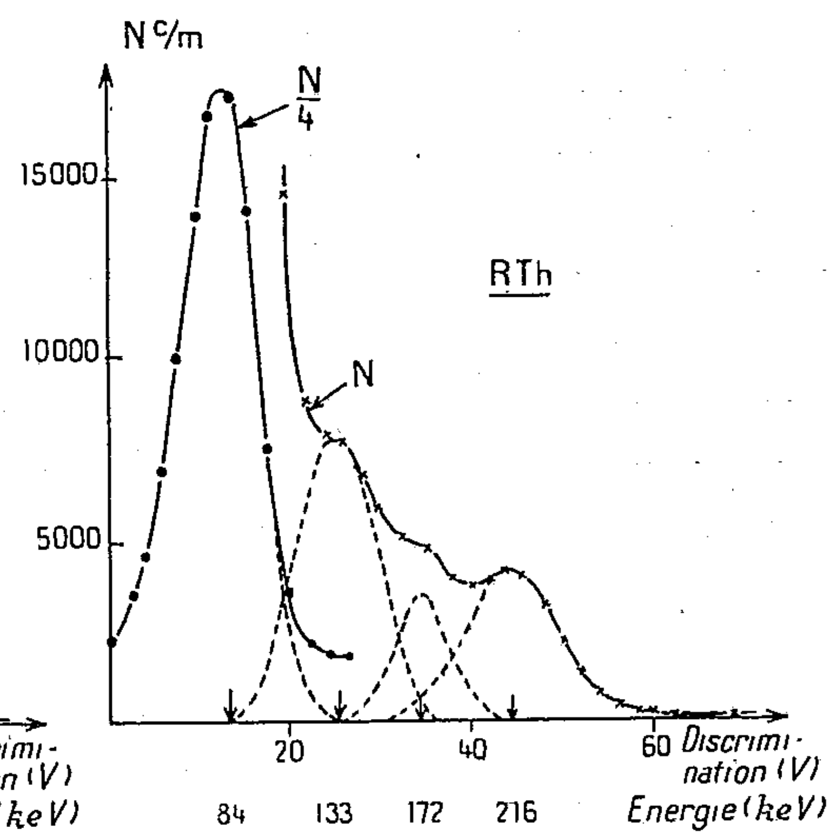


Fig. 2.

Nous discuterons ultérieurement plus en détail l'ensemble de ces résultats et leur comparaison avec ceux de la structure fine α ([4]). Cependant, on peut déjà remarquer que pour le RTh la raie de 133 keV correspond certainement à une transition entre un niveau à 216 keV et le niveau de 84 keV. De plus, les intensités relatives des raies γ de 133 keV et 216 keV conduisent à penser que le spin du niveau de 216 keV est 2 et la parité paire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition de la cryolithe fondue en creuset de graphite, et mise au point d'une méthode de cryoscopie en tenant compte.* Note (*) de M. **Pierre Mergault**, présentée par M. Eugène Darmois.

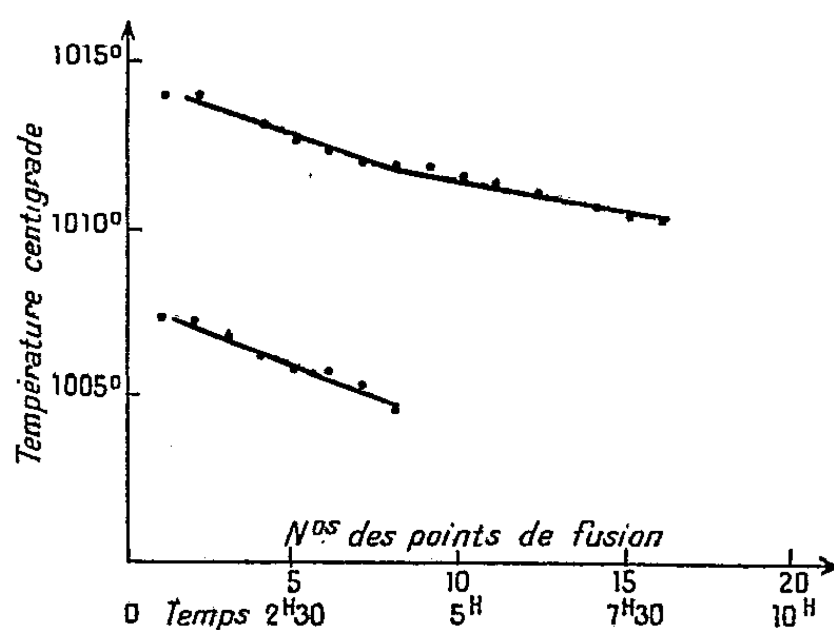
La décomposition de la cryolithe est mise en évidence d'abord par l'effet cryoscopique des produits de la décomposition, ensuite par une étude aux

([4]) M. Rosenblum nous a communiqué qu'il existe vraisemblablement pour le RTh une raie de structure fine α conduisant au niveau de 216 keV.

(*) Séance du 4 mai 1953.

rayons X des bains après fusion. 125 g de cryolithe naturelle du Groenland sont fondus dans un creuset de graphite recouvert d'un couvercle en graphite percé en son centre d'un trou de 10 mm de diamètre. La température est portée à 1 040°-1 050°, puis le bain est aussitôt refroidi, lentement, pour établir la courbe classique de refroidissement du bain, donnant à l'intersection de ses parties rectilignes le point de fusion du bain (point de solidification commençante). La température est prise au couple Le Châtelier, Pt — Pt Rh. La méthode consiste ici à prendre des points de fusion sans arrêt sur un même bain, chaque point de fusion étant séparé du suivant immédiat de 30 mn environ.

Les points de fusion successifs s'abaissent de façon sensiblement régulière. Les expériences portent sur deux sacs de cryolithe naturelle. Pour le premier sac, les premiers points de fusion de différents bains variaient de 1 011°,9 à 1 014°,6, et pour le deuxième sac, ils variaient de 1 007°,2 à 1 008°. Il semble donc résulter en premier lieu que le point de fusion de la cryolithe pure est au moins de 1 014° C. Voici deux courbes obtenues, la première se rapportant au premier sac, la deuxième au second sac.



La baisse du point de fusion de la cryolithe en fonction du temps montre que la décomposition tend vers un équilibre L'histoire du bain doit donc avoir une importance et c'est ce que l'on constate : sur un bain maintenu une heure à 1040-1050°C ou au-dessus, les abaissements de points de fusion successifs ne sont plus que de 0°,0 à 0°,2.

La cryoscopie de TiO_2, non dissocié dans la cryolithe, comme un essai d'électrolyse de sa solution cryolithique nous l'a montré, donne des résultats différents suivant l'histoire du bain. Ainsi sur un bain neuf, pour des molarités $m = 4{,}55 . 10^{-2}$ et $m = 9{,}1 . 10^{-2}$ on a trouvé respectivement $\Delta t/m = 54$ et $\Delta t/m = 53$. Tandis qu'une cryoscopie faite sur le bain dont il a été question ci-dessus, ayant servi à prendre 16 points de fusion consécutifs, on a trouvé $\Delta t/m = 40{,}2$, soit sensiblement la constante cryoscopique théorique

Nos des points de fusion.	Température en degré centigrade (t^oC).	Abaissement observé Δt^o.	Nos des points de fusion.	Température en degré centigrade (t^oC).	Abaissement observé Δt^o.
		1° *Prise de* 16 *points de fusion consécutifs.*			
					0,0
1	1014,0	0,0	9	1011,9	0,3
2	1014,0	0,5	10	1011,6	0,2
3	1013,5	0,4	11	1011,4	0,2
4	1013,1	0,4	12	1011,2	0,2
5	1012,7	0,3	13	1011,0	0,2
6	1012,4	0,4	14	1010,8	0,3
7	1012,0	0,1	15	1010,5	0,1
8	1011,9		16	1010,4	
		2° *Prise de* 8 *points de fusion consécutifs.*			
					0,4
1	1007,4	0,1	5	1005,9	0,1
2	1007,3	0,5	6	1005,8	0,4
3	1006,8	0,5	7	1005,4	0,7
4	1006,3		8	1004,7	

D'autre part, les cryoscopies de silicates ou d'oxydes salins déjà faites [1], [2], [3], ont montré que ceux-ci se comportent toujours comme des mélanges des oxydes constituants, du moins pour des concentrations pas trop élevées. On peut donc admettre que les produits de décomposition de la cryolithe ne gênent pas les effets cryoscopiques des corps étudiés, pourvu que l'on tienne compte de leur présence si l'on opère sur un bain n'ayant pas atteint son équilibre de décomposition. Les cryoscopies de TiO_2, donnant pour des concentrations inférieures à sa solubilité l'abaissement cryoscopique normal, ont pleinement confirmé cette façon de voir. C'est ainsi que dans la cryoscopie relatée ci-dessus de TiO_2 dans un bain neuf, il suffit de corriger les Δt^0 trouvés, de $0^o,52$ ($6\,\mu$V au couple Le Châtelier) la première fois, de $0^o,52 \times 2$ la deuxième fois, on trouve alors respectivement, $\Delta t/m = 43$, et $\Delta t/m = 42$ soit sensiblement la constante cryoscopique théorique.

L'étude aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, effectuée au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, des bains de cryolithe après fusion a confirmé cette décomposition de la cryolithe. Nous avons fait des prélèvements, à la surface, au milieu, et au fond du bain. La cryolithe avant fusion donne un cliché servant de référence ne contenant que les raies de la cryolithe. Puis, sur les prélèvements faits, on a essayé des séparations par centrifugation dans le bromoforme ou l'iodure de méthylène, la densité de la

---

(1) M. Rolin, *Thèse*, Paris, 1950.

(2) E. Darmois et G. Petit, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1555.

(3) G. Petit, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 615.

cryolithe étant comprise entre celles de ces deux liquides. En plus des raies de la cryolithe, on trouve pour le prélèvement en surface, un grand nombre de raies qui ne semblent pas correspondre à des corps connus et les trois raies principales, mais très faibles de NiO. Cet oxyde provenant de l'emploi d'un protège-couple en nickel plongeant dans le bain (1). Pour le prélèvement au milieu du bain, on n'a trouvé que les raies de la cryolithe, pour le prélèvement au fond en plus des raies de la cryolithe, on trouve celles du fluorure de sodium. Les études déjà faites sur la décomposition de la cryolithe à l'air, ont montré la présence de fluorure de sodium (4) et (5). Mais nous n'avons trouvé en aucun cas d'alumine β comme Bielietsky l'avait signalé (4), ni les raies de l'éventuelle variété allotropique d'aluminate de sodium signalées et étudiées par E. Bonnier et J. L. Andrieux (5). Le fluorure de sodium est aussi signalé comme produit de dissociation dans les essais pyrognostiques sur la cryolithe qu'effectuent les minéralogistes, ainsi que l'alumine qui se caractérise par bleuissement au cobalt (6).

CHIMIE PHYSIQUE. — *La fréquence infrarouge du groupe carbonyle dans les « cétones fulvéniques »*. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Nelson Fuson**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une étude théorique récente, Berthier, Pullman et Pontis (1) ont calculé les fréquences de valence C=O des composés suivants : cyclopentadiénone (1703 cm^{-1}), fluorénone (1684 cm^{-1}) dibenzo-1.2.7.8-fluorénone (1682 cm^{-1}). Ces valeurs numériques ont été déterminées sans tenir compte de l'effet de tension d'un cycle pentagonal; elles comportent cependant une conclusion importante : la diminution de la fréquence avec la grosseur de la molécule. Cette diminution s'oppose en effet à l'augmentation de la fréquence C=O avec la taille de la molécule pour les ortho et paraquinones (1), (2), (3), (4).

Des mesures de la fréquence C=O infrarouge dans les cétones fulvé-

(4) Bielietsky, *Legkie Metally*, 1937 (2) p. 16-18 et (4) p. 11-13.
(5) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1230.
(6) Picon, *Éléments de Minéralogie*, C. D. U., 1945.

(*) Séance du 4 mai 1953.
(1) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 367.
(2) M. L. Josien et N. Fuson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 19, 1952, p. 389.
(3) M. L. Josien et N. Fuson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1680.
(4) M. L. Josien, N. Fuson, T. M. Gregory et J. M. Lebas, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 331.
(5) E. D. Bergmann et Coll., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 661.
(6) E. D. Bergmann et S. Pinchas, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 537.

niques ont déjà été faites par E. D. Bergmann ([5]), ([6]); mais certains spectres ayant été enregistrés dans le chloroforme, il était nécessaire, en vue de pouvoir confronter la théorie avec l'expérience, de refaire les mesures en utilisant un solvant non polaire ([2]). Nous nous sommes servis pour cela d'échantillons mis à notre disposition par M. Bergmann, lui-même.

Résultats expérimentaux. — Les fréquences suivantes se réfèrent toutes à des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone : fluorénone, 1720; 3.4-benzofluorénone, 1719; 2.3-benzofluorénone, 1716; 1.2-benzofluorénone, 1709; 3.4.5.6-dibenzofluorénone, 1717; 1.2.3.4-dibenzofluorénone, 1708.

Les fréquences CO relatives à la cyclopentadiénone et à l'indone n'ont pu être mesurées directement; elles peuvent cependant être déduites des valeurs expérimentales trouvées pour ces mêmes cétones substituées.

Indone. — Les fréquences CO des substances suivantes ont été mesurées ([4]) : 2.3-diméthylindone, 1712; 2.3-diphénylindone, 1713; 2.3.6-tribromoindone, 1736; 2.3-diméthyl-1.4-naphtoquinone, 1660; 1.4-naphtoquinone, 1675; 2.3-dibromo-1.4-naphtoquinone, 1685. Ces valeurs permettent d'associer un abaissement de fréquence de 15 cm^{-1} à une substitution diméthylée en 2.3 et une augmentation de fréquence de 10 cm^{-1} à une substitution dibromée en 2.3; elles conduisent par suite à adopter pour la fréquence $C=O$ de l'indone non substituée le nombre 1727, avec une erreur probable inférieure à 3 cm^{-1}.

Cyclopentadiénone. — La tétraphénylcyclopentadiénone est le seul composé étudié expérimentalement (fréquence CO = 1710) ([5]). Si l'on admet un abaissement de fréquence identique à celui observé dans le cas de l'indone soit une diminution de (2×14) cm^{-1} pour les quatre phényls, l'on arrive à une fréquence $C=O$ de 1738 pour la cyclopentadiénone non substituée, avec une erreur probable inférieure à 5 cm^{-1}.

Conclusions. — 1. Dans la série cyclopentadiénone (1738), indone (1727), fluorénone (1720), 2.3-benzofluorénone (1716), on observe une diminution asymptotique de la fréquence $C=O$ avec la taille des molécules.

2. L'addition d'un noyau benzénique formant un angle concave autour du groupement CO provoque un brusque abaissement de la fréquence comparable à l'effet déjà observé chez les ortho et paraquinones ([3]), ([4]). Il en est ainsi pour la 1.2-benzofluorénone (1709) [2.3-benzofluorénone (1716)] et la 1.2.3.4-dibenzofluorénone (1708) [3.4.5.6-dibenzofluorénone (1717)]. D'autre part, l'addition d'un noyau benzénique à la fluorénone dans la position 3.4 (1719) semble un peu moins active que l'addition en 2.3 (1716); néanmoins la précision de nos résultats ne permet pas d'en décider définitivement. Ces phénomènes sont à rapprocher des

particularités des spectrogrammes ultraviolets de ces mêmes substances enregistrés par Orchin et Friedel ([7]) et discutés par Clemo et Felton ([8]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le potentiel de dissolution des alliages fer-chrome après abrasion en atmosphère inerte.* Note (*) de M. **Henry Hatwell**, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que la mesure du potentiel de dissolution permet de mettre en évidence, avec une très grande précision, la présence d'une pellicule d'oxyde sur la surface des métaux. L'élimination de ces couches d'oxydes, qui peut être presque complète, permet d'obtenir une valeur du potentiel qui est très proche de la valeur théorique. En particulier ce phénomène a été étudié par Chaudron, Lacombe et Youssov ([1]) sur de l'aluminium qui avait été poli électrolytiquement en atmosphère inerte.

Nous avons effectué des mesures sur des surfaces de différents métaux ayant subi une abrasion en atmosphère d'argon pur ([2]). Dans tous les cas, on tend nettement vers les valeurs du potentiel calculé à partir des données thermodynamiques. Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant :

	Al.	U.	Acier inoxydable 18/8.	Zr.
Électrolyte	NaCl 3 %	NaCl 3 %	KNO_3 3 %	NaCl 3 %
Potentiel après abrasion et séjour de 15 mn à l'air	— 0,80	— 0,660	+ 0,180	— 0,450
Potentiel après abrasion sous atmosphère d'argon	— 1,580	— 1,05	— 0,150	— 0,990

Pour procéder à ces mesures, nous avons utilisé l'appareil décrit dans la figure 1. Dans une atmosphère d'argon pur, l'éprouvette E à étudier est fixée sur la tige métallique C pivotant à frottement doux autour de son axe et permettant de mettre l'échantillon au contact de la petite meule M puis de l'immerger dans l'électrolyte de mesure. Un pont d'agar-agar relie le système à la demi-pile de référence (électrode au calomel saturée en KCl, $E_{cal} = 0{,}246$ V). Un robinet à deux voies permet d'introduire l'électrolyte de mesure et les solutions de rinçage et de vidanger l'appareil. Les éprouvettes étaient polies électrolytiquement et recouvertes d'un

([7]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3002.
([8]) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1658.

(*) Séance du 4 mai 1953.
([1]) *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 201.
([2]) La présente technique est à rapprocher du meulage, sous le vide institué par Courtel pour débarrasser un échantillon métallique de sa pellicule d'oxyde. *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 793.

vernis imperméable afin de présenter à l'électolyte uniquement la surface de métal ayant subi l'abrasion.

Nous avons appliqué cette méthode de mesure à des alliages de fer et de chrome. Le potentiel était mesuré dans une solution normale de sulfate ferreux. Strauss [3] a établi la courbe qui indique la variation des potentiels

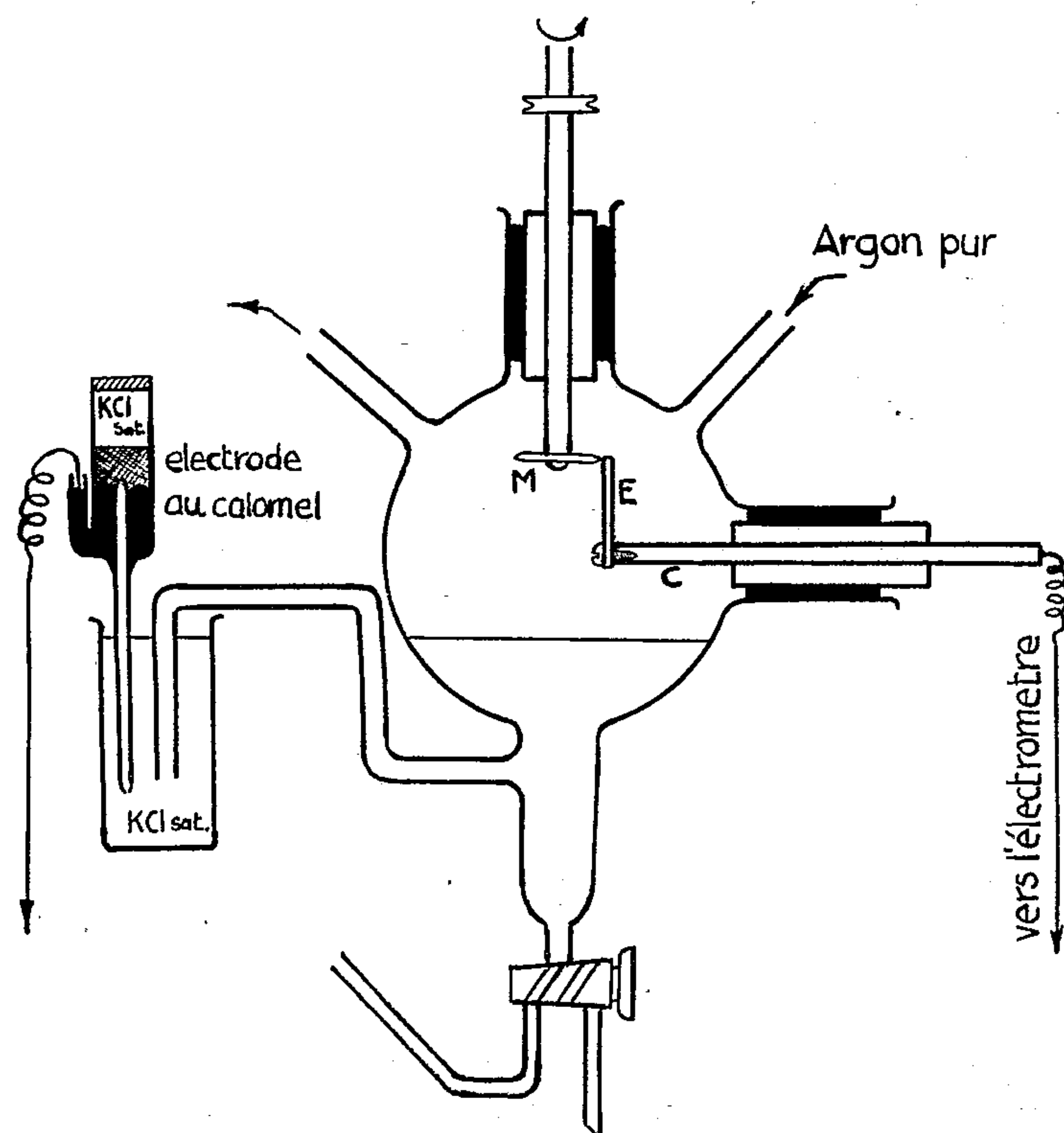


Fig. 1.

des alliages fer-chrome en fonction de la concentration en chrome; il observait un saut brusque pour une valeur comprise entre 8 et 12 % de chrome, conformément aux règles d'autoprotection de Tammann et Portevin.

Nous avons obtenu des résultats tout à fait comparables avec nos éprouvettes qui avaient été préalablement polies électrolytiquement. Nous avons constaté que pour une teneur en chrome inférieure à 12 atomes %, le potentiel était sensiblement égal à celui du fer pur (*fig.* 2). Mais au delà de cette teneur, l'alliage possède un potentiel positif par rapport à l'électrode au calomel et qui reste parfaitement constant lorsqu'on augmente la teneur en chrome.

---

(3) *Stahl und Eisen*, 45, 1925, p. 1198.

Mais lorsqu'on effectue les mesures sur des surfaces abrasées en atmosphère inerte, on ne constate plus aucune discontinuité. Nos expériences ont porté sur des alliages qui ont une concentration atomique de 0 à 25 %. Même ce dernier alliage, lorsqu'il est privé de sa pellicule superficielle par abrasion, présente également un potentiel très voisin de celui du fer pur.

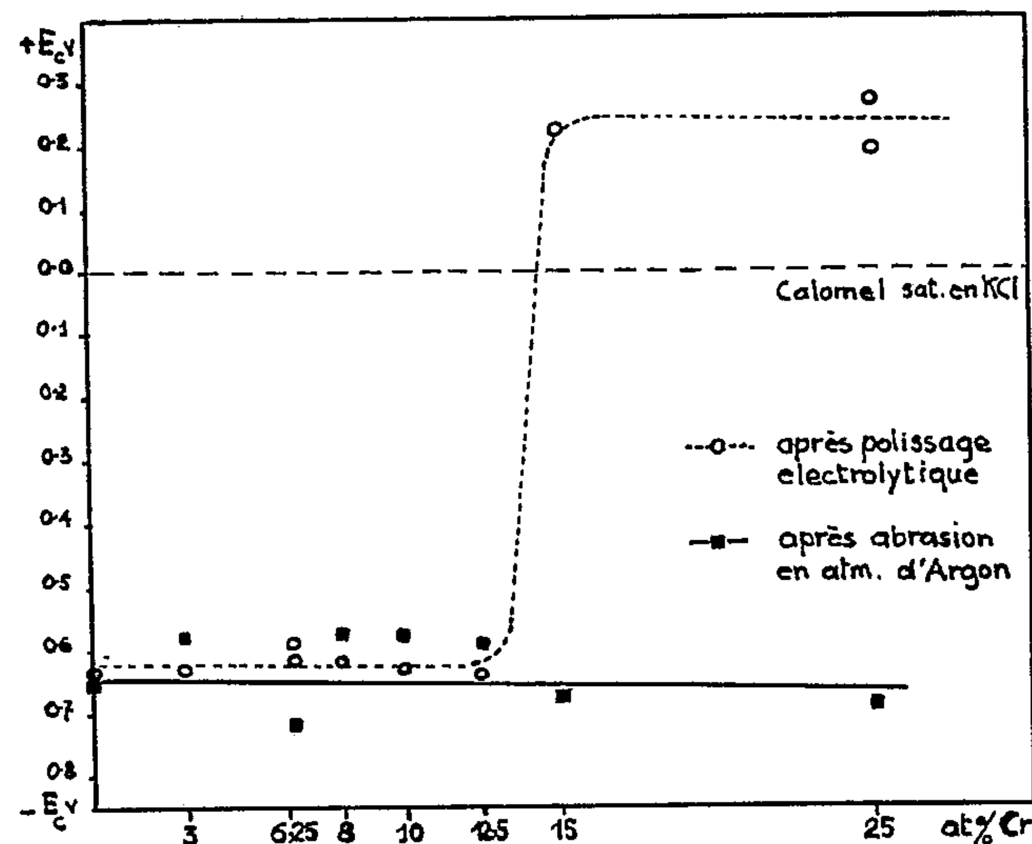


Fig. 2. — Potentiel des fer-chromes en fonction de la concentration en chrome dans une solution de sulfate ferreux. Après abrasion en atmosphère inerte, tous les alliages jusqu'à 25 atome% de chrome ont sensiblement le même potentiel que le fer pur.

Ces valeurs du potentiel obtenues après abrasion paraissent montrer que l'alliage n'est pas passif du fait de sa teneur élevée en chrome, mais par suite de l'existence d'une couche protectrice que l'on peut créer par oxydation et que l'on peut éliminer par une très légère abrasion.

Ces mesures effectuées en atmosphère inerte peuvent également permettre d'étudier d'autres procédés d'activation du métal.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur les effets des charges électriques macroscopiques formées à l'intérieur des solutions et leur importance dans le processus d'électrolyse.* Note de M. **José Lima-de-Faria**, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit des expériences qui semblent faire intervenir des charges électriques qui se forment à l'intérieur des solutions dans des régions de discontinuité du champ électrique. On montre aussi le rapport de ces expériences avec l'électrolyse des acides et des bases et le mécanisme des mobilités anormales des ions H^+ et OH^-.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit certaines expériences dans lesquelles on remplissait la partie inférieure d'un tube en U avec une solution

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1297.

concentrée d'un électrolyte, on ajoutait deux colonnes d'eau distillée, et l'on appliquait une différence de potentiel de 1500 V aux extrémités du tube. Les courbes $i - t$ (intensité du courant-temps) présentaient des aspects particuliers qui semblaient être liés à la formation de charges électriques.

Pour étudier séparément le comportement de chaque région électrodique nous avons fait des expériences semblables, mais en introduisant une des électrodes dans l'électrolyte (*fig.* 1). Nous avons travaillé avec des concentrations de 1 M, la colonne d'eau AB ayant 13 cm de hauteur, et les électrodes utilisées étant en platine. Si on utilise par exemple le KNO_3 et l'on introduit la cathode dans la colonne d'eau, alors la courbe *i-t* montre le comportement des ions K^+.

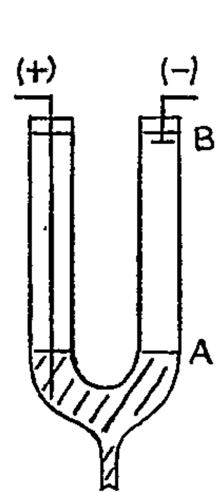


Fig. 1.

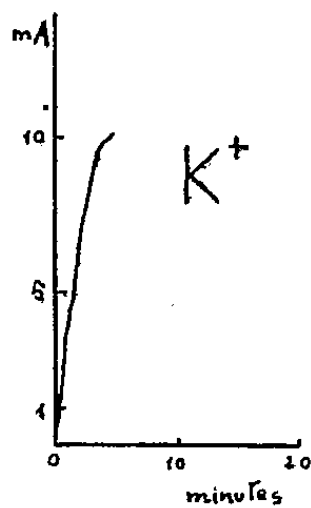


Fig. 2.

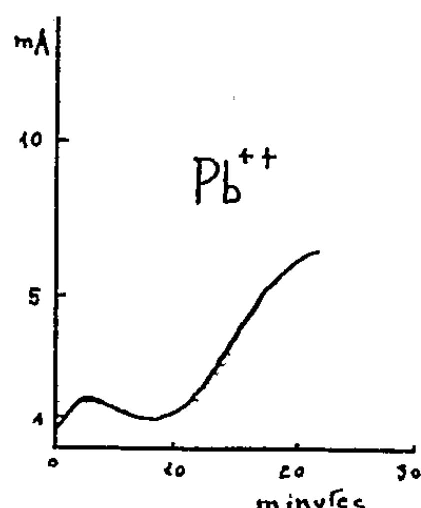


Fig. 3.

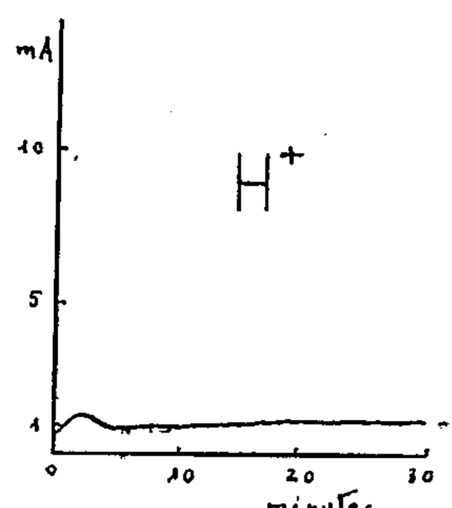


Fig. 4.

En étudiant différents électrolytes et faisant varier la position des électrodes, nous avons pu étudier ainsi le comportement de différents ions. Nous avons trouvé trois catégories fondamentales de courbes : *a.* le courant monte très rapidement, cas des ions K^+, Na^+, Mg^{++}, $SO_4^=$, NO_3^-, Cl^-, I^- (*fig.* 2); *b* le courant monte très peu au commencement, après il descend et puis remonte, cas du Pb^{++} (*fig.* 3) et *c.* le courant monte très peu, il descend et après devient presque stationnaire, cas des ions H^+, OH^-, Cu^{++} (*fig.* 4).

Il semble que cette différence de comportement des ions est liée à la formation d'ions secondaires aux électrodes. On peut supposer que dans le cas où il n'y a pas de formation d'ions secondaires, par exemple dans le cas des ions H^+, tout au commencement une certaine quantité d'ions H^+ traverse la région cathodique, car rien ne s'oppose à son trajet. Mais quand les ions H^+ auront pénétré suffisamment dans la région cathodique, ils donneront lieu à une charge positive qui contrariera le mouvement d'autres ions H^+ se dirigeant vers la cathode. La formation de la charge abaisse donc l'intensité du courant. Dans le cas des ions K^+, par exemple, la formation d'ions secondaires OH^- à la cathode compense partiellement la charge formée, et la discontinuité du potentiel existant initialement se détruit peu à peu.

Ces faits ne semblent pas aussi s'accorder avec l'hypothèse d'un mécanisme spécial pour les mobilités anormales des ions H^+ et OH^- (un mécanisme en chaîne par des molécules d'eau), car le comportement des ions H^+ et OH^- est

tout à fait semblable à celui des ions Cu^{++}. Si ce mécanisme spécial existait, il aurait été très probable de le constater dans ces expériences.

On sait que pendant l'électrolyse des solutions diluées d'acides ou de bases, il se forme une couche d'eau : du côté cathodique dans le cas des acides, et du côté anodique dans le cas des bases ([2]). Nous sommes enclins à penser qu'on peut expliquer la formation de cette couche d'eau par l'apparition de charges électriques. Par exemple, dans le cas des acides, il se formerait du côté cathodique une charge composée par un excès d'ions H^+ qui contrarierait, comme dans les expériences antérieures, le mouvement des autres ions se dirigeant vers la cathode ([3]).

Il serait probablement intéressant de voir si ces charges peuvent aussi intervenir dans le phénomène de la surtension.

On voit donc que la théorie d'Hittorf qui suppose la neutralité électrique à l'intérieur des solutions ne semble plus valable dans les conditions expérimentales citées ci-dessus.

MAGNÉTO-CHIMIE ANALYTIQUE. — *Identification des traces de samarium en présence de néodyme par cristallisation fractionnée des sulfates octohydratés de* Sm *et* Nd *dans le champ magnétique.* Note de MM. **Jean Blandin** et **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

Les sulfates de terres rares, du praséodyme au lutécium, dans les conditions normales d'acidité, cristallisent avec $8\,H_2O$ et sont isomorphes. Mais il existe une variation continue de la solubilité d'un sulfate au sulfate voisin, de sorte que l'on a souvent tenté de séparer les éléments des terres rares par cristallisation fractionnée de ces sels ([1]). La méthode peut s'appliquer, en particulier, à la séparation du samarium et du néodyme. D'après Jackson et Rienacker ([2]), les solubilités à 20° C des sulfates de ces deux éléments sont : pour Nd, de 7 g pour 100 g d'eau, et pour Sm, de 2,67 g pour 100 g d'eau. Il est donc possible, par cristallisation fractionnée d'un mélange de sulfates de Sm et de Nd, d'obtenir des cristaux riches en samarium, la solution s'enrichissant en néodyme plus soluble.

Pour mettre en évidence cette séparation, nous avons utilisé la méthode d'orientation des microcristaux dans le champ magnétique, mise au point par

---

([2]) P. Jolibois, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 858.

([3]) La formation de charges pendant l'électrolyse des acides a été déja admise par Cohen et Schnurmann, *Z. Physik*, **46**, 1928, p. 354, et par J. Palacios et M. T. Vignon, *Anales de Fisica y Quimica*, **41**, n^{os} **399**, **400**, **401**, 1945, p. 934.

([1]) Mosander, *Ann.*, **48**, 1843, p. 210-223.

([2]) *Chem. Soc.*, 1930, p. 1687-1691.

l'un de nous ([3]). Nous avons utilisé pour nos essais des produits très purs obtenus par échange d'ions au Laboratoire des Terres Rares du C.N.R.S. à Bellevue.

La cristallisation dans le champ magnétique des solutions légèrement sursaturées de chacun des deux sulfates montre que leur comportement est totalement différent : pour le sulfate de néodyme les microcristaux ont leur plus grande longueur parallèle à la direction du champ magnétique (*fig.* 1), tandis que pour le sulfate de samarium, ils se présentent sous forme de bâtonnets qui s'orientent perpendiculairement au champ (*fig.* 2).

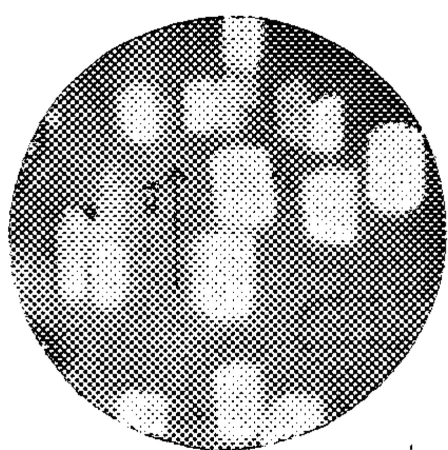


Fig. 1.

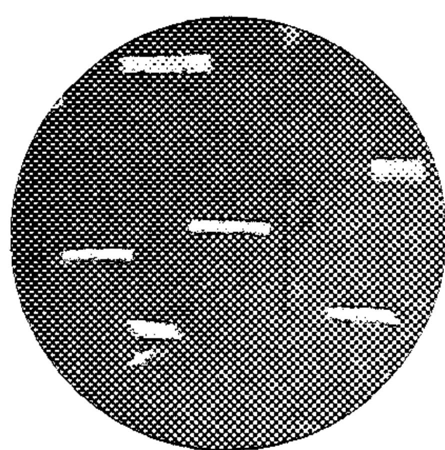


Fig. 2.

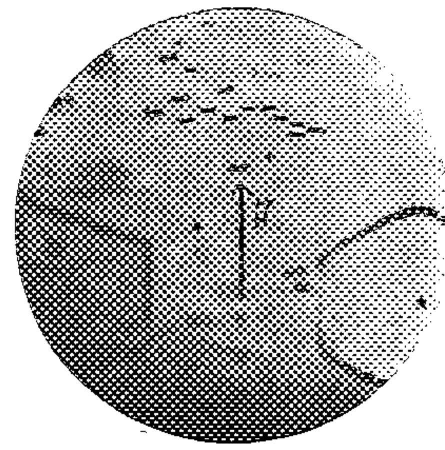


Fig. 3.

Ces différences de comportement peuvent s'expliquer théoriquement de la manière suivante :

a. $(SO_4)_3Nd_2$, $8H_2O$ appartient au système monoclinique, et ses paramètres ont des valeurs telles que

$$a:b:c = 2,980:1:1,997; \quad \beta = 118^\circ 18'.$$

Les solutions laissent déposer des microcristaux présentant des faces (001) bordées par les faces (100), $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$. L'axe *b* est parallèle à l'intersection des plans (001) et (100), cette intersection correspondant aux arêtes les plus développées du faciès. La mesure des coefficients d'aimantation principaux χ ([4]), montre que le coefficient d'aimantation qui a la valeur la plus élevée est situé suivant l'axe *b*. Ce dernier s'oriente donc parallèlement à la direction du champ, la position des cristaux obtenus sur la figure 1 est donc conforme à la théorie.

b. $(SO_4)_3Sm_2$, $8H_2O$ est un cristal isomorphe du précédent, et ses paramètres ont des valeurs telles que

$$a : b : c = 3,0326 : 1 : 2,0057 \quad \beta = 117^\circ 30'$$

([3]) J. Blandin, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1718; **229**, 1949, p. 1015 et 1075; A. Cotton, *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1775.

([4]) K. S. Krishnan et A. Mookherji, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **237**, 1938, p. 135-159.

Le faciès toutefois est différent de celui du cristal de sulfate de néodyme : ce sont les faces $(11\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(10\bar{1})$ qui sont bien développées, de sorte que le cristal se présente sous la forme d'un bâtonnet reposant sur la face $(10\bar{1})$. Les arêtes les plus développées sont formées par l'intersection des faces $(11\bar{1})$ et $(10\bar{1})$; la direction de cette intersection est normale au champ (*fig.* 2). Par suite l'intersection des faces (100) et $(10\bar{1})$, qui donne la direction de l'axe « *b* » est encore parallèle au champ. On a démontré que, pour un microcristal reposant sur une face $(p0r)$, l'axe « *b* » se dirige suivant le champ si :

$$\sin^2(\beta - \psi + \varphi) > \frac{\chi_1 - \chi_3}{\chi_1 - \chi_2} \qquad \text{avec} \quad \sin\varphi = \frac{pc \sin\beta}{(p^2c^2 + r^2a^2 - 2acpr\cos\beta)^{\frac{1}{2}}}$$

ψ est une constante magnétique définie dans une publication antérieure ([5]). Les différences des coefficients d'aimantation moléculaire sont :

$$\chi_{1\mathrm{M}} - \chi_{2\mathrm{M}} = 433, \qquad \chi_{1\mathrm{M}} - \chi_{3\mathrm{M}} = 52, \qquad \psi = 52^\circ 42'$$

En remplaçant les lettres par leur valeur, on trouve $0{,}933 > 0{,}120$, inégalité satisfaite : la position du microcristal dans le champ est bien conforme à la théorie.

Les résultats précédents permettent d'envisager la possibilité d'identifier l'un de ces deux sulfates en présence de l'autre par cristallisation fractionnée dans le champ magnétique.

Par exemple, nous avons opéré sur des solutions ayant la composition : 99 % de sulfate de Nd + 1 % de sulfate de Sm. Des observations au microscope polarisant à différents stades de la cristallisation montrent qu'il se dépose d'abord de très petits bâtonnets ayant la forme du sulfate de Sm, puis des cristaux présentant le faciès (001) du sulfate de néodyme (*fig.* 3). Si l'on augmente la proportion de Sm dans la solution, les bâtonnets formés sont plus gros.

Cette méthode permet donc de déceler l'ion Sm^{3+} en présence de l'ion Nd^{3+}, avec une sensibilité d'au moins 1 %.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Les configurations électroniques les plus probables dans les atomes et les molécules.* Note (*) de M. CLAUDE VROELANT, présentée par M. Louis de Broglie.

Une précédente Note ([1]) a permis de définir et de préciser l'importance des configurations électroniques les plus probables. Nous donnons ici un certain nombre de règles permettant de déterminer *a priori* ces configurations, suivies de quelques exemples d'applications et de problèmes que cette étude permet de résoudre.

([5]) J. BLANDIN, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1299.

(*) Séance du 16 mars 1953.

([1]) C. VROELANT, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1666.

Nous pouvons énoncer les règles suivantes :

1. Deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver au même point (ce qui est une conséquence du principe de Pauli). En raison de la continuité des fonctions d'onde, nous pouvons énoncer :

Dans la configuration la plus probable, deux électrons de même spin ne sont pas très proches.

2. *La corrélation est forte entre électrons de même spin et faible entre électrons de spins contraires* ([2]).

Ceci veut dire que la fonction d'onde variera peu si l'on déplace les électrons de même spin en conservant leurs positions relatives, même si on les déplace beaucoup par rapport aux électrons de spin opposé.

Au contraire un déplacement d'électrons de même spin l'un par rapport à l'autre fait varier beaucoup la fonction d'onde.

3. *Autour du noyau d'un atome, il existe des dispositions électroniques favorisées que l'on trouve dans les configurations électroniques les plus probables.* Elles correspondent en général à celle que l'on rencontre dans les atomes libres. En vertu de la règle précédente, il suffit de définir celles relatives à des électrons de même spin

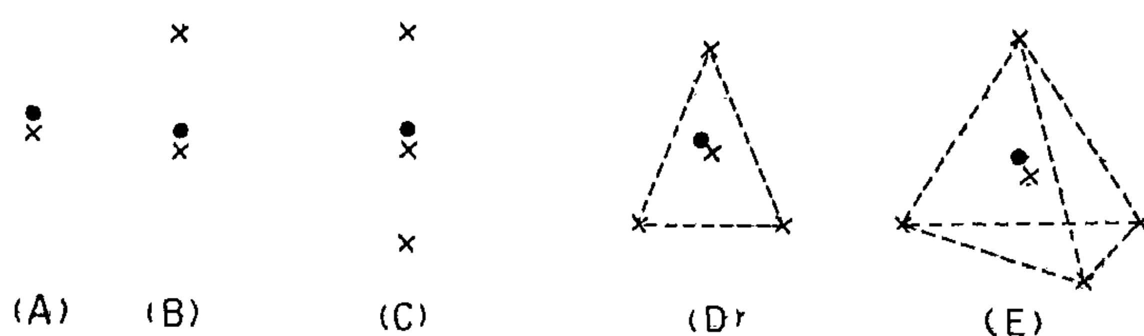
1 électron : il se place au noyau; couche K(A);

2 électrons : un au noyau, couche K; l'autre à une certaine distance, variable selon l'atome, couche L(B);

3 électrons : un au noyau, couche K; les deux autres à l'opposé l'un de l'autre, couche L(C);

4 électrons : un au noyau, couche K; les autres forment un triangle équilatéral dont le noyau est le centre, couche L(D).

5 électrons : un au noyau, couche K; les autres forment un tétraèdre régulier dont le noyau est le centre, couche L(E).



Au delà de 5 les électrons se placent : 5 selon la disposition (E), les autres formant les couches M, N,... pratiquement indépendamment de la couche L.

4. *Les électrons situés entre deux noyaux assurent la liaison entre ces deux noyaux* en respectant simultanément les dispositions données ci-dessus par rapport aux deux noyaux à la fois, dans la mesure du possible; les liaisons stables correspondent précisément à ce cas.

([2]) Lennard-Jones, *J. Chem. phys.*, 20, 1952, p. 1024.

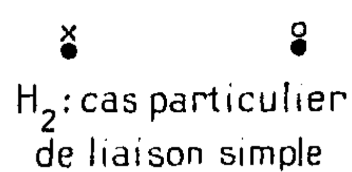
5. *En cas d'incertitude* dans la position de la configuration la plus probable après application de ces règles, *les répulsions électrostatiques tendent à écarter les électrons* et permettent de préciser la configuration la plus probable.

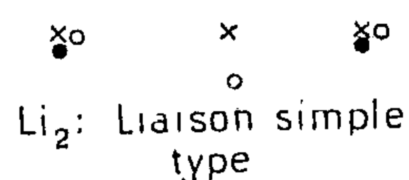
On peut ainsi déterminer les schémas relatifs à diverses molécules.

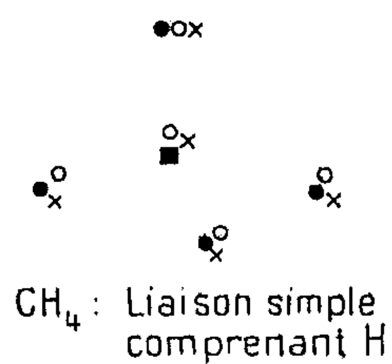
● ■ ▲ noyaux

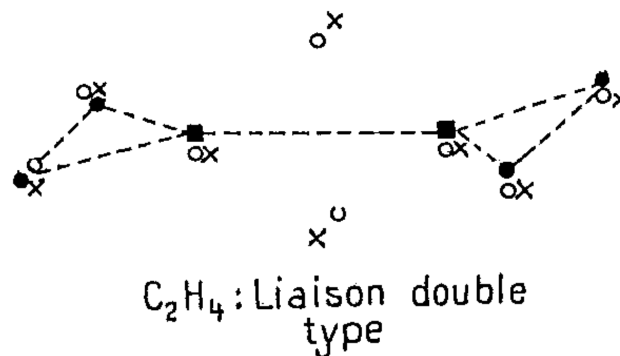
× électrons de spin + 1/2

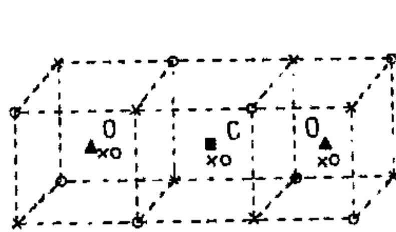
o électrons de spin - 1/2



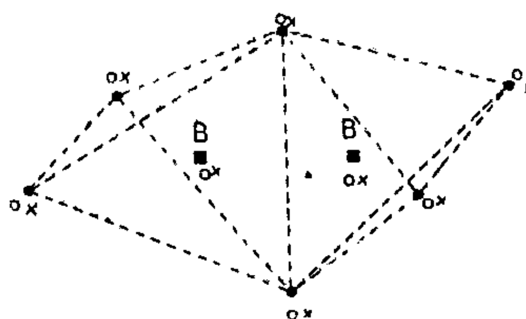




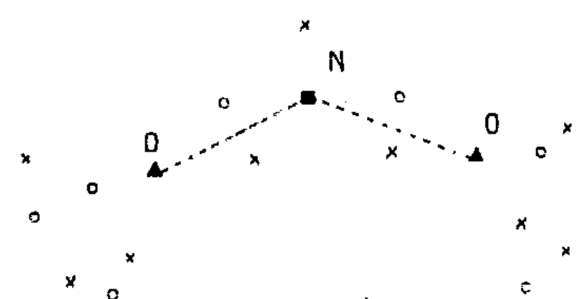




CO_2 : Cas particulier de double liaison avec incertitude levée par la répulsion électrostatique.

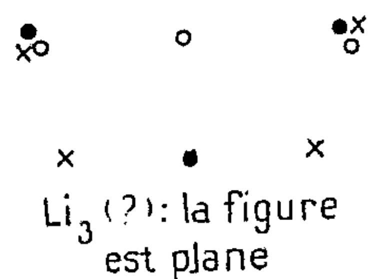


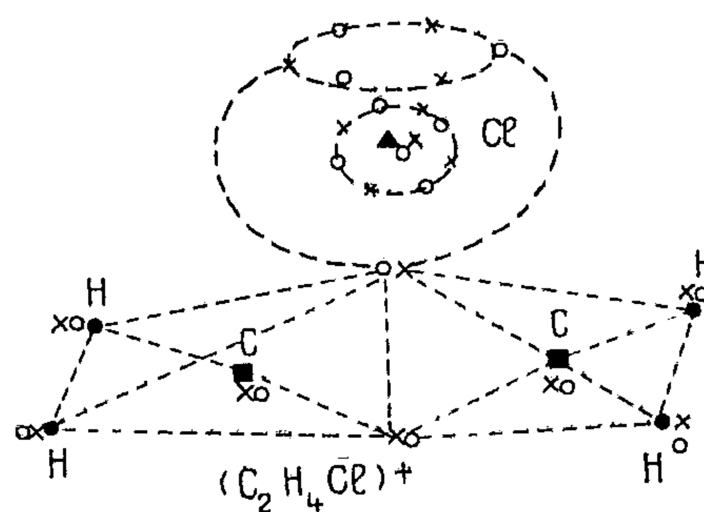
B_2H_6 : Les électrons placés sur les H centraux assurent à la fois les deux liaisons B—H.



NO_2 : Explique la non linéarité de NO_2. Remarquons qu'il n'y a pas ici de véritables paires électroniques.

On peut également utiliser cette représentation pour des complexes intermédiaires :





Il semble qu'il puisse être intéressant de caractériser de cette façon certains nouveaux types de liaisons comme les exemples viennent d'en être donnés (B_2H_6, $C_2H_4Cl^+$).

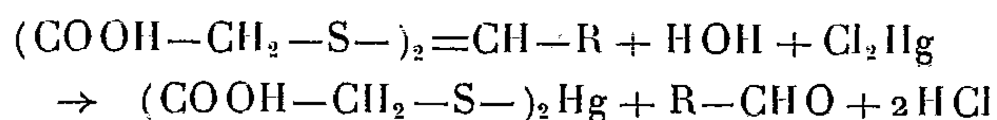
Ces schémas se rapprochent dans l'ensemble de ceux de Lewis, mais en diffèrent quelquefois dans les détails; ils ont une plus grande souplesse d'explications; et aussi ils correspondent à une signification précise dans le cadre de la mécanique quantique.

CHIMIE ANALYTIQUE — *Sur le dosage des thioacétals et des esters thioliques.*
Note (*) de MM. **Bernard Gauthier** et **Jacques Maillard**, présentée par M. Marcel Delépine

Les mercaptals et mercaptols peuvent être déterminés avec précision en utilisant l'action du brome en milieu aqueux. Le titrage est effectué en versant directement la solution bromure-bromate de potassium 0,1 N dans une solution acétique diluée de l'échantillon, en présence d'acide chlorhydrique.

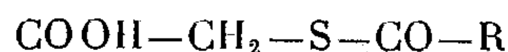
Dans une précédente Note ([1]), nous avons montré comment l'influence du brome, en milieu aqueux, pouvait conduire au semimicro-dosage des sulfures d'alcoyle et nous avons cherché par la suite à étendre cette action à la détermination d'autres groupements fonctionnels soufrés.

A. *Thioacétals.* — B. Holmberg ([2]) a montré que l'hydrolyse des thioacétals :



$$(COOH-CH_2-S-)_2{=}CH-R + HOH + Cl_2Hg \rightarrow (COOH-CH_2-S-)_2Hg + R-CHO + 2HCl$$

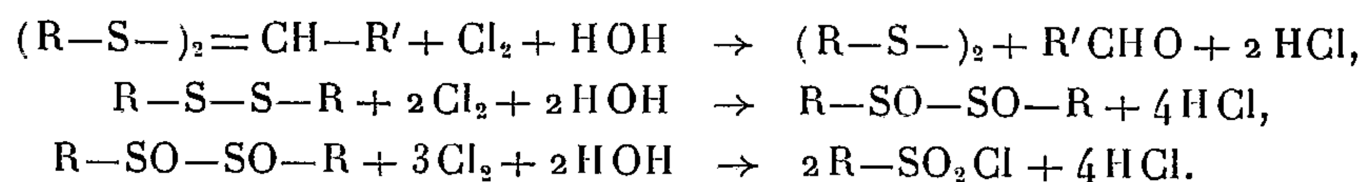
était complète par chauffage de ces corps, en présence d'acide chlorhydrique et pouvait conduire à des applications analytiques en titrant par l'iode 0,1 N le mercaptide formé. Par contre, les esters thioliques correspondants :



$$COOH-CH_2-S-CO-R$$

ne sont pas attaqués, dans des conditions similaires.

D'autre part, la décomposition des mercaptols et mercaptals, sous l'influence du chlore, en milieu aqueux, a déjà été étudiée ([3]). Il se forme successivement :



$$(R-S-)_2{=}CH-R' + Cl_2 + HOH \rightarrow (R-S-)_2 + R'CHO + 2HCl,$$
$$R-S-S-R + 2Cl_2 + 2HOH \rightarrow R-SO-SO-R + 4HCl,$$
$$R-SO-SO-R + 3Cl_2 + 2HOH \rightarrow 2R-SO_2Cl + 4HCl.$$

Il nous a paru plus intéressant et plus simple d'appliquer au dosage de ces

(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) B. Gauthier et J. Maillard, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1778.

([2]) *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, 22, 15 A, 1942, 10 pages.

([3]) S. W. Lee et G. Dougherty, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 81.

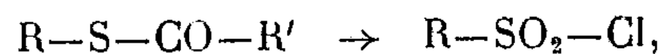
corps cette suite de réaction, plutôt que de recourir à la méthode d'hydrolyse proposée par Holmberg ([2]), car l'expérience a montré qu'en utilisant le brome à la place du chlore, les transformations envisagées étaient instantanées et quantitatives, alors que l'iode est sans action sur ce type de dérivés.

0,0002 mol de thioacétal sont dissous dans 25 cm³ d'acide acétique pur. La solution est additionnée de 10 cm³ d'eau distillée (les proportions indiquées peuvent être modifiées suivant la solubilité de l'échantillon) et de 20 cm³ d'acide chlorhydrique pur. (Il y a intérêt pour la netteté du virage à opérer en milieu fortement chlorhydrique). La solution est légèrement chauffée à 30-40° et additionnée goutte à goutte d'une solution de bromure-bromate de potassium 0,1 N jusqu'à légère coloration jaune persistante. Un essai à blanc est effectué d'autre part, pour corriger l'absorption du brome par le solvant.

Cette méthode, extension de celle proposée par Siggia ([4]) pour l'analyse des disulfures d'alcoyle, stade intermédiaire de la décomposition des thioacétals, nous a donné d'exellents résultats et s'est montrée très générale. Elle présente l'avantage de n'utiliser que de faibles quantités de substances puisque 12 atomes de brome réagissent sur 1 mol de thioacétal. Nous n'avons pas noté de réactions secondaires dues à la substitution du brome sur les corps, quelquefois fragiles, qui ont été expérimentés (*voir* tableau).

Corps.	*p.*	BrO_3K 0,1 N cm³.	Trouvé.	Pureté (%).
Acide di-(carboxyméthylthio) 3.3-dicéto-7.12 cholanique	0,1857	38,80	0,1839	99,0
	0,1687	35,50	0,1682	99,7
Acide di-(carboxyméthylthio) 3.3-céto-12 cholanique	0,0772	16,60	0,0769	99,3
Di-(carboxyméthylthio) 1.1-tétrahydro 1.2.3.4-naphtalène	0,0516	19,80	0,0514	99,7
	0,0412	16,00	0,0413	100,3
Di-(carboxyméthylthio) α-naphtyl méthane	0,0704	26,04	0,0698	99,2
	0,0606	22,60	0,0606	100,0
Di-(carboxyméthylthio) 1.1-phényl-1 éthane	0,0267	11,20	0,02665	99,8
	0,0527	22,25	0,05295	100,4
Glucose dibenzylmercaptal	0,0572	16,03	0,0572	100,0
Lactose dibenzylmercaptal	0,0513	14,52	0,0522	101,3

B. *Esters thioliques.* — L'action du chlore, en milieux aqueux, sur les esters thioliques, déjà étudiée ([5]), conduit aux sulfochlorures :



$$R{-}S{-}CO{-}R' \rightarrow R{-}SO_2{-}Cl,$$

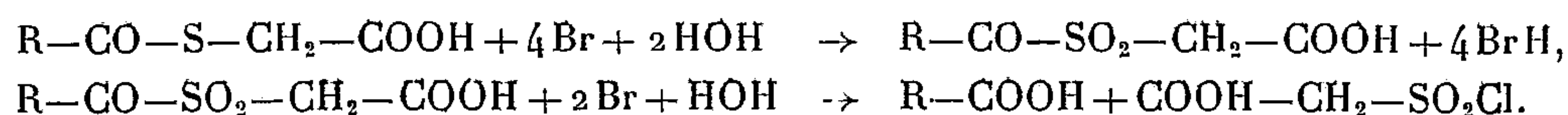
transformation souvent compliquée par la formation de R'—CO—Cl.

L'expérience a montré que le dosage direct de cette fonction, en suivant le procédé précédent, n'est pas intéressant. Le brome réagit trop lentement pour

(4) *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 20, 1948, p. 938.

(5) J. B. Douglas et T. B. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1486.

qu'il soit possible de préciser avec exactitude le terme du dosage. Toute autre s'est montrée, l'application de la méthode bromométrique usuelle, déjà utilisée, par ailleurs, avec succès (1). Les essais effectués montrent que six atomes de brome sont consommés, en des temps variables, il est vrai, par atome de soufre, ce qui conduit à admettre les deux réactions suivantes :



$$R-CO-S-CH_2-COOH + 4Br + 2HOH \rightarrow R-CO-SO_2-CH_2-COOH + 4BrH,$$
$$R-CO-SO_2-CH_2-COOH + 2Br + HOH \rightarrow R-COOH + COOH-CH_2-SO_2Cl.$$

Nous avons vérifié qu'en prolongeant le temps de contact, deux atomes de brome supplémentaires peuvent être fixés.

Corps.	Atomes de Br consommés.	Temps de bromuration (mn).	Pureté (%).
Acide S-benzoyl-mercaptoacétique	6	1	97,2
	8	35	100,2
Acide S(β-naphtoyl) mercaptoacétique........	6	3	99,0

La préparation des corps utilisés dans ces essais et les détails expérimentaux seront publiés ultérieurement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et l'évolution thermique de l'hydroxyde de nickel.* Note de MM. **André Merlin** et **Stanislas Teichner**, présentée par M. Paul Pascal.

L'hydroxyde de nickel précipité à partir d'une solution d'ions Ni^{++} par une base minérale telle que la potasse se présente le plus souvent sous forme d'un gel difficile à purifier (1). Une méthode de purification consiste à le laver par l'ammoniaque diluée (2). D'après une autre méthode l'hydroxyde est totalement dissous dans l'ammoniaque concentrée d'où il est précipité soit par ébullition (1) soit par un acide (3).

Le procédé que nous avons utilisé et qui ne semble pas avoir été décrit fait appel au complexe ammoniacal de nickel obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution d'un sel de nickel. L'ammoniac est ensuite chassé soit par ébullition sous pression atmosphérique ou réduite, soit par entraînement par la vapeur d'eau, ce qui dans tous les cas conduit à la précipitation d'un composé vert *pulvérulent*.

20 g de nitrate de nickel R. P. sont dissous dans 1 500 cm³ d'eau distillée. La solution verte est additionnée de 120 cm³ d'ammoniaque concentrée (10 M) R. P. et la solution bleue obtenue est ensuite débarrassée de l'ammoniac jusqu'à réaction négative au papier indi-

(1) R. Paris, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 840.
(2) H. Teichmann, *Ann.*, 156, 1870, p. 17.
(3) W. Bonsdorff, *Z. für anorg. Chem.*, 41, 1904, p. 136.

cateur jaune-brillant. Le précipité vert est lavé à l'eau distillée jusqu'à réaction négative au réactif de Nessler (absence de NH_4^+) et au sulfate ferreux (absence de NO_3^-). Il est ensuite séché à l'étuve à 60°C et placé en atmosphère de taux d'humidité constant.

Analyse. — Le diagramme des rayons X est celui de l'hydroxyde de nickel ([4]). La « perte au feu » à l'air à 900° C est de 22,3% du poids initial. Le résidu de calcination est l'oxyde de nickel anhydre. Les teneurs en N_2O_5 et en NH_3 déterminées par les méthodes micro-Dewarda et micro-Kjeldahl sont respectivement de 0,025% et de 0,05%. La teneur en CO_2 obtenue par le procédé Frésénius-Classen est de 0,4%. Le dosage direct de l'eau et un deuxième dosage de gaz carbonique ont été effectués par calcination de l'hydroxyde à 500° C dans un courant d'azote sec et décarbonaté, et il a été trouvé de nouveau une teneur de 0,4% de gaz carbonique et de 22,0 ± 0,2% d'eau correspondant à 1,17 ± 0,1 mol d'eau par molécule d'oxyde de nickel. Cette composition est constante quel que soit le procédé par lequel l'ammoniac a été chassé du complexe ammoniacal de nickel.

Il importe de différencier avec précision l'eau adsorbée de l'eau de constitution de l'hydroxyde de nickel. Dans ce but, nous avons soumis ce composé à une série de traitements isothermes dans le vide poussé jusqu'à poids constant, selon la méthode préconisée par l'un de nous ([5]). Dans le tableau ci-après figurent pour les différentes températures T du dernier traitement thermique la composition de l'hydroxyde de nickel, sa surface spécifique S mesurée par la méthode B. E. T. ([6]) et les résultats de l'examen aux rayons X.

T.	$\frac{H_2O}{NiO}$	S.	Structure cristalline.
20° C......	1,07	20 m²/g	$Ni(OH)_2$
60........	1,07	20	–
110........	1,07	20	–
140........	1,07	20	–
170........	1,07	20	–
190........	1,07	20	–
210 ([7]).....	0,7	75	$Ni(OH)_2$ (70 %) + NiO (30 %)
210........	0,06	170	NiO + traces de $Ni(OH)_2$
230........	0,06	170	–
280........	0,03	158	–
300........	0,01	150	NiO
400........	0,00	50	NiO

Il ressort de ces résultats que l'hydroxyde de nickel semble perdre toute eau adsorbée dès la température ambiante. Il accuse alors la composition NiO, 1,07 H_2O en désaccord net avec la formule stoechiomé-

([4]) Étude de structure cristalline aux rayons X effectuée par M. B. Imelik.

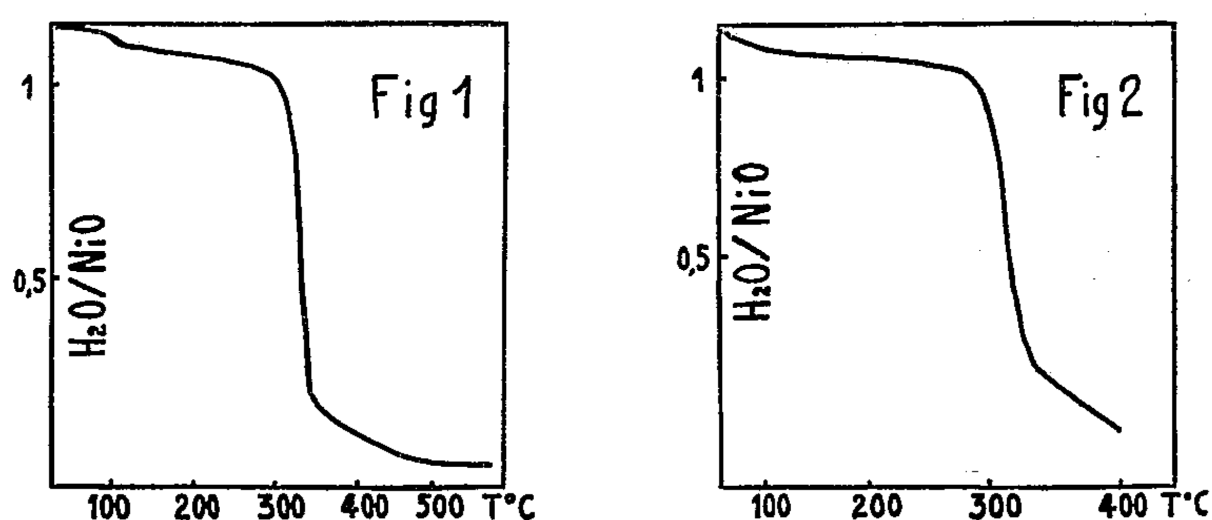
([5]) S. Teichner, *Thèse*, Lyon, 1950.

([6]) S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. A. C. S.*, 60, 1938, p. 309.

([7]) Traitement arrêté avant l'obtention du poids constant.

trique $Ni(OH)_2$. Ce résultat est confirmé par le dosage de l'eau non combinée au moyen du réactif de K. Fischer qui réagit uniquement avec l'eau en excès par rapport à la composition NiO, 1,07 H_2O.

Il importe de noter que l'arrêt de tout départ d'eau dans un intervalle de température d'environ 180° n'a pu être mis en évidence dans les expériences effectuées en *température linéairement croissante* (1°/mn) aussi bien sous pression atmosphérique (*fig.* 1) que dans le vide (*fig.* 2) ([8]). Ainsi, seul le traitement thermogravimétrique par paliers de température jusqu'à l'obtention de poids constant, traduisant une vitesse de montée de température infiniment lente ([9]), permet de différencier avec précision les deux sortes d'eau retenues initialement par l'hydroxyde de nickel.



Entre 190 et 210°C la perte presque complète de l'eau de constitution entraîne une augmentation importante de la surface spécifique. L'hydroxyde de nickel semble évoluer directement vers l'oxyde de nickel anhydre, alors qu'au contraire, les résultats obtenus en température linéairement croissante soit sous pression atmosphérique (*fig.* 1), soit dans le vide (*fig.* 2) accusent, après un départ incomplet de l'eau de constitution dans un *intervalle* de 150°, un ralentissement de la déshydratation pour une composition d'environ NiO, 0,22 H_2O. Dans les déshydratations non isothermes analogues, Hüttig et Peter ([10]) ont observé le même phénomène pour une composition NiO, 0,2-0,3 H_2O. La perte totale de l'eau de constitution se produit ainsi dans un intervalle de 300° environ.

Nous pensons que ce ralentissement dans le départ de l'eau de constitution n'est pas l'indice de l'existence d'un hydrate inférieur de l'oxyde de nickel, mais résulte plutôt de la difficulté d'élimination des dernières portions d'eau par suite de la formation d'une texture poreuse.

([8]) Expériences effectuées sur la balance à enregistrement automatique de C. et I. Eyraud.

([9]) L. Blanchin, B. Imelik et M. Prettre, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1029.

([10]) *Z. für anorg. Chem.*, **189**, 1930, p. 183.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur la formation des titanates de baryum.* Note de M. **William Freundlich**, présentée par M. Louis Hackspill.

La réaction entre le carbonate de baryum et le bioxyde de titane est suivie par analyse chimique et analyse cristallographique. Deux composés sont formés : monotitanate et orthotitanate de baryum ($BaTiO_3$ et Ba_2TiO_4). Par élévation de température le monotitanate se forme le premier. L'orthotitanate ne peut subsister en présence de TiO_2; il donne le monotitanate.

Plusieurs titanates de baryum ont été signalés sans identification chimique satisfaisante ni détermination de leurs conditions de formation. Nous avons étudié la réaction entre le carbonate de baryum et le bioxyde de titane pris dans les rapports mol. 1/1 ; 2/1 ; 2/3 ; 1/2 (comprimés et chauffés dans un four électrique à enroulements.) L'identification des titanates est basée ici sur la détermination de l'oxyde BaO combiné et l'analyse radiocristallographique. Deux composés seulement se sont manifestés, monotitanate $BaTiO_3$ et orthotitanate Ba_2TiO_4, l'un et l'autre déjà connus au point de vue cristallographique.

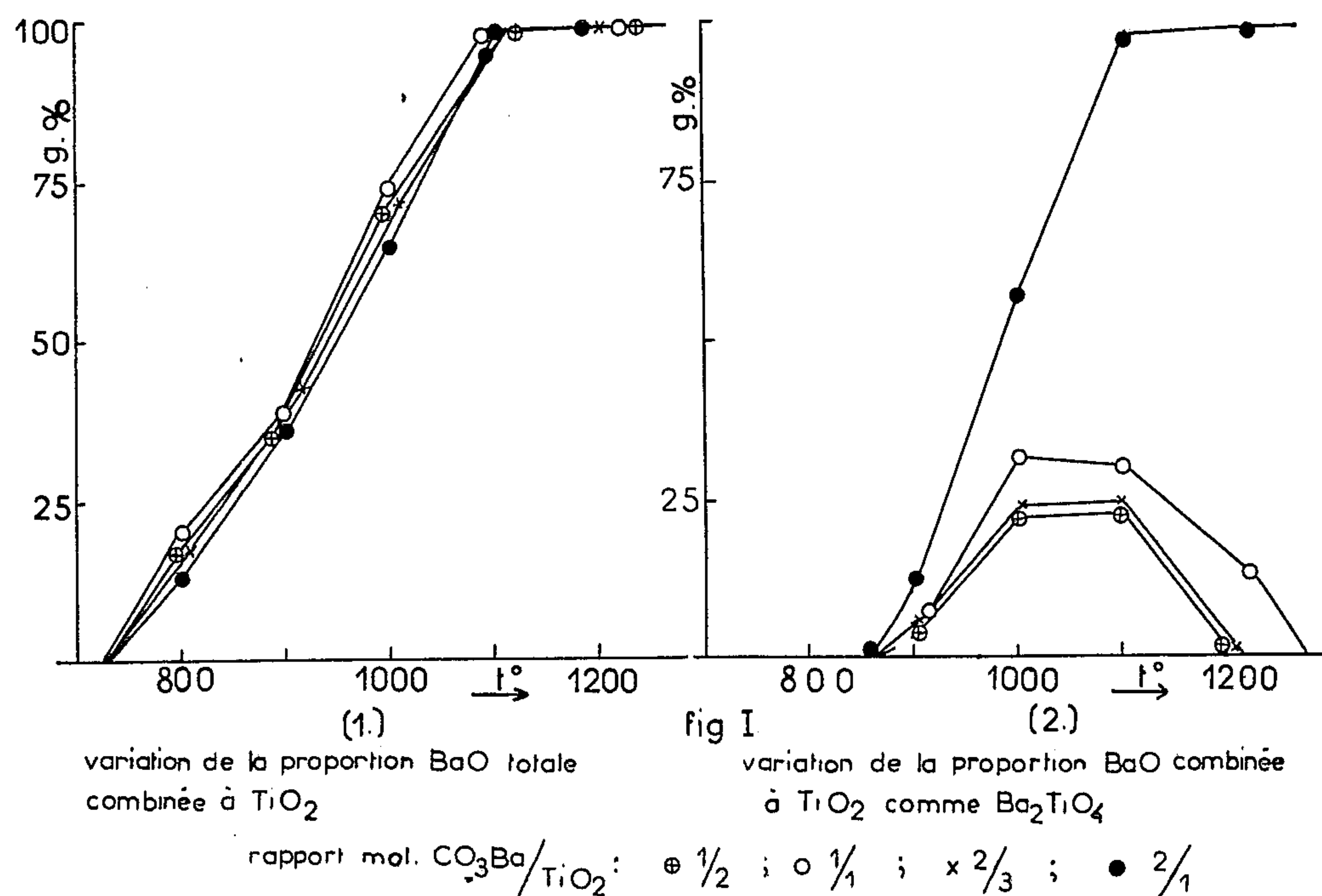


Fig I

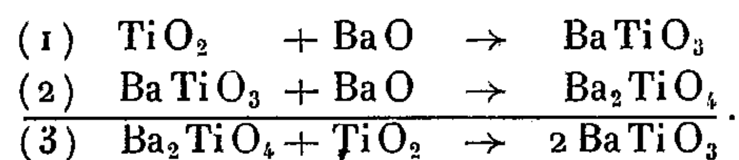
variation de la proportion BaO totale combinée à TiO_2 — variation de la proportion BaO combinée à TiO_2 comme Ba_2TiO_4

rapport mol. CO_3Ba/TiO_2 : ⊕ 1/2 ; o 1/1 ; x 2/3 ; ● 2/1

Ils se différencient totalement dans l'acide acétique à 30 % à 15° : le premier est insoluble, le second soluble. Cette différenciation permet de déterminer les conditions de leur formation, ignorées jusqu'alors. L'oxyde BaO combiné comme $BaTiO_3$ se déduit de la pesée de l'insoluble; celui combiné comme Ba_2TiO_4 est calculé à partir de l'oxyde TiO_2 passé en solution.

La réaction commence à 740° en formant seulement le monotitanate jusqu'à 860° (*fig.* I, 1). L'orthotitanate apparaît à partir de cette température et la composition du mélange varie avec le rapport base/acide. Le rapport moléculaire 2/1 permet d'avoir l'orthotitanate pur, et cela dès 1100°. Pour tous les autres rapports, le titre orthotitanate augmente puis diminue jusqu'à s'annuler avec un maximum qui se situe toujours sensiblement entre 1000° à 1100° (*fig.* I, 2).

Ces résultats manifestent trois réactions successives :



$$\begin{array}{lll} (1) & TiO_2 + BaO & \rightarrow BaTiO_3 \\ (2) & BaTiO_3 + BaO & \rightarrow Ba_2TiO_4 \\ \hline (3) & Ba_2TiO_4 + TiO_2 & \rightarrow 2\,BaTiO_3 \end{array}.$$

Seules les deux premières sont indépendantes.

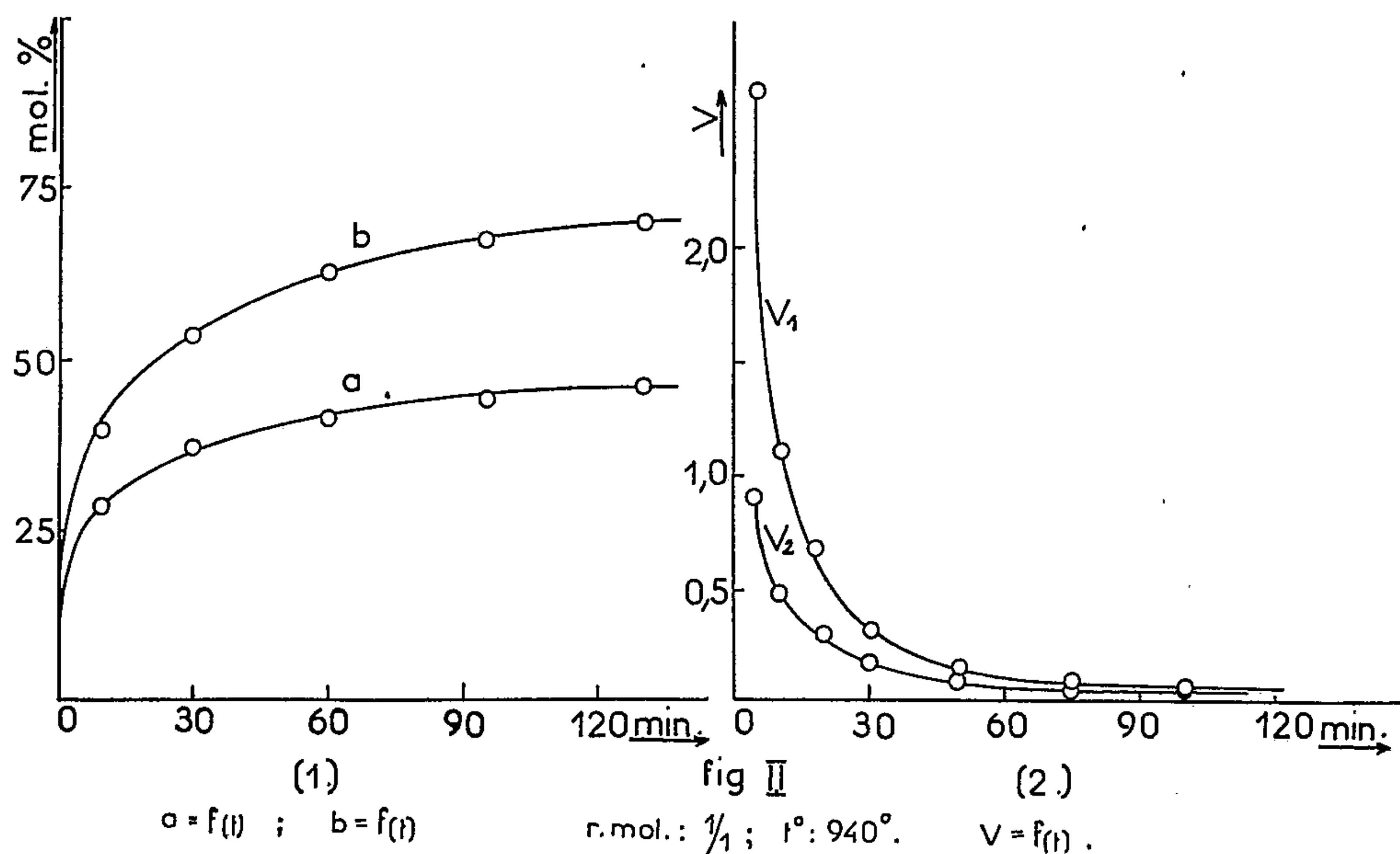
Si x mol TiO_2 disparaissent suivant la première réaction, et si y' mol BaO disparaissent suivant la seconde, les vitesses respectives sont

$$V_1 = \frac{dx}{dt} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{dy'}{dt},$$

a_1 et a_2 étant les mol de TiO_2 combinées aux temps t_1 et t_2 ; b_1 et b_2 celles de BaO : $x = (a_2 - a_1)$ et $y' = (b_2 - b_1) - (a_2 - a_1)$, d'où

$$V_1 = \frac{da}{dt} \quad \text{et} \quad V_2 = \frac{db}{dt} - \frac{da}{dt}.$$

Les courbes des vitesses (*fig.* II, 2) sont ainsi déduites des courbes $a = f(t)$ et $b = f(t)$ (*fig.* II, 1).



Le monotitanate se forme plus vite que l'orthotitanate ($V_1 = 2{,}5\,V_2$ après 5 mn), mais pour tous deux la réaction est rapide.

Sa formation précède donc bien, puis accompagne celle de l'orthotitanate. L'orthotitanate ne peut subsister en présence de TiO_2.

En conclusion, un titanate de baryum défini, $BaTiO_3$ et Ba_2TiO_4, ne peut être obtenu à partir de $BaCO_3$ et TiO_2 que dans des conditions fixées : composition du mélange initial, température et durée de chauffe.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dosage des dicétones-α par le brome en présence de sulfate mercurique.* Note (*) de MM. **Jacques Modiano** et **Jean-Charles Pariaud**, présentée par M. Paul Pascal.

Il existe trois méthodes générales employées pour le dosage des liaisons non saturées entre atomes de carbone : la bromuration, l'hydrogénation, et la formation d'époxyde par action des peracides. Ces trois méthodes ne possèdent pas la même généralité.

Nous avions remarqué dans le cas de la camphoquinone (1) que la molécule en solution dans les alcools subissait probablement une tautomérisation. La transformation énolique de la dicétone conduirait à l'apparition d'une double liaison entre deux atomes de carbone. Nous avons essayé l'action du brome sur cette molécule : le métalloïde reste sans action. Il n'y a ni bromuration, ni oxydation.

Lucas et Pressman (2) ont préconisé l'emploi de $HgSO_4$ comme catalyseur de bromuration dans le dosage des doubles liaisons. Nous l'avons utilisé dans des conditions voisines de celles données par les auteurs; la réaction obtenue dans le cas de la camphoquinone est alors une oxydation rapide, mais qui se limite à la rupture de la liaison CO—CO. Les peracides possèdent également une action oxydante sur les dicétones α (3), (4), (5), (6), (7), mais la réaction est lente et rarement quantitative.

La camphoquinone peut être dosée très simplement de la manière suivante : 10 cm^3 à 20 cm^3 d'une solution N/10 de bromate-bromure sont introduits dans un erlen bouché émeri de 300 cm^3. Cette quantité constitue un excès de 15 à 30 % par rapport à la dicétone. On adapte un robinet à trois voies et fait le vide par l'une des tubulures. On introduit alors par l'autre 5 cm^3 de H_2SO_4 6N puis, lorsque le brome est complètement libéré, 10 à 20 cm^3 de $HgSO_4$ 0,2 N. La coloration brune s'atténue alors fortement par suite de la formation du

(*) Séance du 27 avril 1953.

(1) J. Modiano et J. C. Pariaud, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 643.

(2) *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 1938, p. 140.

(3) Roebscken et Sloff, *Rec. Tra. Chim.*, 49, 1930, p. 91.

(4) Karrer et Neuwirth, *Helv. Chem. Acta*, 31, 1948, p. 1210.

(5) Karrer et Haab, *Helv. Chem. Acta*, 32, 1949, p. 950.

(6) Karrer et Hohl, *Helv. Chem. Acta*, 32, 1949, p. 1932.

(7) W. R. Wragg, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 911.

complexe (Br—HgSO_4). On rince avec un peu d'alcool ou d'acide acétique, puis à l'eau distillée et agite pendant 7 à 10 mn. Il se forme de l'anhydride camphorique qui précipite en petits cristaux blancs.

On ajoute alors 10 cm³ d'une solution de NaCl 3N qui libère le brome en excès, puis 20 cm³ de KI à 20 %. On rince, agite, puis rétablit la pression atmosphérique.

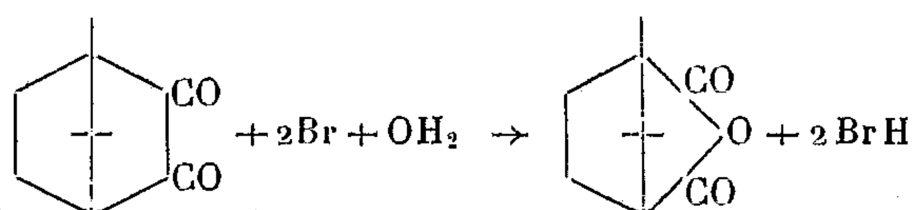
On titre l'iode libéré par une solution de thiosulfate N/10 ou N/20.

La camphoquinone étant mise en solution dans l'alcool méthylique, éthylique, ou dans l'acide acétique, dont la présence provoque une baisse de titre du brome, un essai témoin est réalisé dans les mêmes conditions.

La précision du dosage est de 1 %.

Le dosage peut également se faire en milieu neutre. On utilise dans ce cas une solution de brome dans l'eau. Les conditions opératoires restent les mêmes.

Nous avons vérifié par un dosage alcalimétrique qu'il se formait bien 2 BrH par mole de camphoquinone c'est-à-dire qu'il y avait bien oxydation, suivant :



D'autre part, l'anhydride camphorique formé a été caractérisé par son point de fusion, son pouvoir rotatoire, la mesure de sa masse moléculaire ainsi que par sa transformation en acide camphorique.

Cette réaction d'oxydation permet de préparer l'anhydride camphorique avec un excellent rendement. Il suffit d'utiliser des solutions beaucoup plus concentrées. L'oxydation du camphre en camphoquinone au moyen de SeO_2 étant presque quantitative (95 %), on a là un procédé avantageux de préparation de l'anhydride camphorique.

Nous avons pensé à généraliser ce dosage à d'autres molécules possédant un groupement fonctionnel dicétonique α, comme le diacétyle, ou même à d'autres molécules comme l'acide oxalique, ou l'acide pyruvique dont la molécule comporte également un groupement —C—C— non cétonique. Ce



travail, ainsi que le comportement des molécules possédant ces groupements fonctionnels en β, fera l'objet d'un prochain Mémoire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés aminés du diphénylméthane avec carbone quaternaire.* Note de M. **Duillio Mazoni**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons préparé quelques aminonitriles par action sur le diphénylacétonitrile, soit du formaldéhyde et d'une amine secondaire, soit d'une amine tertiaire chlorée et de l'amidure de sodium; nous avons ensuite transformé la fonction nitrile en fonctions : amide, ester, amine libre ou substituée.

Afin de rechercher les propriétés thérapeutiques des dérivés aminés du diphénylméthane avec carbone quaternaire, nous avons synthétisé différents produits correspondant à la formule générale : $(C_6H_5)^2 - C(R) - (CH_2)_n - N(R')_2$, dans laquelle R = CN, $CONH_2$, $COOC_2H_5$, CH_2NHR'' (R'' = H, $COCH_3$, $CONHC_6H_5$); R' = CH_3, C_2H_5.

Par la réaction de Mannich, en chauffant en tube scellé pendant 15 heures au bain-marie, un mélange de diméthylamine ou diéthylamine alcooliques, d'une solution de formaldéhyde à 40 % et de diphénylacétonitrile ([1]), nous avons préparé les chlorhydrates de β-diméthylamino α-diphénylpropionitrile ([2]) (R = CN; R' = CH_3; $n = 1$) $C_{17}H_{18}N_2$. ClH, N % Calc. 9.48, Tr. 9,37; Rdt., 48 % ; F = 174° (plaques), et du dérivé diéthylaminé $C_{19}H_{22}N_2$, ClH N % Calc. 8,90 Tr. 9,00; Rdt. 25 % ; F = 151°; celui-ci, purifié par dissolution dans l'alcool anhydre et précipitation par l'éther-éther de pétrole, cristallise lentement après quelques semaines à basse température dans le vide phosphorique. Cette réaction appliquée dans les mêmes conditions au diphénylacétate d'éthyle ne nous a pas conduit à l'aminoester R = $COOC_2H_5$, R' = CH_3, $n = 1$ ([3]), pas plus qu'un essai de traitement de l'aminonitrile par H_2SO_4 (d. 1, 8) + NH_4Cl + C_2H_5OH en tube scellé à 150° pendant 15 heures ([4]); ici le produit formé se décompose et on isole du diphénylacétate d'éthyle $C_{16}H_{16}O_2$, C % Calc. 80.00, Tr. 79,75; H % Calc. 6,66 Tr. 6,66; F = 57°. Hydrazide F = 134° ([3]).

Les aminonitriles chauffés au bain-marie avec H_2SO_4 (*d* 1,18) ([5]) conduisent au β-diméthylamino α-diphénylpropionamide (R = $CONH_2$; R' = CH_3; $n = 1$) $C_{17}H_{20}N_2O$ N % calculé : 10,41; trouvé : 10,29; rdt : 80 % ; F 149° (recristallisé dans acétate d'éthyle-éther de pétrole) et au β-diéthylamino α-diphénylpropionamide (R = $CONH_2$; R' = C_2H_5; $n = 1$) $C_{19}H_{24}N_2O$, N % calculé : 8,97; trouvé : 9,29; rdt : 82 % ; F 89°.

Les aminonitriles dans lesquels R = CN, R' = C_2H_5, $n = 2$ et 3, sont préparés à la façon habituelle ([6]) par réaction du diéthylaminopropane ou diéthylaminoéthane sur le diphénylacétonitrile sodé par $NaNH_2$ dans le benzène ou le tuolène ([7]); les amides sont obtenus par la même méthode que pour $n = 1$ et les esters dans les conditions établies par Dupré et coll. ([8]).

([1]) *Org. Synth.*, **28**, 1948, p. 55 et SHAPIRO, *J. Org. Chem.*, **14**, 1949, p. 843.

([2]) BOCKMUHL et ERHART, *Ann.*, **561**, 1948, p. 75.

([3]) Au moment de rédiger cette Note nous avons constaté dans *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1953, p. 288 et 292 que Zuagg et coll. travaillant sur le même sujet et utilisant des méthodes semblables aux nôtres arrivaient à des résultats analogues.

([4]) BERGEL, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 265.

([5]) CHENEY et coll., *J. Org. Chem.*, **17**, 1953, p. 843.

([6]) SLOTTA et BEHNISH, *Ber.*, **68**, 1935, p. 757.

([7]) SCHULTZ, ROBB et SPRAGUE, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1947, p. 188; EASTON, *id.*, p. 2941.

([8]) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 504.

Par condensation des 1-4-phénoxybromobutane et 1-5-phénoxybromopentane avec le diphénylacétonitrile préalablement sodé dans le toluène, nous avons préparé $(C_6H_5)_2 - C(CN) - (CH_2)n - OC_6H_5$. Pour $n = 4$, $C_{24}H_{23}NO$; N % calculé : 4,09; trouvé : 3,94; C % calculé : 84,45; trouvé : 84,26; H % calculé : 6,74; trouvé : 6,60; rdt : 42 %; F 86°. Pour $n = 5$, $C_{25}H_{25}NO$, N % calculé : 3,94; trouvé : 3,70; rdt : 50 %; F 72°.

La réduction des aminonitriles avec le Ni de Raney (80°, 100 at. 2 ou 4 heures) en milieu alcoolique alcalinisé par KOH, et avec KBH_4 en présence de ClLi dans le tétrahydrofurane présente des inconvénients. Nous avons résolu ce problème en utilisant $LiAlH_4$ ([9]) à raison de 2 mol d'hydrure par molécule d'aminonitrile. Nous avons ainsi réduit en diamines les aminonitriles en $n = 1$, 2 et 3. Nous avons préparé le dérivé acétylé de la β-diméthylamino α-diphénylpropylamine (Rendt. 70 %) par action du chlorure d'acétyle dans le benzène à froid. Les amines en $n = 2$ (ω-diéthylamino α-diphénylbutylamine $C_{20}H_{28}N_2$, N % calculé 9,46; trouvé 9,61; É 208-209°/13 mm; Rendt. 84 %) et en $n = 3$ (ω-diéthylamino α-diphénylpentylamine $C_{21}H_{30}N_2$, N % calculé 9,03; trouvé 9,17; É 222-224°/11 mm; Rendt. 69 %) donnent, pour les dérivés acétylés, les résultats suivants : dérivé butylaminé $C_{22}H_{32}ON_2ClH$, N % calculé 7,47; trouvé 7,12; Rendt. 95 %; dérivé pentylaminé $C_{23}H_{34}ON_2ClH$, N % calculé 6,91; trouvé 7,20; Rendt. 90 %.

Les phénylurées sont préparées par action de l'isocyanate de phényle sur les amines en solution benzénique et précipitées par l'éther de pétrole ($R = CH_2NH.CO.NHC_6H_5$). Pour $n = 2$, $C_{27}H_{33}N_3O$, N % calculé 10,12; trouvé 9,94; F 172°; Rendt. 63 %, et pour $n = 3$, $C_{28}H_{35}N_3O$, N % calculé 9,79, trouvé 9,54; Rendt. 50 %; F 168°.

Les résultats des essais pharmacologiques seront publiés ultérieurement.

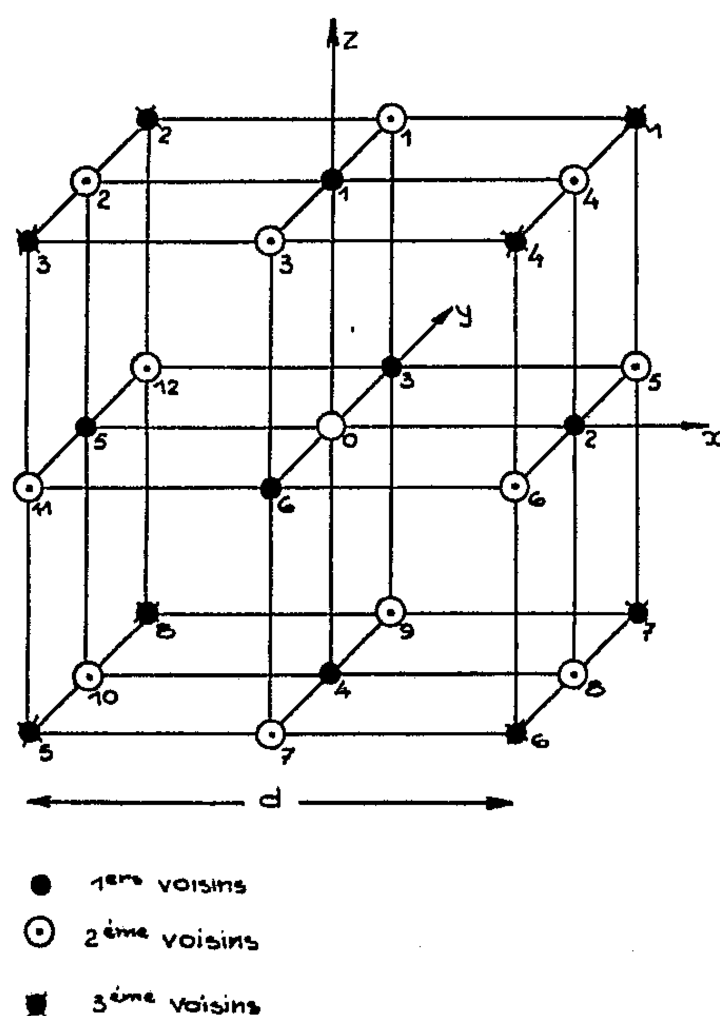
PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Dispersion des fréquences des oscillations qui forment l'agitation thermique des atomes dans le chlorure de sodium.* Note de M. **Pierre Mériel**, présentée par M. Charles Mauguin.

Cette dispersion peut être déduite de la matrice de Fourier ([1]), elle-même déterminée par la matrice dynamique de Born. Les neuf éléments $C_{j\,k}^{m-p}{}_{\alpha\beta}$ de cette dernière, attachés à deux atomes, en position j dans la maille m et en position k dans la maille p, forment un tenseur $C(jm, kp)$ d'ordre 2 (α, $\beta = 1, 2, 3$). Pour un cristal ayant la structure du chlorure de sodium, ces tenseurs, rapportés aux axes rectangulaires tracés sur la figure, ont, pour les trois premiers voisins

([9]) Rosemunde et Zimalkowski, *Ber.*, 85, 1952, p. 152.

([1]) J. Laval, *L'état solide* (*Congrès de Physique Solvay*, 1951), 1952, p. 273.

de l'atome pris comme origine, la constitution suivante (²) :



Premiers voisins :

$$C(0,1) \text{ et } C(0,4)=\begin{pmatrix}\beta & 0 & 0\\ 0 & \beta & 0\\ 0 & 0 & \alpha\end{pmatrix}; \qquad C(0,2) \text{ et } C(0,5)=\begin{pmatrix}\alpha & 0 & 0\\ 0 & \beta & 0\\ 0 & 0 & \beta\end{pmatrix};$$

$$C(0,3) \text{ et } C(0,6)=\begin{pmatrix}\beta & 0 & 0\\ 0 & \alpha & 0\\ 0 & 0 & \beta\end{pmatrix}.$$

Deuxièmes voisins :

$$C(0,1) \text{ et } C(0,7)=\begin{pmatrix}a & 0 & 0\\ 0 & b & c\\ 0 & c & b\end{pmatrix}; \qquad C(0,2) \text{ et } C(0,8)=\begin{pmatrix}b & 0 & -c\\ 0 & a & 0\\ -c & 0 & b\end{pmatrix};$$

$$C(0,3) \text{ et } C(0,9)=\begin{pmatrix}a & 0 & 0\\ 0 & b & -c\\ 0 & -c & b\end{pmatrix}; \qquad C(0,4) \text{ et } C(0,10)=\begin{pmatrix}b & 0 & c\\ 0 & a & 0\\ c & 0 & b\end{pmatrix};$$

$$C(0,5) \text{ et } C(0,11)=\begin{pmatrix}b & c & 0\\ c & b & 0\\ 0 & 0 & a\end{pmatrix}; \qquad C(0,6) \text{ et } C(0,12)=\begin{pmatrix}b & -c & 0\\ -c & b & 0\\ 0 & 0 & a\end{pmatrix}.$$

Troisièmes voisins :

$$C(0,1) \text{ et } C(0,5)=\begin{pmatrix}\gamma & \delta & \delta\\ \delta & \gamma & \delta\\ \delta & \delta & \gamma\end{pmatrix}; \qquad C(0,2) \text{ et } C(0,6)=\begin{pmatrix}\gamma & -\delta & -\delta\\ -\delta & \gamma & \delta\\ -\delta & \delta & \gamma\end{pmatrix};$$

$$C(0,3) \text{ et } C(0,7)=\begin{pmatrix}\gamma & \delta & -\delta\\ \delta & \gamma & -\delta\\ -\delta & -\delta & \gamma\end{pmatrix}; \qquad C(0,4) \text{ et } C(0,8)=\begin{pmatrix}\gamma & -\delta & \delta\\ -\delta & \gamma & -\delta\\ \delta & -\delta & \gamma\end{pmatrix}.$$

(²) G. H. BEGBIE et M. BORN, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A, 188, 1947, p. 179.

Ainsi, les forces de rappel exercées par les trois premiers voisins sont déterminées par 10 éléments (ceux qui sont relatifs aux deuxièmes voisins doivent être comptés deux fois : aux éléments a, b, c, concernant deux atomes d'une espèce, correspondent les éléments A, B, C, relatifs à deux atomes de l'autre espèce). On a admis :

1° Que les forces de rappel exercées par les deuxièmes et troisièmes voisins sont centrales au sens de Born ($a = A = O$, $b = c$, $B = C$, $\gamma = \delta$).

2° Que les éléments b et B sont égaux.

3° Que l'action sur l'atome central des voisins d'ordre supérieur à 3 est négligeable.

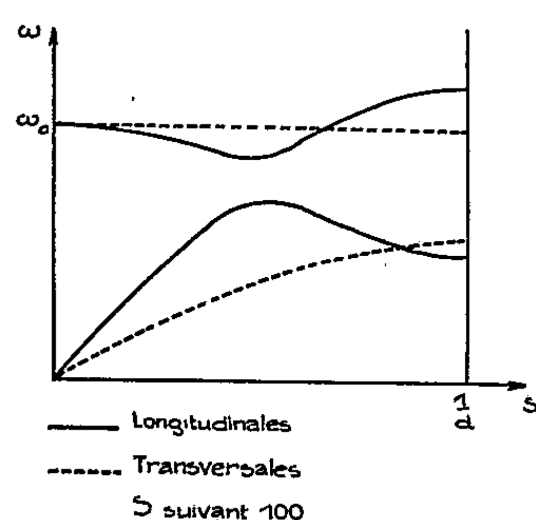
L'équation caractéristique de la matrice de Fourier donne pour carré de l'oscillation principale :

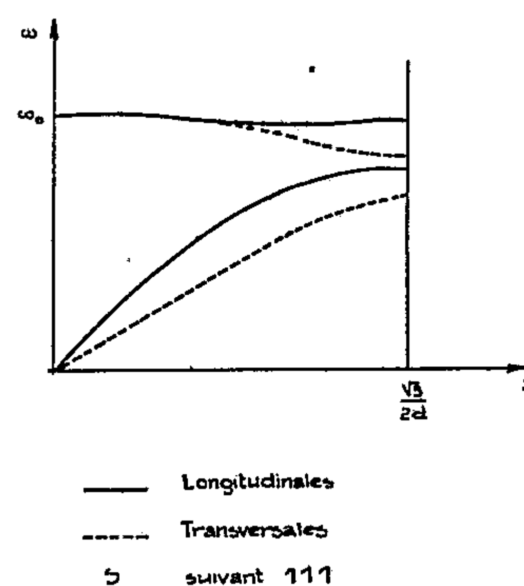
$$\omega_0^2 = 2\frac{m+M}{mM}(\alpha + 2\beta + 4\gamma),$$

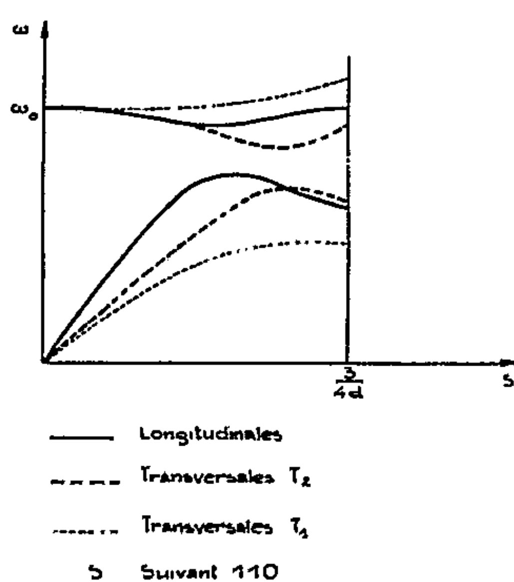
m et M étant les masses des atomes. D'autre part, les coefficients de Voigt c_{11}, c_{44}, c_{12}, satisfont aux égalités

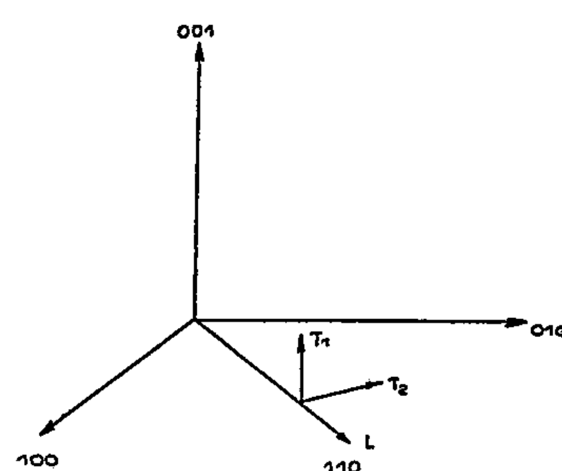
$$dc_{11} = 2(\alpha + 4b + 4\gamma); \qquad dc_{44} = 2(\beta + 2b + 4\gamma); \qquad dc_{12} = 2(-\beta + 2b + 4\gamma).$$

Ces quatre relations permettent de calculer α, β, b, γ, en prenant pour ω_0 la pulsation des rayons restants. Pour Cl Na, on trouve en prenant comme unité 10^3 dyne/cm : $\alpha = 8{,}935$; $\beta = -0{,}056$; $b = 0{,}736$; $\gamma = 0{,}539$. En portant ces valeurs dans l'équation caractéristique de la matrice de Fourier, on a obtenu les courbes de dispersion des fréquences, en fonction du module des vecteurs d'onde S dirigés suivant les axes de symétrie du cristal :









PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Détermination des sept constantes élastiques dynamiques du phosphate monoammonique.* Note de M. **Yves Le Corre**, présentée par M. Charles Mauguin.

La première théorie de l'élasticité cristalline est due à Cauchy qui a défini les 21 coefficients d'élasticité classiques. Voigt a renouvelé et approfondi la théorie de Cauchy au moyen des tenseurs; et Max Born a réédifié l'élasticité cristalline sur la structure atomique. Il rejoint toutes les conclusions de Voigt, mais pour y parvenir, il fait appel aux forces centrales. J. Laval ([1]), rejetant l'hypothèse des forces centrales, définit la force de rappel entre deux atomes au moyen d'un tenseur et trouve 45 coefficients d'élasticité distincts $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$, symétriques seulement en $\alpha\gamma$ et $\beta\delta$, tandis que ceux de Cauchy-Voigt le sont de plus en α et γ et en β et δ. D'autre part, la théorie de Laval modifie profondément les relations admises jusqu'ici entre l'élasticité statique (déformations linéaires) et l'élasticité dynamique (ondes élastiques). La vitesse des ondes acoustiques est déterminée par l'équation

$$(1) \qquad \rho V^2 U_\alpha = \sum_{\beta\gamma\delta} \mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}\, q_\gamma q_\delta U_\beta \qquad (\alpha, \beta, \gamma, \delta = 1, 2, 3),$$

ρ est la masse spécifique. V la vitesse de propagation, $\vec{U}$ et $\vec{q}$ sont deux vecteurs unitaires dirigés respectivement suivant l'élongation et la normale aux plans d'onde.

Nous avons déterminé la vitesse de propagation des ondes élastiques dans le phosphate monoammonique ($NH_4H_2PO_4$) au moyen de méthodes optiques : par les franges de Lucas-Biquard et par les figures d'interférence de Bergmann-Schæfer. Le phosphate monoammonique appartient au groupe de symétrie $V_d = D_{2d}$, comprenant : deux axes binaires $O\xi_1$ et $O\xi_2$, un axe quaternaire inverse $O\xi_3$ et deux plans de symétrie, bissecteurs du dièdre formé par les plans $\xi_1 O \xi_3$ et $\xi_2 O \xi_3$; il est donc piézoélectrique. Les cristaux ont été taillés suivant deux modes :

I. Faces normales aux axes $O\xi_1$, $O\xi_2$ et $O\xi_3$.

II. Faces normales à $O\eta_1$, $O\eta_2$ et $O\xi_3$, $O\eta_1$ et $O\eta_2$ étant les bissectrices de l'angle $(\widehat{\xi_1 O \xi_2})$. Un oscillateur de 50 W dont la fréquence est réglable de 4 à 6 Mc permet d'entretenir les oscillations par effet piézoélectrique.

Les franges de Lucas-Biquard sont obtenues par réflexion sélective d'une vibration monochromatique (raie verte du mercure) sur les plans d'ondes

---

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1947; *L'état solide* (*Rapports et Discussions du Congrès de Physique Solvay*, 1951), Stoops, Bruxelles, p. 273-312.

stationnaires. Connaissant le rang de l'harmonique et les dimensions du cristal, on en déduit la longueur d'onde acoustique, puis la vitesse de propagation et, par la relation (1), on remonte aux constantes élastiques. Les figures de Bergmann-Schaefer sont obtenues en provoquant une forte résonance : les vibrations excitées engendrent par réflexion sur les faces du parallélépipède un grand nombre de trains d'ondes élastiques se propageant dans toute les directions. Nous avons étudié ainsi trois figures produites par réflexion sélective de la lumière sur les trois familles de plans d'onde respectivement parallèles aux directions $O\xi_1$, $O\eta_1$ et $O\xi_3$. Grâce à la relation de Bragg, on atteint de nouveau la longueur d'onde acoustique à partir des mesures d'interfrange.

Les ondes acoustiques définies par la théorie de Voigt se propagent souvent à la même vitesse suivant deux axes de symétrie non homologues. En particulier, pour le phosphate monoammonique, cette théorie donne six coefficients d'élasticité distincts et prévoit en conséquence que la vitesse des oscillations transversales ($U_1 = U_2 = 0$, $U_3 = 1$) se propageant suivant un axe binaire est égale à la vitesse de l'oscillation transversale dégénérée se propageant suivant l'axe quaternaire. Les figures d'interférence de Bergmann-Schaefer montrent que ces deux vitesses sont différentes.

Au contraire, selon la théorie de Laval, les ondes acoustiques se propagent à des vitesses différentes suivant des axes de symétrie non homologues. Cette théorie rend compte de nos résultats expérimentaux, elle attribue au phosphate monoammonique neuf coefficients $\mathfrak{N}_{\alpha\gamma,\beta\delta}$ distincts. Toutefois, dans l'équation des ondes (1) q_γ et q_δ pouvant être intervertis, quatre d'entre eux se regroupent deux à deux (multipliés par le même facteur $q_\gamma q_\delta$). Il reste donc seulement sept coefficients dynamiques distincts auxquels nos mesures assignent les valeurs suivantes :

Constantes élastiques déterminées par la méthode de résonance à 14° C.

$$\mathfrak{N}_{12,12} = (\ 5,995 + 0,005).10^{10} \text{ dynes/cm}^2,$$
$$\mathfrak{N}_{11,11} = (61,05 \ + 0,15\ ).10^{10} \text{ dynes/cm}^2,$$
$$(\mathfrak{N}_{11,22} + \mathfrak{N}_{12,21}) = (17,9 \ + 0,3\ ).10^{10} \text{ dynes/cm}^2.$$

Constantes élastiques déterminées par les figures de Bergmann-Schaefer à 14° C :

$$\mathfrak{N}_{33,33} = (28,6 + 1,4).10^{10} \text{ dynes/cm}^2,$$
$$\mathfrak{N}_{13,13} = (10,3 + 0,6).10^{10} \text{ dynes/cm}^2,$$
$$\mathfrak{N}_{31,31} = (\ 7,6 + 0,5).10^{10} \text{ dynes/cm}^2,$$
$$(\mathfrak{N}_{11,33} + \mathfrak{N}_{13,31}) = (24,6 + 1,8).10^{10} \text{ dynes/cm}^2.$$

La théorie de Voigt implique la relation infirmée par les faits :

(2) $$\mathfrak{N}_{13,13} = \mathfrak{N}_{31,31}.$$

GÉOLOGIE. — *Gisements de Dinosauriens dans le « Continental intercalaire » d'In Abangarit (Sahara méridional).* Note de M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Charles Jacob.

Le puits d'In Abangarit se trouve sur la piste, à 600 km au Sud de Tamanrasset et à 280 km à l'Ouest-Nord-Ouest d'Agadès. Des Touareg Hoggar nomadisent dans les pâturages de « gergir » situés à l'Est et au Sud du puits. En 1951 et 1952, le Capitaine L. Archier avait remarqué sur le sol dans cette région des dents, des vertèbres, des portions de grands os de Reptiles; il rapporta plusieurs pièces dont P. Bordet reconnut immédiatement l'intérêt. J'ai pu effectuer en février 1953 une reconnaissance des gisements d'In Abangarit et y faire la récolte de toute une faune de Reptiles et de Poissons, dont voici les éléments.

Dinosauriens. — Les Théropodes carnivores se rapportent à *Megalosaurus saharicus* Depéret, signalé pour la première fois à Timimoun. Le Capitaine Archier avait rapporté un arrière-crâne, sur lequel on a pu prendre un intéressant moulage du cerveau. Nous avons trouvé, en outre, des vertèbres, quelques os longs, deux métatarsiens, une belle phalange, une griffe et surtout des dents. Un certain nombre de celles-ci, longues de 10 à 13 cm, indiquent que l'animal pouvait presque atteindre la taille des gigantesques reptiles carnivores du Crétacé d'Amérique, tels que *Gorgosaurus* et *Tyrannosaurus.* Nous avons récolté 150 dents, dispersées un peu partout. Une telle abondance suggère une grande densité de population de ce redoutable carnivore. Il devait hanter le massif de l'Aïr, qui portait alors des forêts de Gymnospernes homoxylées, comme on peut l'induire des bois fossiles entraînés dans les couches à ossements (d'après M. E. Boureau).

Un *Sauropode* herbivore est également fréquent : nombreux os longs, plusieurs omoplates de 1 m, vertèbres dorsales et caudales, grosse griffe. Ces lourds animaux vivaient dans les marécages qui s'étendaient probablement alors au pied de l'Aïr.

Chéloniens. — On a trouvé des plaques d'une grande Tortue et quelques pièces d'une plus petite espèce.

Crocodiliens. — Dans les marais et dans les fleuves vivaient de nombreux Crocodiles. Ils sont les éléments les plus abondants de la faune : dents par centaines, plaques dermiques à cupules, os divers. Au Sud-Est d'In Afer, nous avons repéré un ossuaire de six squelettes assez complets.

Poissons. — Les gisements d'In Abangarit nous ont fourni des restes de Poissons que nous connaissions déjà ailleurs dans le « Continental intercalaire » : dents rostrales d'*Onchopristis numidus*; vertèbres de *Pla-*

tyspondylus foureaui; nombreuses écailles du grand *Lepidotes* de Timimoun; 35 dents d'une espèce nouvelle de *Ceratodus*.

Mode de gisement. — Les restes de Vertébrés se rencontrent à la surface du reg où ils ont été dégagés, par érosion et déflation, des couches gréseuses sous-jacentes, puis souvent agglomérés dans une croûte bréchique ferrugineuse. Les points les plus fossilifères paraissent correspondre à d'anciens deltas fluviatiles au sein du Continental intercalaire. La dispersion des pièces et parfois leur aspect roulé laissent peu d'espoir de découvrir des cadavres entiers, sauf peut-être pour les Crocodiles (gisement au Sud-Est d'In Afer) vivant dans les fleuves. Les gisements s'étendent à l'Ouest et au Sud-Ouest d'In Abangarit, sur une surface d'environ 600 km^2 en partie recouverte par les dunes de l'Iguidi. Mais une exploration complète devra visiter les innombrables couloirs dégagés de sable, orientés Nord-Sud, dont certains se sont révélés très fossilifères, alors que d'autres sont stériles.

Conclusion. — Jusqu'ici, on n'avait signalé qu'à l'état sporadique la présence, au Sud du Hoggar, de quelques restes de Dinosauriens et de Poissons du « Continental intercalaire » : dans la falaise de Tiguiddi au Niger, soit à Marandet [Chudeau (1)], puis F. Foulia], soit près de la piste Agadès-Tanout (F. Tessier, renseignement oral); à Ibelrane au Nord de Menaka au Soudan (Pérébaskine) (2); près de Tamaïa d'après les récoltes du Capitaine Le Rumeur et dans les couches inférieures du plateau du Damergou [R. Furon (3)].

Les riches gisements d'In Abangarit ont l'intérêt de nous révéler d'un coup l'existence, au Sud du massif du Hoggar, de la faune complète de Vertébrés que nous connaissions dans le « Continental intercalaire » au Nord du Hoggar, au Gourara, au Tidikelt et dans le Djoua. Situés à la partie supérieure de la série continentale et au-dessous d'une falaise à Ammonites turoniennes, les Vertébrés d'In Abangarit sont probablement d'âge cénomanien.

GÉOLOGIE. — *Découverte du Tournaisien à goniatites dans la Meseta côtière marocaine.* Note (*) de MM. **Edmond Bolelli**, **Jacques Destombes** et **Roman Karpoff**, présentée par M. Paul Fallot.

En 1947, l'un de nous (R. K.) avait récolté des goniatites aux environs d'Aïn el Aouda, à une vingtaine de kilomètres au Sud de Rabat, dans des

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (4), 7, 1907, p. 328.
(2) *Thèse*, Paris, 1933, p. 115.
(3) *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1248.

(*) Séance du 4 mai 1953.

formations schisteuses attribuées, par M. G. Lecointre, au Tournaisien grâce à une faune de brachiopodes recueillie, 10 km plus au Nord, à l'Aïn el Basta et à l'Aïn Drabel [(1), p. 40 et 42].

Au cours des recherches que nous poursuivons sur la Meseta côtière septentrionale (E. B.-J. D.), nous avons récemment, en compagnie de MM. A. Jeannette et P. Kuntz, localisé un riche gisement de goniatites. Ce dernier est situé au Nord d'Aïn el Aouda, à proximité du village, à une centaine de mètres à l'Est de la route de Rabat à Marchand (Feuille Temara au 1/50 000e, coordonnées Lambert : 370,80/358,275). Le Tournaisien y est constitué de schistes lie de vin, très fins, riches en nodules, avec de petites intercalations gréseuses. La série est très plissotée et disloquée dans le détail; les structures *cone in cone* y sont fréquentes.

La faune recueillie, déterminée par Mgr Delépine, est la suivante : *Munsteroceras complanatum* de Koninck; *M.* cf. *corpulentum* Crick; *M. crassum* Foord; *M. rotella* de Koninck; *Imitoceras* (*Aganides* probablement *rotatorium* de Koninck); *Imitoceras* jeune (soit *I. infracarbonicum* Paeckelmann, soit tours jeunes d'*I. rotatorium*); *Pericyclus princeps* de Koninck; *P. princeps* var. *multiplicatus* Del.; *P. foordi* Crick; *P.* sp. à rapprocher de *P.* sp. in Librovitch ou de *P. foordi*); Prolecanitide; *Limatulina* aff. *scotica* Hind.; *Paleolima* aff. *scotica* Hind.; *Aviculopecten carrolli* Hind.; *Orthoceras* sp.

D'après Mgr Delépine, cette faune conduit aux remarques suivantes : « *Pericyclus princeps*, *Munsteroceras complanatum* et *M. rotella* indiquent le Tournaisien. Ces espèces sont, en effet, à Tournai, dans la moitié supérieure du Tournaisien. *Munsteroceras crassum* et *Pericyclus foordi* sont connus, en Irlande, dans des couches de faciès waulsortien, à la limite tout à fait supérieure du Tournaisien mais peuvent se trouver également dans le Viséen inférieur ». Nous rappellerons que *Munsteroceras corpulentum* et *M. crassum* ont déjà été signalés à Erfoud (Tafilalet) par Mgr Delépine (2), associés à une faune qui appartient à la limite inférieure du Viséen.

Ainsi qu'on l'a signalé à propos des goniatites d'Erfoud [(2), p. 8], la ressemblance est frappante entre la faune recueillie et celles de l'Ardenne et de l'Irlande.

Cette découverte d'une faune à céphalopodes du Tournaisien supérieur — antérieurement inconnue au Maroc — permet non seulement de préciser, localement, l'âge de la série schisteuse encore mal connue du « golfe tournaisien de Rabat » [(3), p. 433], mais conduit à modifier les idées antérieu-

(1) *Mém. Soc. Sc. nat. Maroc*, 1926, 14.

(2) *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, 1941, n° 58.

(3) H. Termier, *Notes et Mém. Serv. Mines et Carte Géol. Maroc*, 1933, n° 33.

rement admises au sujet des conditions paléogéographiques qui y régnaient à cette époque.

GÉOLOGIE. — *Les limites du Séquanien en Lorraine centrale.*
Note de M. **Pierre L. Maubeuge**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une étude détaillée du Jurassique supérieur lorrain me permet, en attendant la publication des résultats d'ensemble acquis, de préciser quelques données nouvelles sur le Séquanien dans la zone de l'Anticlinal principal lorrain ou à ses environs.

J. H. Hoffet (¹) dans une des rares études concernant le Jurassique supérieur lorrain a déclaré avoir trouvé une faune typiquement séquanienne d'Ammonites dans la partie supérieure des « Calcaires blancs de Creüe »; ceci portait la limite Rauracien-Séquanien plus bas qu'elle était admise; il en résultait l'absence d'un critère lithologique pour des reconnaissances commodes d'étages sur le terrain. J'ai déjà insisté sur quelques anomalies à ce sujet (²).

Or, l'étude de tous les affleurements de la série argovo-séquanienne, depuis au Nord de Verdun jusqu'au Sud de Vaucouleurs, m'a fourni quelques Ammonites dans les séries calcaires inférieures aux argiles à lumachelles attribuées au Séquanien avant Hoffet. Ces Ammonites me sont apparues typiquement rauraciennes : *Martelliceras variocostatus* Buckl. a été trouvé à plusieurs reprises à faible distance sous ces lumachelles, notamment.

On pouvait dès lors penser que les déterminations de Hoffet étaient discutables ou bien que ces fossiles étudiés dans de vieilles collections, avaient été trouvés ailleurs que dans les calcaires lithographiques et crayeux de Creüe. Pourtant des inscriptions minutieuses d'origines sur ces fossiles mêmes augmentaient les incertitudes concernant ce problème important de stratigraphie lorraine.

L'examen des formes déterminées par Hoffet m'avait déjà amené à rejeter ses déterminations. Des récoltes progressives d'Ammonites m'ont livré des formes identiques à celles déterminées et datées séquaniennes par mon prédécesseur. Sans être averti sur le niveau présumé, M. W. J. Arkell (Cambridge) m'a aimablement fourni son précieux avis sur quelques unes de mes pièces : il y reconnaît des formes rauraciennes avec des déterminations voisines ou identiques aux miennes.

Parmi les formes nommées par Hoffet : *Perisphinctes* cf. *breviceps* Qu.

(¹) J. H. Hoffet, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3, 1933, p. 337-354; *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1229.

(²) P. L. Maubeuge, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 1, 1951, p. 3-21.

est un fragment en réalité indéterminable; *P.* cf. *lictor* Font. est un gros fragment également indéterminable; *P. Ernesti* de Lor. est un individu déformé du groupe de *Orbignyi* de Lor.; un autre, à face pathologique, est voisin de *P. Choffati* de Riaz et de *promiscuus* Buckl.; *P. Lothari* Opp., est en réalité une espèce différente indéterminée; *P. Achilles* d'Orb., est le *P. Elisabethæ* de Riaz, totalement différent; *P. Ernesti* de Lor. est un individu écrasé, en réalité d'une espèce indéterminée, mais identique à un échantillon nommé par Hoffet lui-même *P. Mindovæ* Siem.; *P. crussoliensis* Font. est un individu pathologique : *Biplices* aff. *Damoni* Arkell. En réalité il ne s'agit que de formes rauraciennes; seul *P. inconditus* Font. n'a pas pu être retrouvé dans les collections.

En conclusion, les argiles à Huîtres couronnant le Rauracien marquent bien, avec la surface d'émersion taraudée rauracienne, constante en Lorraine, la base du Séquanien.

Au passage, je signalerai la disparition de ces argiles dans la région de Saint-Mihiel, ce qui complique la reconnaissance des limites d'étages; plus au Sud encore, de Void à Vaucouleurs, les argiles réapparaissent, mais les bancs calcaires intercalaires sont sableux, micacés, détritiques.

La limite supérieure de l'étage a été étudiée par Durand, sur des coupes dont je ne partage d'ailleurs pas toujours l'interprétation stratigraphique ([3]). Très schématisé, le profil suivant résume mes observations à l'Ouest de Commercy (région de Cousances aux Bois). De haut en bas on a :

1. Horizon épais de calcaires sublithographiques et marnocalcaires à *Zeilleria* et rares « *Ptérocères* ».

2. Calcaire graveleux, conglomératique, à fausses oolithes, très coquillier, épais de 3,50 m; il est terminé par une surface ravinée et couverte par un conglomérat grossier. Là, pour la première fois en Lorraine j'ai trouvé deux fragments d'Ammonites indiquant la zone à *Rasenie cymadoce*; l'un de ces deux *Rasenia* est du groupe de *evoluta* Salfeld, selon W. J. Arkell.

3. Calcaires feuilletés de faciès divers, *avec un lit faiblement magnésien, taché de glauconie* (épaisseur 2,50 m).

4. Calcaires lithographiques à *Astarte*, puissants de 15 m environ. Ils passent de façon continue à l'« Oolithe de la Mothe » (calcaire oolithique blanc pur, graveleux, coralligène, de faciès « lusitanien », d'ailleurs classé toujours jusqu'ici dans le Séquanien supérieur).

En utilisant, à l'exclusion du Lusitanien, la nomenclature française des étages, je précise ici pour la première fois la limite inférieure certaine du Kimméridgien : cet étage commence avec le banc conglomératique; si une zone inférieure à *Pictonia Baylei* est réellement individualisée en Europe,

([3]) A. Durand, *ibid.*, 11, 1932, p. 293-335.

ou elle manque ici, ou elle n'apparaît pas faute de fossiles; elle serait alors à situer au-dessus des « Calcaires à *Astarte* » qui sont bien séquaniens.

Le conglomérat et le banc glauconieux magnésien forment des repères pratiques d'un intérêt considérable dans une série très monotone et quasi-dépourvue d'Ammonites. Il est à se demander s'ils n'ont pas une vaste extension géographique, car ce sont peut-être eux qui ont été remarqués dans le Sud de la Lorraine ([4]). Des synchronismes sur de longues distances à travers toute la Lorraine pourront peut-être se trouver résolus grâce à quelques horizons repères, tels que celui signalé ici.

GÉOLOGIE. — *Quelques témoignages de la sédimentation en faveur de discontinuités dans les déformations.* Note de M. **Maurice Dreyfuss**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Parmi les dispositions donnant aux roches sédimentaires leur aspect stratifié, il en est dont l'interprétation est relativement aisée : les stratifications entrecroisées résultent de variations rapides de la vitesse ou de la direction des courants ([1]) et le fin litage a, le plus souvent, une origine climatique ([2]).

Par contre, la genèse des bancs ne semble pas avoir reçu de solution satisfaisante ([3]).

Dans un but descriptif, A. Lombard a montré que toute disposition stratifiée peut être ramenée à trois « phases », qu'il qualifie de positive active, positive passive et négative ([4]).

Les phases négatives sont des lacunes, correspondant à des arrêts plus ou moins prolongés de la sédimentation, ou à une abrasion en cours de dépôt (hard grounds, surfaces corrodées, etc.). On peut ajouter qu'au bord des bassins et dans les zones sans subsidence on les voit se rapprocher, se rejoindre et même se confondre. Leur intervalle, mesuré par la puissance des couches les séparant, augmente au contraire en direction du centre des bassins, où elles finissent souvent par disparaître. La réalisation de phases négatives apparaît donc liée à la subsidence : une subsidence

---

([4]) P. de Loriol, E. Royer et H. Tombeck, *Mém. Soc. Linn. Normandie*, 16, 1872, spécialement p. 512.

([1]) H. Jüngst, In : *Geologie der Meere und Binnengewasser*, Bd 2, Heft 2, 1938, p. 229-277.

([2]) H. B. Moore, *J. Marine Biol. Assoc.*, 17, 1931, p. 325-358; Archanguelsky, *Bull. Soc. Nat. Moscou*, Sect. Géol., 35, 1927, p. 199-289.

([3]) Kuenen, *Marine geology*, 1950, p. 374.

([4]) Directives pour le levé des coupes lithologiques, Bruxelles, *Imp. Lielens s. d.*, 1952, p. 2.

faible ou nulle maintient le fond marin à une profondeur telle que l'agitation interdit toute sédimentation, ou engendre une érosion des dépôts déjà formés; tandis qu'une subsidence rapide soustrait les dépôts au mouvement de l'eau, et permet leur conservation intégrale.

Lorsque n'intervient aucune phase négative, l'épaisseur et la disposition des bancs, caractéristiques d'une formation donnée dans un territoire souvent vaste, ne varient pas avec la puissance totale du dépôt : la subsidence n'a donc pas influé directement sur leur genèse. On en conclut aussi que l'agitation de l'eau au voisinage du fond a été sans action sur leur formation (5); ce que semblent confirmer les études de A. Carozzi (6).

Selon la terminologie de A. Lombard (7), la genèse d'un banc correspond à la succession d'une phase positive active, consistant en une accumulation « formant un lithofaciès complet » et d'une phase passive, qui met fin au dépôt précédent « par une couche résiduelle ». En fait, la phase passive est toujours privée de certains éléments de la phase active, mais il s'en faut qu'elle apparaisse toujours comme un résidu : elle réalise ce caractère lorsque la sédimentation est essentiellement terrigène (par exemple, bancs de grès séparés par des lits argileux); mais elle peut au contraire se présenter comme un apport détritique interrompant (ou se superposant à) un processus physicochimique ou biologique de formation des sédiments (cas de bancs calcaires séparés par des marnes).

Il n'en reste pas moins que la genèse de bancs résulte de changements plus ou moins rythmés des apports terrigènes, ce qui conduit à chercher les causes premières de leur origine sur le continent et non en mer. Or la quantité de matériaux terrigènes déversés dans les mers dépend du relief et du climat.

Ce dernier facteur n'est pas à éliminer systématiquement, puisque l'on connaît en plein océan des alternances attribuables aux phases de glaciation du Quaternaire (8). Mais la généralité de la disposition en bancs, avec une remarquable constance de leur puissance moyenne (9), au cours des périodes géologiques, dans des régions variées, aux climats les plus divers, permet de considérer le climat comme accessoire, ou du moins comme exceptionnel.

On en arrive à attribuer l'essentiel des changements constatés de l'abondance des matériaux terrigènes à des modifications du relief, à des augmentations saccadées de l'altitude des terres émergées (10). Ces saccades, dont

(5) M. Dreyfuss, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 308.

(6) *Arch. des Sc.*, 3, fasc. 1-2, 1950.

(7) *Loc. cit.*

(8) Schott, In : Trask, *Recent Marine sediments*, 1939, p. 409-415.

(9) Pettijohn, *Sedimentary rocks*, 1949, p. 142.

(10) Dues à des déformations tectoniques auxquelles peuvent s'ajouter des variations du niveau de la mer.

par ailleurs « témoignent de nombreux paysages à terrasses » ([11]) s'enregistrent dans la sédimentation sous forme d'une succession de phases actives et passives interférant plus ou moins avec les phénomènes climatiques et coupées éventuellement par des interruptions (phases négatives) correspondant à des arrêts de la subsidence.

Tout en éclairant d'un jour nouveau le problème de la genèse des bancs dans les dépôts sédimentaires, cette discussion met en évidence l'existence probable à la surface des terres émergées, de *saccades de surrection*, comparables aux saccades de subsidence reconnues par P. Pruvost dans le bassin houiller du Nord ([12]) et dont l'intervalle semble du même ordre de grandeur, soit, comme l'admet E. Wegmann ([11]) « de quelques centaines à quelques milliers d'années ».

Mais la fréquence de ces phénomènes ne doit pas faire oublier qu'il existe aussi des séries « non rythmées », le plus souvent argileuses ou marneuses, témoignant d'apports terrigènes réguliers, donc de mouvements sensiblement continus.

L'identification de l'origine des matériaux terrigènes permettra sans doute de localiser les régions affectées par l'un ou l'autre type de déformations.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action protectrice de la bilirubine vis-à-vis de l'intoxication des cellules végétales par le cholate de sodium.* Note (*) de MM. **Guy Deysson** et **André Charbonnier**, présentée par M. René Souèges.

La bilirubine exerce une action protectrice très nette contre l'intoxication des cellules méristématiques d'*Allium Cepa* L. par le cholate de sodium ; elle empêche ou atténue le ralentissement de la croissance et la diminution de l'activité mitotique et peut même, permettre le maintien d'une activité mitotique normale alors qu'en l'absence de bilirubine les racines sont très rapidement tuées.

On sait, depuis déjà longtemps ([1]), que chez les malades atteints d'ictère par obstruction, les hématies sont hyperrésistantes vis-à-vis de l'action hémolytique du taurocholate de sodium ou des solutions hypotoniques; on a, d'autre part, montré récemment ([2]) que cette hyperrésistance peut

---

([11]) *Le spectre des mouvements de l'écorce terrestre et leur enregistrement dans les sédiments* (*Congr. Intern. de Londres*, 1948) (*abstract*).

([12]) P. Pruvost, *Liv. Jub. Soc. géol. Fr.*, 1930, p. 545-564.

(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) Vaquez et Ribierre, *C. R. Soc. Biol.*, 56, 1904, p. 565.

([2]) J. Caroli, A. Charbonnier, B. Mendioroz et R. Bernard, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1477 et *Acta Gastro-enterologica Belgica*, 12, 1951, p. 779.

être obtenue expérimentalement avec des hématies de sujets sains placées dans des solutions de bilirubine pure. Les sels biliaires provoquant chez les cellules végétales une intoxication dont les modalités ont déjà été étudiées ([3]) et qui peut aller d'une action mitodépressive jusqu'à la mort, il nous a paru intéressant de rechercher si l'on retrouve, sur ce matériel vivant, une action protectrice de la bilirubine comparable à celle qui se manifeste *in vitro* dans le phénomène de l'hémolyse.

Nos recherches ont été effectuées sur des racines d'*Allium Cepa* L.; dans chacune des expériences, un bulbe d'Oignon possédant des racines de 2 à 3 cm a été sectionné longitudinalement en deux, de façon à fournir deux lots de racines semblables; l'une des moitiés du bulbe a été placée sur une solution de cholate de sodium (à 0,25 ou 0,50 % suivant les cas), l'autre moitié sur la même solution additionnée de bilirubine (0,004 %). Le traitement a été interrompu après un temps variable et les solutions remplacées par du liquide de Knop au demi. Vingt-quatre heures après le début de l'expérience, on a mesuré l'allongement des racines et procédé à l'examen cytologique de quelques méristèmes après coloration par l'orcéine acétique.

Pour des traitements d'une demi-heure, de 1 h ou de 2 h par le cholate de sodium à 0,25 %, on a toujours observé que l'action inhibitrice exercée sur l'allongement des racines est nettement atténuée par la présence de bilirubine (allongements moyens de 6,7 mm en présence de bilirubine contre 6 mm pour un traitement d'une demi-heure, de 7 mm contre 4,5 pour 1 h, de 5 mm contre 3 pour 2 h). L'examen cytologique confirme que l'activité mitotique est plus élevée en présence de bilirubine que sous l'influence du cholate de sodium seul. Dans une expérience du même type, mais d'une durée de 3 h, le cholate de sodium employé seul a exercé une action léthale : 24 h après le début du traitement, les méristèmes ne montrent aucune cinèse; les noyaux sont fortement pycnotiques et leurs nucléoles dilatés; dans certaines régions, ils présentent le phénomène de chromatolyse. Après 3 jours, les racines sont flaccides, au moins à leur extrémité. Au contraire, dans les racines qui ont été traitées par le cholate de sodium en présence de bilirubine, on observe, 24 h après le début de l'expérience, que les images mitotiques sont très rares, mais que les noyaux quiescents ont un aspect normal. Après 3 jours, les racines ne sont pas flaccides; certaines d'entre elles se sont allongées et présentent d'assez nombreuses mitoses : la bilirubine exerce donc ici une action protectrice particulièrement nette, puisque, non seulement elle s'oppose à l'action

---

([3]) G. Deysson et M. Deysson, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1357 et 230, 1950, p. 121; G. Deysson, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1951.

léthale du cholate de sodium, mais encore elle peut permettre dans ces conditions la continuation de l'activité mitotique.

Des expériences parallèles aux précédentes ont été également effectuées avec des solutions de cholate de sodium à 0,50 % et les résultats ont été identiques : là encore, nous avons observé une influence de la bilirubine qui peut aller de l'atténuation de l'action mitodépressive à la protection contre l'action léthale.

Nous avons enfin voulu chercher s'il est possible d'obtenir une protection en faisant agir la bilirubine non plus en même temps que le sel biliaire mais avant lui. Pour ces expériences, chaque bulbe a été sectionné en deux : une moitié a été placée sur une solution de bilirubine (0,008 %) pendant 1 h, tandis que l'autre était mise pendant le même temps sur de l'eau distillée. Puis les deux moitiés de bulbes ont été placées sur une solution de cholate de sodium (0,050 %) pendant 1 h 30 m et transportées ensuite sur liquide de Knop au demi. Des examens cytologiques ont été effectués 24 h et 48 h plus tard. Après 24 h, tandis que les racines traitées uniquement par le cholate de sodium ne se sont pas allongées et ne présentent aucune mitose, celles qui ont été traitées préalablement par la bilirubine montrent un allongement moyen de 2 mm et une activité mitotique généralement modérée. Après 48 h, les différences sont encore plus nettes : les racines traitées uniquement par le cholate de sodium ne se sont toujours pas allongées et témoignent d'un début de reprise de l'activité mitotique (3 cinèses dans un méristème, 17 dans un autre, 49 dans un troisième), tandis que chez celles qui avaient été d'abord traitées par la bilirubine, l'allongement moyen est de 4 mm, les mitoses sont toujours nombreuses et en proportions normales (index mitotiques : 78 ‰ dans un méristème, 68,9 ‰ dans un autre).

CHIMIE AGRICOLE. — *Minéralisation à basse température de l'azote organique dans un sol du Finistère.* Note de M. **Eugène Jolivet** et Mme **Madeleine Helias**, présentée par M. Albert Demolon.

En étudiant, à une température de + 5°, en l'absence et en présence d'eau, la minéralisation de l'azote organique dans un sol sablo-humifère soumis pendant dix années en cases lysimétriques, à différents traitements, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau I).

Sachant que ces mêmes sols donnent naissance en un mois dans des conditions optima de minéralisation (température de 28°, teneur en eau égale à 60 % de la capacité de saturation maximum de la terre) aux quantités suivantes d'azote minéral (tableau II).

TABLEAU I.

N minéral formé en 1 mois à + 5° (mg/kg).	I. Sol nu (10 ans) (2 t/ha CaO par an). — pH final 7,85. N organique 1,26 ‰.			II. Sol nu (10 ans). Apport annuel de N. P. K. — pH final 6,5. N organique 1,94 ‰.		
	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.
En présence d'eau (teneur en eau du sol égale à 60 % de la capacité de saturation maximum de la terre)......................	9,3	5,7	15,0	7,7	8,3	16,0
En absence d'eau (teneur en eau égale à celle d'une terre séchée à l'air, soit environ 3 %).......	23,3	5,3	28,6	18,3	7,7	26,0
	III. Sol cultivé (10 ans) (2 t/ha CaO par an). — pH final 8,2. N organique 1,65 ‰.			IV. Sol cultivé (10 ans). Apport annuel N. P. K. — pH final 6,7. N organique 2,15 ‰.		
	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.
En présence d'eau..............	8,3	9,3	17,6	7,3	15,7	23,0
En absence d'eau................	20,0	8,0	28,0	13,7	11,7	25,4

TABLEAU II.

I.			II.		
NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.
3,7	26,7	30,4	5,0	26,7	31,7
III.			**IV.**		
NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.	NH_4.	NO_3.	NH_4+NO_3.
2,7	30,7	33,4	5,7	30,7	36,4

De ces résultats on peut déduire les faits suivants :

1° La minéralisation de l'azote organique dans ces sols convenablement humidifiés a lieu à une température de + 5°. La quantité d'azote minéral libérée, partie sous forme ammoniacale, partie sous forme nitrique représente environ 50 % de celle formée dans les conditions optima de minéralisation.

2° La minéralisation de l'azote organique a lieu également à la température de + 5°, dans ces sols préalablement séchés à l'air et non humidifiés à nouveau. La quantité d'azote minéral libérée, surtout sous forme ammoniacale, est presque aussi importante que celle formée dans les conditions optima de nitrification.

3° Dans des conditions d'aération semblables, la température et l'eau sont

donc les facteurs primordiaux conditionnant la qualité et la quantité d'azote minéralisée dans ces sols (azote nitrique à température élevée et en présence d'eau. Azote ammoniacal à température basse et en l'absence d'eau).

4° Les différents traitements subis par ce sol pendant dix années n'ont rien changé au processus de la minéralisation *in vitro* de son azote organique. La minéralisation est la même dans les sols nus, ou cultivés, chaulés ou enrichis en engrais.

Conclusion. — D'une part, ces observations attirent l'attention sur les pertes importantes d'azote minéral par drainage, que doivent subir les sols du Finistère pendant la saison d'hiver où la température est rarement inférieure à + 5° et où les chutes de pluie sont abondantes.

D'autre part, le processus de minéralisation à sec et à basse température de l'azote organique de ces sols se rapproche de celui indiqué par Drouineau, Lefèvre et Blanc-Aicard ([1]), lesquels signalent une libération d'azote minéral importante, surtout ammoniacale à température élevée (70°) et à sec.

NUTRITION. — *Existence de phénocopies d'origine nutritionnelle. Leur signification.* Note de Mme **Maria Valadarès-da-Costa** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Maurice Caullery.

Un déséquilibre alimentaire produit par l'addition de protides et de vitamines B au milieu gélosé classique (sucre, maïs, levure vivante) provoque un grand nombre de phénocopies, dont on donne les caractéristiques et la signification. Le comportement de la descendance des individus ainsi modifiés est également examiné.

Nos premiers résultats ([1]) nous incitaient à penser qu'il existe des phénocopies d'origine nutritionnelle. En faisant varier un seul métabolite essentiel (le tryptophane) tout en gardant inchangé le reste d'un milieu synthétique, nous avions modifié la pigmentation des yeux de la Drosophile. La phénocopie correspond ici à une variation *qualitative* du milieu nutritif. C'est un phénomène réversible, à réponse univoque, qui porte sur la presque totalité des individus et n'affecte qu'un seul métabolisme de synthèse, bien que le stimulus soit maintenu pendant la durée totale du développement. Dans nos recherches actuelles nous modifions *quantitativement* l'équilibre nutritif, en faisant largement varier l'apport azoté des milieux. Ce type d'expérience est réalisé à partir du milieu classique gélosé (sucre et maïs), ensemencé avec la levure vivante, et que nous surchargeons plus ou moins (31 g, 93 g et 186 g/l) en autolysat de levure,

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 524.

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 76; **234**, 1952, p. 995 et 1214.

produit riche en aminoacides et en vitamines B. Les souches employées de *Drosophila melanogaster* (+, *v*, *vbw*, *vg*) étaient, dès l'origine, contrôlées génétiquement et de plus soumises à une sélection préalable afin d'écarter toute présomption de mutations préexistantes. Nous utilisons les cultures massives en bouteilles (200 œufs en moyenne). Les résultats sont condensés dans le tableau suivant :

Variations visibles chez les adultes provenant d'œufs +, v, vbw et vg cultivés sur milieu standard supplémenté en autolysat de levure.

Souches.....	+.	*v*.	*vbw*.	*vg*.
Autolysat de levure :				
0 (standard) :				
A............	750	800	800	730
B............	0	0	0	0
C............	–	–	–	–
31 g/l :				
A............	culture infectée	1135	2733	1070
B............		0	35	4
C............		–	1,3	0,4
93 g/l :				
A............	893	1322	2522	1580
B............	89	3	11	911
C............	10	0,2	0,4	57
186 g/l :				
A............	1610	2284	2472	2938
B............	7	4	2	311
C............	0,4	0,2	0,1	11

A, nombre de mouches observées; B, nombre d'adultes modifiés; C, pourcentage de modifications visibles.

Le pourcentage de sujets atteints dépend à la fois de la souche et du milieu de culture; il peut être considérable. Les modifications ressemblent aux phénocopies obtenues par choc thermique ou action des radiations. C'est ainsi que nous avons observé des modifications des ailes (type *spread*, *curled*, *blistered*, *Krinkled* et un grand nombre d'allèles et d'intermédiaires du type vestigial), des soies (type *scute*, *forked*), de la couleur (type *ebony*, *yellow*, *trident*), de l'abdomen (type *abnormal*), etc. et même des modifications du type homoéotique (tétraptéra). Mais, alors que la réponse aux stimuli physiques est univoque et spécifique, l'enrichissement du milieu en autolysat de levure se traduit par un syndrome complexe impliquant plusieurs modifications simultanées. Cette différence s'explique si l'on considère que l'action du milieu nutritif se prolonge tout au long du développement, alors que les effets physiques s'exercent à une époque de sensibilité bien déterminée.

Nous avons choisi quelques individus modifiés pour étudier leurs possibilités héréditaires. Nos observations sont encore fragmentaires, néanmoins quelques faits méritent d'être rapportés. En absence de stimulus originel, donc sur milieu standard, le croisement entre individus modifiés du même type donne, dans certains cas (allèles de *vg*), de rares répliques dans la descendance mais de façon imprévisible et sans aucune périodicité : la phénocopie réapparaît extemporanément à des générations plus ou moins lointaines. L'isolement renouvelé, à partir des descendants modifiés, reproduit la même instabilité. Dans ce cas, on peut parler de *conservation* d'un type de modification. Par contre, nous avons un exemple où le terme de *fixation* peut être avancé. Il intéresse les phénotypes *spread* et *curled*, caractères qui nous semblent être l'expression différente d'un même processus. Par croisement entre *spread* et *oregon* et sur milieu standard, on obtient, en F2, de rares *spread* qui subsistent en F3. A ce moment apparaissent quelques individus *curled*. En les croisant entre eux, on sélectionne peu à peu une souche *curled* à haute pénétrance. Sur milieu standard, cette souche, vieille d'un an, présente une légère fluctuation, qui va de *ski* fertile à *Krimkled* stérile, avec parfois de rares individus à « expression » + . Ces derniers ne correspondent cependant pas à une régression vers le type +, puisque la souche *curled* se maintient sans sélection. Sur le milieu qui a déclenché la phénocopie, le caractère *curled* est hérité à 100 % et ne varie pas d'expression. Il est à noter que nous n'avons jamais observé d'individus *curled* dans le contrôle génétique de nos stocks. Il est prématuré d'interpréter nos résultats sur le plan de la génétique.

BIOLOGIE. — *Le polymorphisme alaire chez* Pteronemobius heydeni *Fish.* (Ins. Orthopt. Gryllidæ). Note de M. **Robert Sellier**, présentée par M. Louis Fage.

Pteronemobius heydeni, minuscule Grillon vivant dans les prairies marécageuses, n'est connu en France que sous la forme brachyptère, les ailes atteignant à peine le tiers de la longueur des élytres. En Orient, il existerait une forme macroptère plus courante. Dans les élevages de laboratoire cette forme macroptère (les ailes atteignent le double de la longueur des élytres) n'apparaît qu'exceptionnellement et est plus fréquente chez les femelles que chez les mâles.

Ces individus ont un développement larvaire plus rapide, par suite du raccourcissement des deux derniers stades larvaires, que les individus brachyptères. Il n'existe jamais de formes intermédiaires entre les types extrêmes.

Or, si l'on examine des larves au dernier stade, on constate que, dans tous les cas, les gaines alaires sont cependant beaucoup plus longues que les gaines élytrales et devraient donner naissance à des ailes imaginales longues. On peut donc supposer que, dans le cas des imagos brachyptères, ces ébauches alaires n'ont pas évolué ou qu'elles ont subi une dégénérescence après un début d'évolution .En fait, une étude histologique démontre que seule cette seconde hypothèse est exacte. Des coupes transversales, pratiquées dans les ébauches élytrales et alaires à différents moments, au cours du dernier stade larvaire, montrent que les élytres et les ailes évoluent d'abord parallèlement et qu'à l'approche de la mue imaginale les élytres continuent leur développement tandis que les ailes cessent non seulement de s'accroître, mais encore entrent brusquement en dégénérescence comme le montrent la présence de très nombreux noyaux pycnotiques et la dissociation de l'édifice cellulaire. Il en résulte que les imagos possèdent des ailes plus petites que leurs ébauches larvaires.

Ces observations permettent de conclure que normalement toutes les larves sont primitivement destinées à donner des imagos macroptères et que seul un phénomène physiologique encore difficile à préciser et intervenant *in extremis* provoque l'avortement des ailes dans la majorité des cas.

Par ailleurs, nous avons tenté une analyse génétique sommaire dans le but de vérifier si le caractère « aile longue » est héréditairement transmissible. Plusieurs femelles macroptères apparues spontanément dans nos élevages ont été isolées et croisées chacune avec un mâle brachyptère. Dans tous les cas, ces croisements ont donné en première génération, 100 % de brachyptères. Au premier abord, le brachyptérisme apparaît donc comme un caractère dominant. Pour chacun des lots, les individus de première génération, croisés entre eux, ont donné une seconde génération dans laquelle la proportion de macroptères et de brachyptères est très variable suivant les cas (de 10 à 40 % de macroptères). Enfin les macroptères de seconde génération croisés entre eux et qui dans le cas d'une hérédité mendelienne auraient dû donner une troisième génération composée de 100 % de macroptères n'en donnent que 8 à 12 % suivant les lots considérés, tandis que les brachyptères de seconde génération croisés en masse entre eux donnent un nombre très variable et même parfois nul de macroptères.

De ceci, il résulte que la transmission du caractère « aile longue » est complexe, et qu'aucune conclusion définitive ne peut être tirée pour l'instant, tout au plus peut-on supposer : soit que plusieurs gênes sont en causes, soit que l'apparition du caractère macroptère est liée à un facteur cytoplasmique.

Ajoutons, en terminant, que les individus macroptères et principalement les mâles, sont fréquemment stériles. Un examen de leurs gonades montre

une dégénérescence plus ou moins poussée suivant les individus ([1]) et leurs chromosomes présentent des aspects aberrants en même temps que leur nombre est souvent modifié. Ce fait n'est peut-être pas sans rapport avec le polymorphisme alaire, si l'on songe que dans les formes brachyptères, c'est précisément au moment où les gonades atteignent chez la larve leur complet développement et que s'effectue la gamétogénèse que se produit la dégénérescence des ailes à l'intérieur de leur fourreau larvaire.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de l'acide para-aminobenzoïque sur la croissance du tibia cartilagineux d'embryon de Poulet en culture* in vitro. Note de M[lle] **Madeleine Kieny**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'acide para-aminobenzoïque manifeste des propriétés de substance de croissance pour les cultures *in vitro* de tibias d'embryon de Poulet, en milieu synthétique comme en milieu naturel.

Au cours de recherches antérieures ([1]), nous avons explanté des tibias cartilagineux d'embryons de Poulet de 7 jours d'incubation, d'une part sur un milieu synthétique contenant 9 acides aminés, que nous avons appelé B/10, d'autre part sur ce même milieu additionné d'une solution contenant un mélange de 200 000 unités Oxford de Pénicilline G (sel de sodium) et de 0,05 g de novocaïne dans 10 cm^3 de polyvinylpyrrolidone, et que nous nommons solution P ([2]).

Ces expériences nous ont permis de montrer :

1° Que le milieu synthétique B/10 ne permet qu'une faible croissance linéaire (11 %) des tibias et aucune croissance pondérale;

2° Que, sur ce même milieu, additionné de la solution P, les tibias s'allongent de 31 % et augmentent leur poids de 34 %.

Nous nous sommes demandé quel constituant de la solution P est responsable de cette incitation à la croissance sur le milieu nutritif B/10.

Des essais préliminaires montrèrent que le sel de Na de Pénicilline G est nocif et amène une rapide nécrose des explants et que le polyvinylpyrrolidone est inactif. La novocaïne se révéla être l'élément favorable

---

([1]) Des faits analogues ont d'ailleurs été signalés par Rame (*Biol. Zentralbl.*, 1931, p. 533-540) chez les individus macroptères d'une espèce habituellement brachyptère : *Metrioptera roeseli* Hag. (Orth. Ensif).

([1]) Et. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et Em. Wolff, *J. of Embryol. and exp. Morph.*, 1, 1953 (à l'impression); M. Kieny, *C. R. Soc. Biol.* (séance du 21 février 1953).

([2]) Cette solution, fournie commercialement sous le nom de Spécilline-Subtosan, a été fréquemment employée dans nos premières cultures, sur milieux naturels et synthétiques, pour augmenter les garanties d'asepsie.

de la solution P. La novocaïne étant elle-même une combinaison d'acide para-aminobenzoïque (*p-ab*) et de diéthylamino-éthanol, nous nous sommes proposé, dans une première série d'expériences, d'étudier le rôle du *p-ab* ajouté d'une part au milieu synthétique B/10, d'autre part au milieu naturel St de Et. Wolff et K. Haffen, à base d'extrait embryonnaire ([3]). On a employé, dans toutes les expériences, le sel de Na du *p-ab*.

1. *Rôle du p-ab en culture sur le milieu synthétique* B/10. — Deux séries d'explantations sont menées parallèlement. Dans la première, 45 tibias sont cultivés sur 15 volumes de B/10 et 1 volume de *p-ab* à la concentration de $1/10^3$; dans la deuxième, qui sert de série témoin, 30 tibias ont été cultivés sur le milieu B/10.

Sur le milieu B/10 + *p-ab*, les tibias poursuivent leur morphogénèse : les épiphyses, d'abord peu renflées, s'épaississent et se façonnent comme chez l'embryon normal. Par contre, les tibias, cultivés sur B/10, ne montrent qu'une faible croissance. Après 7 jours de culture, les tibias accusent une croissance linéaire de 20 % sur B/10 + *p-ab*, et seulement de 14 % sur B/10. La différence entre les augmentations pondérales est encore plus marquée : la variation, nulle ou même négative (0 à — 4 %) sur B/10, passe à + 20 % sur B/10 + *p-ab*.

2. *Rôle du p-ab en culture sur le milieu naturel* St. — L'expérience comporte trois lots de cultures. Dans le 1er lot, les tibias sont cultivés sur le milieu St + *p-ab*; dans les 2e et 3e lots, qui servent de témoins, respectivement sur St et St + P.

Nous observons une très belle morphogénèse des tibias sur les trois milieux, mais on note des différences constantes de croissance linéaire et pondérale entre les trois lots. Après 7 jours de culture, les augmentations linéaire et pondérale sont respectivement :

Milieux.	Croissance (%) linéaire.	pondérale.
St + *p* — *ab*	67	107
St	58	65
St + P	56	56

Ces chiffres représentent les moyennes, calculées à partir des pourcentages qui ont été obtenus dans cinq séries expérimentales identiques, ayant porté au total sur 56 tibias explantés sur St + *p-ab*, 32 sur St et 9 tibias sur St + P.

Au contraire du *p-ab*, la Pénicilline G paraît avoir un rôle inhibiteur sur la croissance des tibias en milieu St, puisque, malgré la présence de *p-ab*, le milieu St + P est moins favorable à la croissance que le milieu St seul.

([3]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396; *J. exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

Conclusions. — L'acide para-aminobenzoïque nous apparaît comme une substance très favorable au développement *in vitro* des tibias embryonnaires. Ajouté au milieu synthétique B/10, impropre à lui seul à la croissance du tibia, il semble jouer le rôle d'un catalyseur qui rendrait l'explant capable d'utiliser les acides aminés du milieu.

Il donne au milieu naturel, à base d'extrait embryonnaire, un surcroît d'efficacité qui permet une augmentation très notable de la croissance des tibias.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hétérogénéité de la thymohistone.* Note de M. **Jean Grégoire**, Mme **Jana Grégoire** et M. **Jacques Reynaud**, présentée par M. Maurice Javillier.

Ainsi que l'ont suggéré plusieurs auteurs (1), (2), (3), les préparations d'histone du thymus, dont la composition varie avec le mode d'obtention de celles-ci, seraient des mélanges de protéines de propriétés voisines. Afin de contrôler cette hypothèse, nous avons soumis à l'électrophorèse des préparations d'histone obtenues par un procédé doux évitant l'action dégradante des acides forts.

Les nucléoprotéides du thymus de veau extraits par l'eau à 2°, précipités par addition d'ions Ca^{++} et purifiés par la méthode de Mirsky (4) ont été, par un contact prolongé (deux semaines) avec une solution de ClNa à 10 %, complètement dissociés en acide nucléique et en histone. L'acide nucléique, exempt de protéine ($N/P = 1,8$) est précipité par addition de 1,5 vol d'alcool, l'histone reste en solution. L'alcool est éliminé sous vide à 40°; au cours de cette opération, une fraction protéique (en quantité variable suivant la préparation) précipite. Cette fraction P est à rapprocher de la fraction insoluble isolée récemment dans des conditions analogues par Butler et col. (5), mais elle est moins dénaturée que cette dernière car elle se redissout complètement dans l'eau par dialyse. Elle est, ainsi que la fraction soluble S, concentrée par ventilation après dialyse prolongée, puis lyophilysée.

L'électrophorèse des fractions P et S réalisée au moyen des appareils de Tiselius Svensson et de Wunderly Reynaud a donné les résultats suivants :

Fraction P. — La fraction P, dissoute dans des solutions tampons de

(1) E. Stedman et E. Stedman, *Nature*, 166, 1950, p. 780.
(2) M. Daly, A. E. Mirsky et H. Ris, *J. Gen. Physiol.*, 34, 1951, p. 439.
(3) E. J. Eadie et G. Leaf, *Proc. Biochem. J.*, 50, 1952, p. 34.
(4) A. E. Mirsky et A. W. Pollister, *J. Gen. Physiol.*, 30, 1946, p. 117.
(5) J. A. V. Butler, P. F. Davison et D. W. F. James, *Proc. Biochem. Soc.*, 11 avril 1953.

véronal-acétate et de véronal sodique de force ionique $\Gamma/2 = 0,07$, est sensiblement homogène à tous les pH étudiés : 7,8, 8,8, 9,5, 9,8 et migre vers la cathode (diagrammes *fig.* 1). Elle a un point isoélectrique voisin de 10, calculé d'après les variations de la mobilité observées en fonction du pH. La fraction P, soluble dans l'eau et le véronal est très peu soluble dans les tampons de phosphates dans lesquels elle donne des solutions présentant l'effet Tyndall. La fraction S au contraire se dissout parfaitement dans les tampons de phosphate.

Diagrammes électrophorétiques des fractions P et S.

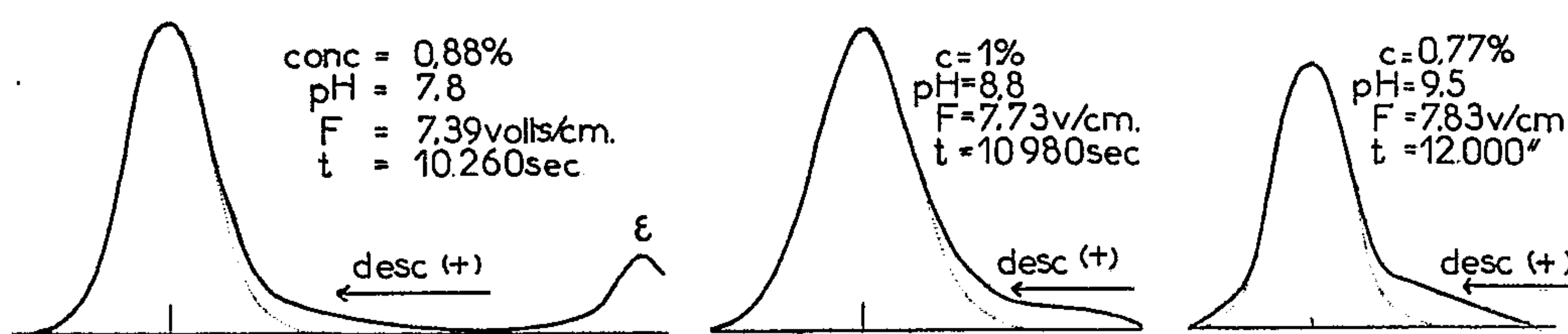


Fig. 1. — Fraction P en solution dans des tampons de véronal-acétate de différents pH.

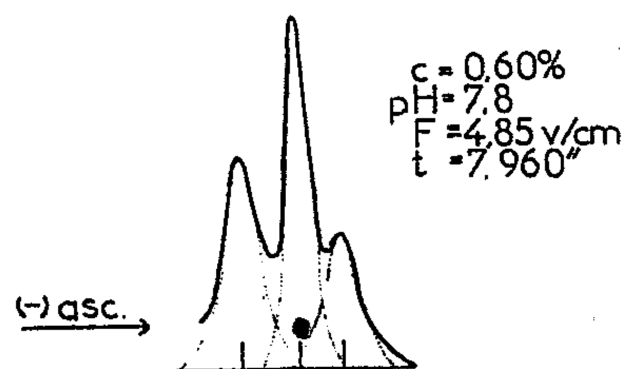


Fig. 2.

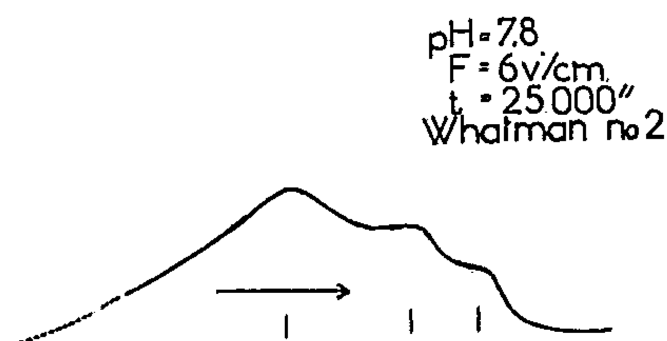


Fig. 3.

Fig. 2. — Fraction S en solution dans un tampon de phosphate monopotassique et disodique.

Fig. 3. — Fraction S en solution dans le même tampon de phosphate que précédemment. Électrophorèse sur papier, coloration au bleu de bromophénol. Diagramme enregistré au réflectographe de G. Blet.

Fraction S. — L'électrophorèse, soit en veine liquide, soit sur papier en milieu phosphaté de pH 7,8 et $\Gamma/2 = 0,15$ permet de caractériser dans la fraction S trois constituants principaux basiques migrant vers la cathode (diagrammes *fig.* 2 et 3).

Composition des fractions P *et* S. — La fraction P exempte d'acide nucléique (taux de phosphore $< 0,1$ %) est riche en arginine 14 %; en alanine 9 %, en acide glutamique 7 %, en glycine 5,5 %, en thréonine 5 %, en sérine 4,5 %, pauvre en méthionine 0,6 %, en cystine-cystéine 0,3 %, et ne contient pas de tryptophane. Dans le cas particulier d'une préparation dans laquelle la fraction S ne représente que 15 % environ des histones totales, celle-ci diffère de la fraction P par sa faible teneur en

arginine (5 %) et par son spectre ultraviolet indiquant une diminution relative du taux de tyrosine.

En résumé, l'électrophorèse révèle la présence de plusieurs constituants basiques dans les préparations d'histone du thymus extraites par les sels neutres à basse température.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude d'antibiotiques et d'antiseptiques nouveaux actifs sur le genre Saccharomyces*. Note de M. **Émile Peynaud** et Mlle **Suzanne Lafourcade**, présentée par M. Maurice Javillier.

Récemment l'un de nous a étudié l'inhibition des levures appartenant au genre *Saccharomyces* par l'actidione (1), un antibiotique produit par certaines souches de *Streptomyces griseus*. Il a été montré que cet antibiotique, par son efficacité, sa stabilité, sa faible toxicité, pouvait être un bon conservateur des vins sucrés. Nous avons eu depuis l'occasion d'étudier sur jus de raisin et sur différents vins sucrés, l'action de trois autres antibiotiques antilevures.

L'antimycine A, isolée par Strong et ses collaborateurs (2), est produite par une espèce non identifiée de *Streptomyces*; elle agit sur la croissance et le métabolisme des levures; d'après les auteurs elle interdit la croissance en inhibant la respiration. L'antimycine A est très active en milieu minéral, mais en milieu naturel ou simplement en milieu synthétique additionné d'eau de levure, elle perd son activité sur les *Saccharomyces*, tout au moins durant la période de croissance. Nous avons observé que sur moût de raisin, l'antimycine A ne provoque aucune inhibition des levures; même pour des additions élevées, la fermentation et la multiplication des levures se poursuivent comme dans le témoin. Par contre, dans les vins sucrés l'antimycine A est très efficace : 0,5 mg/l, et souvent des doses plus faibles, empêchent radicalement la refermentation, le vin étant placé dans les conditions les plus favorables d'aération, d'ensemencement et de température qui permettent l'entrée en fermentation du témoin en 3 ou 4 jours. L'antimycine A est vraisemblablement détruite par certains facteurs antagonistes des milieux naturels. Une première fermentation épuise le milieu de ces facteurs et dans le vin l'antimycine A reprend toute son efficacité antilevure.

La candicidine est un agent antifongique présentant une très forte activité sur *Candida albicans*, isolé sous forme cristallisée au laboratoire de Waks-

---

(1) E. Peynaud, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1163.

(2) B. R. Dunnshe, C. Leben, G. W. Keitt et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2436; H. G. Schneider, G. M. Tener et F. M. Strong, *Arch. Biochem. Biophys.*, 37, 1952, p. 147.

man. D'après nos essais, l'action sur divers *Saccharomyces* est insuffisante. 5 mg/l dans le moût de raisin retardent le départ de la fermentation de 3 jours, 10 mg/l d'une dizaine de jours et 20 mg de 15 jours; la fermentation se poursuit ensuite avec une allure normale. Dans les vins, 6 à 7 mg/l sont nécessaires pour empêcher les refermentations.

Enfin un autre antibiotique produit, en Angleterre, par culture immergée d'un *Streptomyces* non identifié, isolé d'un sol de la Sierra Leone, a montré de fortes propriétés fongicides. 7 à 8 mg/l interdisent la fermentation du moût de raisin et 25 à 30 mg, toujours sur moût de raisin, arrêtent une fermentation en marche. Par contre cet antibiotique est peu stable et ne peut éviter les refermentations des vins, même avec 3 mg/l.

Les *Streptomyces* livrent donc des antibiotiques dont le mode d'action sur les levures est très différent. L'actidione est fongistatique dans le moût, elle est fongicide dans les vins à des doses de l'ordre de 0,2 mg/l; elle est très stable. Il n'est du reste pas nécessaire d'utiliser le produit cristallisé : les bouillons de culture de certaines souches de *Streptomyces griseus* servant à la fabrication de la streptomycine, contiennent jusqu'à 500 mg d'actidione par litre et les extraits de mycélium des doses doubles. Ces bouillons peuvent être utilisés après purification partielle et conviennent à la stabilisation microbienne des vins. L'antimycine A, inactive dans les moûts, est active dans les vins à des teneurs inférieures au demi-milligramme. Enfin, le dernier antibiotique étudié est fongicide dans le moût et le vin, mais manque de stabilité. Il faut souligner que ces antibiotiques agissent sur les levures à des concentrations plus faibles que la plupart des antiseptiques chimiques essayés jusqu'à maintenant; de plus ils sont spécifiques et sans action sur les bactéries.

Cependant des produits de synthèse, connus pour leur action fongicide vis-à-vis du mildiou, se sont révélés dans nos essais être des agents antilevures extrêmement puissants. La 2.3-dichloronaphtoquinone interdit la fermentation d'un jus de raisin à une concentration de 6 à 7 mg/l et celle d'un vin sucré avec 0,5 mg/l. L'action inhibitrice sur la croissance des levures de certaines naphtoquinones a déjà été signalée; les vitamines K_3 et K_5, dont on connait les propriétés antilevures [3], possèdent des structures qui les rattachent aux naphtoquinones. D'autre part la trichloroéthylthiotétrahydrophtalamide s'est montrée encore plus active : 3 à 4 mg/l suffisent pour stabiliser un moût, 0,2 mg/l assurent la conservation des vins sucrés à l'abri des refermentations. A ces doses et à des doses même supérieures, ces produits n'ont ni odeur ni goût. Utilisés dans la protection des végétaux, leur toxicité est faible.

---

(3) J. Ribéreau-Gayon et E. Peynaud, *C. R. Acad. Agriculture*, 39, 1952, p. 479.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Les rickettsioses du groupe boutonneux pourpré peuvent se manifester par des lésions pulmonaires.* Note de

MM. **Paul Giroud**, **Paul Le Gac**, **Francis Roger**, **Alain Le Hénaff** et **Charles Lemaigre**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les auteurs étudient en Afrique Équatoriale des épidémies locales se traduisant par des manifestations pulmonaires aiguës. Ils démontrent la nature rickettsienne de ces affections qu'ils attribuent à la résurgence d'infections latentes sous l'action de causes déterminantes dont les principales sont : la carence alimentaire et les variations climatiques

Indépendamment des manifestations pulmonaires observées au cours des rickettsioses et qui doivent être attribuées soit à la défaillance cardiaque, soit à l'intervention secondaire d'un pneumocoque saprophyte, il y a lieu d'envisager l'existence de lésions pulmonaires spécifiques imputables à la rickettsie.

Expérimentalement l'animal inoculé avec une souche de rickettsies présente, dans certaines conditions, des lésions pulmonaires. Partant de ce fait, nous nous sommes demandé si des observations semblables se rencontreraient dans la nature.

Envisageant les rickettsioses du groupe boutonneux pourpré, nous avons entrepris des recherches en Afrique Équatoriale.

C'est ainsi que nous avons été amenés à observer des réactions sérologiques positives vis-à-vis de l'antigène boutonneux pourpré chez des sujets n'ayant présenté qu'un tableau assez lointain de celui de la fièvre boutonneuse classique, sans tache noire ni escarre d'inoculation, mais avec des manifestations pulmonaires. Ces affections ayant sévi uniquement pendant la saison sèche, c'est-à-dire pendant la période froide de l'année au cours de laquelle les variations climatiques sont très marquées, nous avons pensé qu'il fallait considérer ces variations météorologiques comme la cause déterminante d'infections latentes s'extériorisant sous forme de syndromes pulmonaires ou d'infections générales.

L'étude, d'une part, de trois épidémies locales ayant sévi en Oubangui-Chari de décembre 1951 à mars 1952 dans les villages de Markounda, Bollemba et Botambibatéké et ayant entraîné 47 morts, et de l'autre, de deux cas observés chez des Européens ayant présenté le même tableau clinique au cours de ces épidémies, fut des plus suggestives.

L'examen des sérums prélevés chez les sujets guéris tant Européens qu'Africains, montra dans tous les cas des réactions positives vis-à-vis des antigènes boutonneux et boutonneux pourpré à des taux variant de 1 : 40 à 1 : 320 en agglutination et de 1 : 16 à 1 : 128 en fixation du complément, tandis que ces mêmes sérums étaient complètement négatifs vis-à-vis des

trois autres antigènes majeurs : épidémique, murin, fièvre Q. Nous avons, de plus, confirmé ces constatations par l'emploi des antigènes provenant du laboratoire de Hamilton (Montana, U. S. A.) et correspondant aux souches de fièvre boutonneuse, de fièvre pourprée des Montagnes Rocheuses, de fièvre maculeuse Sud-Américaine, de fièvre par piqûre de tiques africaines, de fièvre du Nord du Queensland, de fièvre boutonneuse de l'Inde.

D'autre part, les sujets qui ont pu être traités ont réagi spectaculairement à l'auréomycine et à la chloromycétine.

Nos connaissances sur les rickettsioses nous amènent à penser que ces infections se conservent chez l'homme de façon latente et qu'elles peuvent résurger sous l'effet de causes déterminantes ([1]) ce qui provoque la multiplicité des cas donnant l'impression d'épidémie, car, comme nous l'avons vu antérieurement en Oubangui, très nombreux sont les sujets qui réagissent allergiquement vis-à-vis de l'antigène boutonneux pourpré ([2]), ce qui démontre la présence du virus dans un pourcentage très élevé.

En Afrique Équatoriale, les causes favorisantes de telles rechutes sont fréquentes. Les deux principales sont la carence alimentaire et les variations brusques de température, plus particulièrement dangereuses pour des sujets vivant presque nus.

Nos observations nous montrent que les Africains se trouvent placés par la nature dans des conditions équivalentes à celles que recherche l'expérimentateur pour provoquer des lésions pulmonaires chez l'animal ([3]). Il est donc facile de comprendre ces infections rickettsiennes du type boutonneux pourpré.

A 15 h 25 m l'Académie se forme en Comité secret.

([1]) P. GIROUD et P. LE GAC, *Soc. Méd. Hôp. Paris*, nos 9, 10, 11, 1948, p. 291.

([2]) P. GIROUD et P. LE GAC, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1987.

([3]) P. DURAND et P. GIROUD, *Ann. Inst. Past.*, 66, 1941, p. 425.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité National, la délégation de la France à l'Assemblée générale de l'**Union internationale des Sciences biologiques** qui doit se tenir à Nice, du 17 au 21 août 1953, est composée de MM. **Maurice Caullery**, **Louis Fage**, **Pierre-Paul Grassé**, Membres de l'Académie; **Louis Emberger**, Correspondant; Mme **Denise Schachter**, MM. **Lucien Berland**, **Clément Bressou**, **Raoul Cerighelli**, **Pierre Chouard**, **Georges Darmois**, **Pierre Drach**, **Maxime Lamotte**, **Philippe L'Héritier**, **René Molinier**, **Jacques Monod**, **Jean-Marie Pérès**, **André-Romain Prévot**, **Roger Ulrich**, **Constantin Vago**, **Paul Vayssière**, **Étienne Wolff**.

M. le **Président**, au nom du Doyen de la Section d'Économie rurale, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. *Louis Lapicque :*

En première ligne	M. **Constantin Levaditi**
En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique* . . .	MM. **Clément Bressou** **René Dujarric de La Rivière** **René Fabre** **Philibert Guinier** **Émile Terroine**

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Eugène Aubel**, **Henri Simonnet** et **André Thomas**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 35 m.

R. C.

ERRATA

(*Comptes rendus* du 9 mars 1953.)

Note présentée le 2 mars 1953, de M. *René Romanet*, Application de la distillation de précision à l'étude de la semi-hydrogénation catalytique du butyne-2 diol-1.4 :

Page 1046, 20e ligne, *au lieu de* en position *cis* ne sont pas complètement sélectifs, *lire* en position *cis* ne sont complètement sélectifs.

Note présentée le même jour, de M. *Aron Surduts*, L'effet Faraday dans les conducteurs et semi-conducteurs :

Page 1006, 9e ligne en remontant, *au lieu de* est égal au champ macroscopique $\dot{f}$, *lire* est égal au champ macroscopique $\dot{\mathcal{E}}$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1953.

(*Suite et fin.*)

Fatigue of metals, by Roger Cazaud. Translated by A. J. Fenner. Fareword by H. J. Cough. London, Chapman and Hall, 1953; 1 vol. 25,5 cm (présenté par M. A. Caquot).

Encyclopédie mycologique. XVIII. *Phytopathologie des pays chauds*, par L. Roger. T. II. Paris, Paul Lechevalier, 1953; 1 vol. 25 cm.

Gouvernement général de l'Afrique occidentale française. N° 15. *Bulletin de la direction des mines.* T. I et II. Dakar, Grande Imprimerie africaine, 1952; 1 vol. 27 cm.

Revista de Menorca. *Centenario de Orfila* 1853-1953. Mahon, 1953; 1 vol. 21,5 cm (présenté par M. L. Binet).

Centenario de Orfila. Exposiciones. Iconografica y Bibliografica de Orfila y del Libro medico antiquo. Mahon, 1953; 1 vol. 22 cm (présenté par M. L. Binet).

Fondements théoriques de la photographie, par ARLETTE VASSY. Préface de M. EUGÈNE DARMOIS. Paris, Éditions de la Revue d'Optique, 1953; 1 vol. 24 cm (présenté par M. E. Darmois).

Union internationale des sciences biologiques. Série B (Colloques). N° 11. *Le bactériophage. Colloque de Royaumont.* Juillet 1952. Paris, Secrétariat général de l'U. I. S. B., 1953; 1 vol. 24 cm.

Contributions nouvelles au contrôle graphique de la combustion, par MARCEL VÉRON. Extrait du *Bulletin technique de la Société française des constructions Balcock et Wilcox*, n° 25, octobre 1952. Paris, 1952; 1 vol. 27 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. 2ª Giornata della scienza indetta dal C. N. R. in occasione della 30 fiera di Milano. *Convegno di studio sulla propulsione a reazione.* Milano, 21 aprile 1952. Supplemento a « *La Ricerca scientifica* », anno 22°, n. 5, 1952; 1 vol. 24 cm.

Slovenska akademija znanosti in umetnosti. Academia scientiarum et artium slovenico. Biblioteka 1. *La bibliothèque et les publications de l'Académie slovène des sciences et des arts dans les années* 1938-1951, par PRIMOZ RAMOVS. Ljubljana, 1952; 1 vol. 25 cm.

Office international des épizooties. Extrait du *Bulletin de l'Office international des épizooties.* T. XXXIX, nos 1-2, 1953 : *L'épizootie de fièvre aphteuse de* 1951-1952 *et les moyens utilisés pour la combattre dans les différents pays de l'Europe occidentale*, par GOTTLIEB FLUCKIGER; 1 feuillet 24,5 cm.

Le prince Albert Ier de Monaco, fondateur du Musée océanographique, par JULES ROUCH. Extrait de *Reflets du monde*, n° 4, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Ministère de l'Agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Spermatophytes.* Vol. I. Fasc. II, par ANDRÉ LAWALREC. Bruxelles, 1953; 1 vol. 25 cm.

Flore de Madagascar et des Comores. Plantes vasculaires. 55e famille. — *Moracées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE et J. LEANDRI. 101e fam. — *Linacées.* 102e fam. — *Erythroxylacées.* 103e fam. — *Zygophyllacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. 126e fam. — *Chlénacées*, par A. CAVACO. 161e fam. — *Myrsinacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. 165e fam. — *Ebénacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Firmin-Didot, 1952; 5 fasc. 24,5 cm.

Stockholms Observatorium Annaler Band 17, n° 6 : *On the Dynamics of Stellar systems*, by BERTIL LINDBLAD and RAY G. LANJEBARTEL. Stockholm, Almsquist and Wiksells Boktryckeri A-B; Berlin NW7, Natura; London, H. K. Lewis. Paris, C. Klincksieck, 1953; 1 fasc. 29 cm.

Zdeňku Nejedlému československá akademie věd. Praha, 1953; 1 vol. 25 cm.

Instituto agronomico do estado de Sao Paulo. Historico Organizaçao. Finalidades. Campinas, Secretaria da agricultura, 1951; 1 fasc. 18 cm.

Universidad de la republica. Facultad de humanidades y ciencias. *Observaciones sobre las Islas de Torres y de Castillo grande*, por RAÙL VAZ FERREIRA. *Arenas negras ilmenitico-monaciticas del litoral sur urugayo*, por JUAN C. GOÑI. Montevideo, 1952; 2 fasc. 24 cm.

Secretaria da agricultura industria e comercio do estado de São Paulo. Instituto agronômico do Estado, em Campinas. *Tasconomia de Coffea arabica L. Descriçao das variedades e formas encontradas no Estado de São Paulo*, por C. A. KRUG, J. E. T. MENDES, ALCIDES CARVALHO. Boletim técnico n° 62. Campinas, 1938; 1 fasc. 32 cm.

Guido Castelnuovo. Commemorazione tenuta nella Seduta a classi riunite del 13 decembre 1952. Roma, Accademia nazionale dei Lincei, 1953; 1 fasc. 27 cm.

Extraits de *Journal de physique et le Radium,* 1929, T. X, n° 7, : *Le calcul statistique de l'aimantation rémanente;* 1932. T. III, n° 4 : *Propriétés magnétiques du manganèse et du chrome en solution solide étendue*, par Louis Néel. 1934. T. V, n° 3 : *L'équation d'état et le porteur élémentaire de magnétisme du nickel*, par Louis Néel. 1944. T. V, n° 11 : *Les lois de l'aimantation et de la subdivision en domaines élémentaires d'un monochristal de fer*, par Louis Néel. 1935. T. VI, n° 1 : *Propriétés magnétiques du nickel pur à proximité du point de Curie*, par Louis Néel. 1948. T. IX, n° 6 : *Relation entre la constante d'anisotropie et la loi d'approche à la saturation des ferromagnétiques*, par Louis Néel. 1948. T. IX, n° 5 : *La loi d'approche en a* : H *et une nouvelle théorie de la dureté magnétique*, par Louis Néel. 1950. T. XI, n° 2 : *Théorie du traînage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh*, par Louis Néel. 1951. T. XII, p. 11-12 : *Le signe de l'aimantation thermorémanente des roches*, par Louis Néel. 1951. T. XII, p. 339 : *Le traînage magnétique*, par Louis Néel. 1951. T. XII, p. 258 : *Effet de la dilatation thermique sur la valeur de la constante de Curie des ferrites*, par Louis Néel. 1952. T. XIII, n° 5 : *Théorie du traînage magnétique de diffusion*, par Louis Néel; 12 fasc. 27 cm.

Extraits des *Cahiers de physique.* 1941 : *Le moment magnétique dans la théorie moderne des métaux*, par Louis Néel. 1942 : *Théorie des lois de Rayleigh du champ coercitif et de l'aimantation idéale*, par Louis Néel. 1942, n° 12 : *Les déplacements d'une paroi isolée*, par Louis Néel. 1943, n° 17 : *Théorie de l'effet du champ démagnétisant sur l'aimantation anhystérétique,* par Louis Néel et *Aimantation anhystérétique et champ démagnétisant. L'expérience et la théorie*, par Louis Néel, R. Forrer, Mlle N. Janet et R. Baffre. 1944, n° 25 : *Quelques propriétés des parois des domaines élémentaires ferromagnétiques*, et *Effet des cavités et des inclusions sur le champ coercitif*, par Louis Néel; 7 fasc. 25 cm.

Extraits des *Annales de l'Institut Fourier.* 1949. T. I. : *Preuves expérimentales du ferromagnétisme et de l'antiferromagnétisme.* 1951. T. 3 : *Influence de la subdivision en domaines élémentaires sur la perméabilité en haute fréquence des corps ferromagnétiques conducteurs*, par Louis Néel. Chartres, Imprimerie Durand ; 2 fasc. 25 cm.

Extraits des *Annales de physique.* 1932. T. XVII, n° 45 : *Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps;* 1936. T. V : *Propriétés magnétiques de l'état métallique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques*; 1937. T. VIII : *Études sur le moment et le champ moléculaire des ferromagnétiques;* 1948. T. III, n° mars-avril : *Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme ;* 1949. T. IV, n° mai-juin : *Essai d'interprétation des propriétés magnétiques du sesquioxyde de fer rhomboédrique*, par Louis Néel. Paris. Masson, 5 fasc. 22,5 cm.

Extraits des *Annales de géophysique.* 1949. T. V. Fasc. 2 : *Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites;* 1951. T. VII. Fasc. 2 : *L'inversion de l'aimantation permanente des roches,* par Louis Néel; 2 fasc. 27,5 cm

L'interprétation des propriétés magnétiques des métaux, par Louis Néel, in *Revue générale des sciences.* Paris, Gaston Doin, 1933; 1 fasc. 29 cm.

L'origine du champ coercitif dans les substances ferromagnétiques, par Louis Néel, in *L'information des sciences physiques,* n° 3, 1947; 1 fasc. 27 cm.

Bases d'une nouvelle théorie générale du champ coercitif, par LOUIS NÉEL, in *Annales de l'Université de Grenoble*, nouvelle série, 1946. T. XXII. Chartres, Imprimerie Durand, 1947; 1 fasc. 25 cm.

Les théories modernes du magnétisme et leurs applications, par LOUIS NÉEL, in *Revue de métallurgie*, 1948. T. XLV, n° 11; 1 fasc. 27 cm.

Les phénomènes cryomagnétiques. Hommage national à PAUL LANGEVIN et JEAN PERRIN. Paris, Collège de France, 1948; 1 fasc. 24 cm.

Quelques problèmes actuels de géomagnétisme, par LOUIS NÉEL; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Physica*, 1949. T. XV, nos 1-2 : *Nouvelle théorie du champ coercitif*, 1950. T. XVI, n° 3 : *Lettre à la rédaction sur le ferromagnétisme des ferrites, ou ferrimagnétisme*, par LOUIS NÉEL; 2 fasc. 24 cm.

Quelques aspects actuels de la théorie du ferromagnétisme, par LOUIS NÉEL. Extrait du *Bulletin de la Société française des électriciens*, 1949. T. IX, 6e série; 1 fasc. 27 cm.

Magnetische eigenschaffen der Ferrite und der Ferrimagnétismus, von LOUIS NEEL, in *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1950. Band 262, Heft 1-5; 1 fasc. 23 cm.

Aimantation et domaines élémentaires dans les ferromagnétiques, par LOUIS NÉEL. Extrait du *Bulletin de l'Union des physiciens*, 1951. T. XLV, p. 395; 1 fasc. 21 cm.

Antiferromagnétisme et ferrimagnétisme, par LOUIS NÉEL. Extrait des *Annales de l'Institut polytechnique*, 1953. Fasc. 2, n° 1; 1 fasc. 27 cm.

Antiferromagnetism and ferrimagnetism, by LOUIS NÉEL. Reprinted from the *Proceedings of the physical society*, A. Vol. LXV, 1952; 1 fasc. 26 cm.

Les points de transition magnétique, par LOUIS NÉEL. Extrait des *Comptes rendus de la deuxième réunion de Chimie physique*. Paris, 2-7 juin 1952; 1 fasc. 27 cm.

Influence des fluctuations du champ moléculaire sur les propriétés magnétiques des corps, par LOUIS NÉEL. *Thèse*. Paris, Masson, 1952; 1 vol. 23 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 27 mai au lieu du lundi 25.

M. **Robert Courrier** fait hommage à l'Académie, pour la Bibliothèque de l'Institut, d'une monographie de M. Maurice Marois dont il a écrit la *Préface*. Il s'agit du « *Contrôle hormonal de la ceinture pelvienne* ».

Le relâchement de la symphyse pubienne est particulièrement net chez le Cobaye : dans cette espèce, les os pubiens s'écartent largement à la fin de la gestation pour permettre l'accouchement; la fermeture s'effectue rapidement après la parturition. Le phénomène est à déterminisme hormonal. Il est de première importance de mettre en relief l'intervention d'une hormone spéciale : la relaxine, dans le mécanisme de l'accouchement. Le relâchement douloureux de la symphyse chez la femme enceinte révèle l'intérêt du problème en pathologie humaine.

M. **Joseph Pérès** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Mécanique générale*.

M. **Selman A. Waksman** adresse deux volumes en hommage à l'Académie : 1° la seconde édition de son Ouvrage intitulé : *The litterature on Streptomycin*, 1944-1952; 2° *Neomycin. Nature, formation, isolation and practical application*, écrit en collaboration avec plusieurs auteurs.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Louis Lapicque*, décédé.

Le nombre des votants étant 72, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour	2e tour
M. Philibert Guinier	27	43
M. René Fabre	13	10
M. Constantin Levaditi	12	7
M. René Dujarric de La Rivière	11	4
M. André Thomas	6	4
M. Émile Terroine	2	3
M. Eugène Aubel	1	1

M. **Philibert Guinier**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **René Risser** prie l'Académie de considérer comme non avenue, la lettre par laquelle il lui a demandé de le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. Justin Jolly.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Direction générale des mines et des services géologiques (Lisbonne). *Le Portugal hydrominéral*, par Luiz de Menezes Correa Acciaiuoli. 1er Volume.

2° Robert Stumper. *La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique, Augustin Laurent.*

3° P. Wijdenes. *Noordhoff's Wiskundige Tafels in* 5 *decimalen* (Tables mathématiques à 5 décimales).

4° Library of Congress (Washington). *Visibility. A bibliography.* Compiled by Morris C. Leikind and Jack Weiner.

5° *Les entretiens de Zurich sur les fondements et la méthode des sciences mathématiques*. 6-9 *décembre* 1938. *Exposés et discussions* publiés par le Président des débats, F. GONSETH.

ALGÈBRE. — *Pseudo-algèbres de Lie*. I. Note de M. **JEAN-CLAUDE HERZ**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On définit les pseudo-algèbres de Lie en remplaçant l'axiome de linéarité des algèbres de Lie par un axiome de pseudo-linéarité. Exemples de telles structures.

1. *Définition*. — Soit K un corps quelconque (commutatif ou non) dont nous désignerons les éléments par des lettres grecques minuscules. Rappelons qu'une dérivation D de K est une application de K dans lui-même vérifiant les deux propriétés

$$D(\alpha+\beta)=D\alpha+D\beta, \qquad D(\alpha\beta)=D\alpha.\beta+\alpha.D\beta.$$

Soit E un espace vectoriel à gauche sur K, dont nous noterons les éléments par des minuscules ordinaires.

Nous dirons que E est une *pseudo-algèbre de Lie* sur K si E est de plus muni d'une opération notée $\{\ ,\ \}$ (opération « accolade ») vérifiant les axiomes suivants :

I. $\{u, v\}=-\{v, u\}$ (*antisymétrie*);

II. $\{u, v+w\}=\{u, v\}+\{u, w\}$ (*distributivité*);

III. $\{u, \lambda v\}=\lambda\{u, v\}+\alpha v$, α étant un élément de K qui ne dépend que de u et de λ (*pseudo-linéarité*);

IV. $\{u,\{v, w\}\}+\{v,\{w, u\}\}+\{w,\{u, v\}\}=0$ (identité de Jacobi).

La dimension de E sera supposée dans la suite non nulle.

Nous appellerons *sous-pseudo-algèbre de Lie* de E un sous-espace vectoriel de E fermé pour l'opération $\{\ ,\ \}$. Une sous-pseudo-algèbre de Lie de E sera dite *invariante* si elle est permise dans E pour l'opération $\{\ ,\ \}$.

2. *Conséquences immédiates des axiomes*. — *a*. Si K est de caractéristique $\neq 2$, on a $\{u, u\}=0$ (axiome I).

b. $\{u, 0\}=0$ (axiome II).

c. L'axiome III associe à un vecteur u et à un scalaire λ un scalaire α que nous noterons $u\lambda$. E devient ainsi un domaine d'opérateurs *à gauche* pour K. En vertu de l'axiome I, on a la relation plus générale

$$(1) \qquad \{\lambda u, \mu v\}=\mu\lambda\{u, v\}+[(\lambda u)\mu]v-\mu(v\lambda)u.$$

L'opérateur u est une dérivation de K. En effet,

$$\{u,(\lambda+\mu)v\}=\{u, \lambda v+\mu v\}=\{u, \lambda v\}+\{u, \mu v\}$$
$$=[\lambda\{u, v\}+(u\lambda)v]+[\mu\{u, v\}+(u\mu)v]=(\lambda+\mu)\{u, v\}+(u\lambda+u\mu)v,$$

d'où

$$u(\lambda+\mu)=u\lambda+u\mu,$$

et

$$\{u, \lambda\mu v\}=\{u, \lambda(\mu v)\}=\lambda\{u, \mu v\}+(u\lambda)\mu v=\lambda[\mu\{u, v\}+(u\mu)v]+(u\lambda)\mu v$$
$$=\lambda\mu\{u, v\}+[\lambda(u\mu)+(u\lambda)\mu]v,$$

d'où

$$u(\lambda\mu)=(u\lambda)\mu+\lambda(u\mu).$$

d. L'axiome IV nous donne la relation entre les dérivations u, v et $\{u, v\}$:

$$0=\{u, \{v, \lambda w\}\}+\{v, \{\lambda w, u\}\}+\{\lambda w, \{u, v\}\}$$
$$=\{u, \lambda\{v, w\}+(v\lambda)w\}+\{v, \lambda\{w, u\}-(u\lambda)w\}+\lambda\{w, \{u, v\}\}-(\{u, v\}\lambda)w$$
$$=\lambda\{u, \{v, w\}\}+(u\lambda)\{v, w\}+(v\lambda)\{u, w\}+[u(v\lambda)]w+\lambda\{v, \{w, u\}\}$$
$$+(v\lambda)\{w, u\}-(u\lambda)\{v, w\}-[v(u\lambda)]w+\lambda\{w, \{u, v\}\}-(\{u, v\}\lambda)w$$
$$=[u(v\lambda)-v(u\lambda)-\{u, v\}\lambda]w,$$

d'où

$$\{u, v\}\lambda=u(v\lambda)-v(u\lambda).$$

e. En utilisant les axiomes II et III, on a immédiatement

$$(u+v)\lambda=u\lambda+v\lambda.$$

Il s'ensuit que l'opérateur $u=0$ est la dérivation nulle.

3. *Exemples*. — *a*. Toute *algèbre de Lie* est une pseudo-algèbre de Lie ($\alpha\equiv 0$ dans l'axiome III).

b. Si E est l'espace des *dérivations* d'un corps K commutatif, on en fait une pseudo-algèbre de Lie sur K en posant $\{u, v\}=u\circ v-v\circ u$.

c. Si K est un corps de fonctions réelles de deux variables réelles x, y admettant toutes des dérivées appartenant à K, K est espace vectoriel sur lui-même et devient une pseudo-algèbre de Lie quand on pose $\{f, g\}=f'_x g'_y-f'_y g'_x$.

d. Si V est un espace vectoriel sur un corps commutatif K, on appelle ([1]) *transformation différentielle* de V toute application T de V dans lui-même vérifiant

$$\mathrm{T}(x+y)=\mathrm{T}x+\mathrm{T}y,$$
$$\mathrm{T}(\alpha x)=\alpha(\mathrm{T}x)+\alpha_{\mathrm{T}}x \qquad (\alpha_{\mathrm{T}}\in \mathrm{K} \text{ ne dépendant que de } \alpha \text{ et T}).$$

On voit facilement que l'application $\alpha\to\alpha_{\mathrm{T}}$ est une dérivation de K.

L'ensemble des transformations différentielles de V devient un espace vectoriel E sur K si l'on pose

$$(\mathrm{T}+\mathrm{T}')x=\mathrm{T}x+\mathrm{T}'x \qquad \text{et} \qquad (\lambda\mathrm{T})x=\lambda(\mathrm{T}x),$$

comme on le vérifie aisément.

L'espace E deviendra une pseudo-algèbre de Lie sur K si l'on pose

$$\{\mathrm{T}, \mathrm{T}'\}=\mathrm{T}\circ\mathrm{T}'-\mathrm{T}'\circ\mathrm{T},$$

([1]) N. JACOBSON, *Ann. Math.*, 38, 1937, p. 485.

car on vérifie sans peine que la transformation du second membre est une transformation différentielle et que les axiomes I à IV sont remplis.

e. Un corps gauche K, considéré comme espace vectoriel sur lui-même, devient une pseudo-algèbre de Lie K^* quand on pose $\{\alpha, \beta\} = \alpha\beta - \beta\alpha$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Contributions à une théorie de la différentiation de fonctions d'intervalle sans hypothèse de Vitali.* Note (*) de M. **Christian Pauc**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les dérivés à définition ponctuelle intervenant dans la Théorie de Burkill sont remplacés par des intégrants de Radon-Nikodym ou par des dérivés définis « globalement » grâce à la convergence en moyenne.

Cadre de l'étude. — μ : mesure finie, définie sur la σ-algèbre booléenne $\mathfrak{B}$ de sous-ensembles de l'ensemble $R \in \mathfrak{B}$. μ^* : prolongement complet de μ. $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}^*$: familles des ensembles de mesure nulle pour μ et μ^* respectivement. $\mathcal{R}$: ensemble de partitions finies $\mathfrak{T}$: $R = J_1 + J_2 + \ldots + J_n + N$ où $N \in \mathfrak{N}$, $J_i \in \mathfrak{B} (i = 1, \ldots, n)$, $\mu(J_i) > 0$. Norme $\nu(\mathfrak{T}) = \max \mu(J_i)$. Si $\mathfrak{T}' : R = \Sigma J'_{i'} + N'$ est une partition de $\mathcal{R}$, $\mathfrak{T}' < \mathfrak{T}$ signifie que tout J_i est inclus dans un $J'_{i'}$. Les ensembles constituant les $\mathcal{R}$-partitions sont appelés « intervalles » et leur famille est représentée par $\mathfrak{J}$. $\mathfrak{B}^0$: σ-algèbre booléenne d'unité R incluant $\mathfrak{J}$ et minimale. μ^0 : prolongement complet de $\mu | \mathfrak{B}^0$ (restriction de μ à $\mathfrak{B}^0$). Nous supposons que : (A1) $\mathcal{R}$ est un système dirigé vis-à-vis de la finesse de partition ; (A2) il existe des $\mathcal{R}$-partitions de norme arbitrairement petite. Nous utilisons les notions de la Théorie des fonctions d'intervalle dont la transposition à notre cadre est immédiate ([1]).

1. *Intégrants de Radon-Nikodym liés aux intégrales de partition selon Burkill :*

Théorème I. — *Si la fonction d'intervalle ψ est absolument continue, l'intégrale supérieure de partition β_s et l'intégrale inférieure de partition β_i de ψ selon Burkill peuvent être représentées comme μ^0-intégrales de fonctions f_s et f_i.*

Théorème II. — *Toute fonction additive (au sens fini) ψ de variation bornée peut être représentée d'une manière et d'une seule comme somme d'une fonction additive d'intervalle absolument continue ψ_r et d'une fonction additive ψ_s, singulière selon Saks* ([2]).

Corollaire. — *Il existe une fonction f μ_0-mesurable et μ_0-sommable sur* R *telle que*

$$\psi(J) = \psi_s(J) + (\mu^0\text{-intégrale de } f \text{ sur } J).$$

Définition de ψ_s si $\psi \geqq 0$. — Nous posons pour tout $\varepsilon > 0$ et tout J

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) *Cf.* O. Haupt, *Math. Nachr.*, 8, 1952, p. 93-97.

([2]) *Theory of the Integral*, Varsovie-New York, 1937, p. 93.

$\psi_s^\varepsilon(J) =$ borne sup. $\psi(\mathfrak{K})$ pour tous les complexes $\mathfrak{K} : (J_1, \ldots, J_r)$ tels que $J_k \subset J (k = 1, \ldots, r)$, $\mu(J_1) + \ldots + \mu(J_r) < \varepsilon$, et définissons $\psi_s(J)$ comme $\lim \psi_s^\varepsilon(J)$ quand $\varepsilon \to 0$.

2. *Fonction d'ensemble μ-singulière dont la restriction à $\mathfrak{J}$ n'est plus singulière.* — I′ : intervalle $[0, 1)$, I″ : intervalle $[-1, 0)$. Les « intervalles » J consistent en deux intervalles « jumeaux » $J = [u, v) + [u+1, v+1)$ où $-1 \leqq u < v \leqq 0$. La mesure μ est définie sur les boréliens (au sens habituel) B de $I' + I'' = [-1, +1)$ par $\mu(B) =$ mesure borélienne classique de B.I″, la fonction d'ensemble ψ par $\psi(B) =$ mesure borélienne classique de B.I′. ψ est une fonction μ-singulière. $\psi | \mathfrak{J}$ admet partout un $\mathfrak{J}$-dérivé [selon Denjoy (3)] = 1 (4). $\psi | \mathfrak{J}$ n'est pas singulière selon Saks. Nous pouvons expliquer ce dernier phénomène par la non-adaptation de μ à la prétopologie (5). La mesure complète adaptée à la prétopologie (5) est ici μ^0 définie sur les lebesguiens « jumeaux » M par $\mu^0(M) =$ moitié de la mesure lebesguienne. La restriction de ψ aux boréliens « jumeaux » n'est pas μ^0-singulière. Notons que μ^* est un prolongement de μ^0 s'en distinguant seulement par une plus grande richesse en ensembles de mesure nulle. $\mathfrak{J}$ est une famille « parfaitement régulière » de Denjoy (3) relativement à μ^0 mais non relativement à μ^*.

3. L-*dérivé suivant la finesse en partition.* — Pour toute $\mathcal{R}$-partition $\mathfrak{T} : R = J_1 + \ldots + J_n + N$ et toute fonction d'intervalle ψ, nous désignons par $D(\psi, \mathfrak{T})$ le $\mathfrak{T}$-dérivé de ψ, c'est-à-dire la fonction définie aux points de $R - N$ par $D(\psi, \mathfrak{T})(x) = \psi(J_i)/\mu(J_i)$, J_i désignant le $\mathfrak{T}$-intervalle contenant x. ψ est dite « L-dérivable » sur R vis-à-vis de $\mathcal{R}$ si la suite des fonctions $D(\psi, \mathfrak{T})$ dirigée suivant $\mathfrak{T}$, converge vers une limite $D(\psi)$ dans l'espace $L(\mu, R)$ (en d'autres termes : « converge en moyenne »). $D(\psi)$ est dit « L-dérivé » de ψ; il appartient à $L(\mu^0, R)$.

Théorème III. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la fonction d'intervalle ψ absolument continue soit sommable sur* R *au sens de l'intégrale de partition de Burkill, est que ψ soit* L-*dérivable sur* R (6). S'il en est ainsi

$$\beta(J) = \mu^0\text{-intégrale de } D(\psi) \text{ sur } J.$$

4. *Intégration et dérivation en finesse de norme.* — Axiome (U) (7) : Tout intervalle J est un ouvert **D** vis-à-vis de μ^* et de $\mathfrak{J}$ envisagée comme base de Denjoy (ensemble-enveloppe de Denjoy), c'est-à-dire : il existe un $\mathfrak{U}^*$-ensemble

---

(3) *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 314-356, en particulier p. 338, 347 et 352.

(4) Exemple imaginé par de Possel en vue de présenter ce phénomène. *Cf.* O. Haupt-Ch. Pauc, *Archiv der Math.*, 1, 1948, p. 26.

(5) Ch. Pauc, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1242.

(6) Le théorème d'existence de la limite en moyenne alors que nous ne pouvons plus affirmer l'existence de la limite ponctuelle presque partout, est à rapprocher du résultat de J. Dieudonné, *Fund. Math.*, 37, 1950, p. 242-248. *Cf.* particulièrement p. 243.

(7) O. Haupt-Ch. Pauc, *loc. cit.* en (4), p. 25.

$N^* = N^*(J) \subset J$ et pour tout point x de $J - N^*$ un $\delta(x, J) > 0$ tel que tout intervalle contenant x et de mesure $< \delta(x, J)$ soit inclus dans J.

THÉORÈME IV. — *Sous l'hypothèse supplémentaire* (U), *pour toute fonction* ψ *absolument continue, les notions d'intégrale de Burkill et de* L*-dérivé définies suivant la finesse de partition ou suivant la finesse de norme sont équivalentes.*

5. *Rôle de l'hypothèse de Vitali.* — Si $\mathfrak{J}$ envisagée comme base de Denjoy, possède la Propriété forte de Vitali, le théorème de Différentiation de de Possel ([8]) permet d'interpréter les intégrants ou L-dérivés intervenant dans les théorèmes I, II, III comme fonctions définies ponctuellement presque partout ([9]).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie des défauts relative aux fonctions holomorphes dans le cercle-unité; un nouveau critère de familles normales ou quasi normales.* Note (*) de M. **King-Lai Hiong**, transmise par M. Paul Montel.

Pour $|f(z)|$, on trouve une limitation en termes finis ne dépendant pas de la seconde valeur initiale. A l'aide d'un lemme de M. Montel, le théorème ainsi établi fournit un critère de normalité et un critère de quasi-normalité d'une famille de fonctions en rapport avec le défaut total de leurs valeurs. Puis une étude faite par considération des défauts à indice réduit donne des résultats analogues et plus précis.

1. Dans sa théorie des défauts relative aux fonctions méromorphes pour $|z| < 1$. M. R. Nevanlinna a donné une inégalité remarquable pouvant fournir pour $T(r)$ une limitation asymptotique ([1]). Nous avons en vue, dans le cas des fonctions holomorphes, l'obtention d'une limitation ne dépendant pas de la seconde valeur initiale et valable pour tout l'intérieur du cercle-unité, sauf des points isolés.

2. Par la méthode de M. Borel, nous démontrons le lemme suivant concernant les fonctions croissantes :

LEMME. — *Soient* $U(r)$ *une fonction positive continue non décroissante pour* $0 < r < 1$ *et* $\omega(r)$ *une fonction positive; si, en désignant par* p, α, β, γ *des constantes numériques et en supposant* $p \geqq 0$, $\alpha \geqq 0$, $\beta > 1$, $\gamma > 1$, *on a*

$$(1) \qquad (R-r)^p U(r) < \alpha\omega(r) + \beta \log \frac{1}{R-r} + \gamma \log U(R)$$

([8]) R. DE POSSEL, *J. Math. pur. appl.*, 9e série, 15, 1936, p. 391-409, en particulier p. 407.

([9]) *Cf.* O. HAUPT-G. AUMANN-CH. PAUC, *Integralrechnung*, Berlin (en cours d'impression), 10.1-10.2 où la propriété forte de Vitali est postulée initialement.

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) R. NEVANLINNA, *Théorème de Picard-Borel*, Paris, 1929, p. 152.

pour $r_0 \leqq r < R$, *alors on aura pour* $r \geqq r_0$.

(2) $$(1-r)^p U(r) < A\omega(r) + B \log \frac{2}{1-r},$$

A, B *étant deux constantes numériques.*

3. Nous prenons la seconde inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna et au moyen d'un lemme que nous avons démontré dans un autre travail ([2]), nous éliminons la seconde valeur initiale. L'application du lemme précédent permet d'achever la démonstration de la proposition suivante qui est notre théorème de base :

Soit une fonction holomorphe dans le cercle-unité, ayant pour développement

(3) $$f(z) = c_0 + c_h z^h + \ldots \qquad (c_0,\ c_h \neq 0);$$

on désigne par $a_\nu[\nu = 1, \ldots, n(r, 0)]$ *ses zéros tels que* $|a_\nu| \leqq r$ *et l'on décrit de chaque* a_ν *comme centre un cercle* (γ_ν) *de rayon* δ_ν *arbitrairement petit. Si la fonction admet q valeurs déficientes* $\alpha_\lambda (\lambda = 1, \ldots, q)$, *finies distinctes et différentes de* c_0, *telles que le défaut total soit supérieur ou égal à un nombre* $l > 1$, *on a, pour tout point z extérieur aux* (γ_ν) *et tel que* $0 < \delta \leqq |z| \leqq r < 1$, *l'inégalité*

(4) $$\log|f(z)| < (1-r)^{-3}[H\Omega(c_0, \alpha_\lambda, \delta, \delta_\nu) + K \log 2/(1-r)],$$

où δ *est aussi petit qu'on veut;* H, K *sont des constantes numériques; et*

(5) $$\Omega = \Omega_0 + \log\delta^{-1} + \Sigma \log \delta_\nu^{-1} \qquad \text{avec} \quad \Omega_0 = \overset{+}{\log}|c_0| + \overset{+}{\log}|c_0|^{-1} + \overset{+}{\log}|c_0 - \alpha_\lambda|^{-1}.$$

Remarque. — Le cas où $\Sigma\delta(\alpha_\lambda) \geqq l > 1$ $(\lambda = 1, 2, \ldots, \infty)$ se ramène au cas précédemment envisagé.

4. A l'aide d'un résultat de M. Montel ([3]) le théorème précédent fournit les critères suivants :

THÉORÈME I. — *Soit une famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité, définies par*

(6) $$f(z) = A + c_h z^h + \ldots \qquad (c_h \neq 0),$$

A *étant un nombre fixe; si les* $f(z)$ *admettent un ensemble (dénombrable) de valeurs déficientes finies distinctes et différentes de* A, *tel que le défaut total dépasse un nombre* $l > 1$, *est normale dans le cercle-unité* ([4]).

THÉORÈME II. — *Toute famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité, définies par un développement de forme* (3), *et telle que les fonctions* $\varphi(z)$ *de l'une*

([2]) Les résultats de ce travail sont contenus dans un Mémoire qui paraîtra aux *Annales de l'École Normale Supérieure*, Paris.

([3]) *Mém. Acad. Belgique*, Cl. de Sc. 2e série, **6**, 1922, p. 141.

([4]) Pour les critères donnés dans des précédentes Notes (*Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1322 et 1628) nous pouvons aussi nous débarrasser de l'hypothèse que $A \neq 0, 1$ ou que $f(0) \neq 0, 1$.

de ses familles réduites ([5]) *admettent un ensemble de valeurs déficientes finies distinctes et différentes de* $\varphi(0) = A$ *avec un défaut total* $\geq l > 1$, *est normale dans le cercle-unité.*

THÉORÈME III. — *Toute famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité admettant un ensemble* E *de valeurs distinctes et différentes de* $f(0)$, *tel que le défaut total dépasse un nombre* $l > 1$, *est quasi normale d'ordre*

$$p(r) \leq n(r, \alpha_1) < \left(\frac{1}{1-r}\right)^{1+\varepsilon},$$

où α_1 *est la valeur de* E, *tel que* $N(r, \alpha_1)$ *soit le plus petit des indices* $N(r, \alpha_\lambda)$ $(\lambda = 1, \ldots, q)$ *lorsqu'on choisit* α_λ *dans* E *par la condition* $\sum^{q} \delta(\alpha_\lambda) > l'$ $(1 < l' < l)$.

5. $\overline{N}(r, \alpha)$ désignant l'indice réduit (abréviation i. r.) des zéros de $f - \alpha$, M. R. Nevanlinna a introduit le nombre $\Theta(\alpha) = 1 - \overline{\lim}\, \overline{N}(r, \alpha)/T(r, f)$ ([6]) que nous appelons, pour plus de commodité, *défaut à i. r.* On démontre que $\Theta(\alpha)$ jouit des propriétés qui se rapprochent de celles de $\delta(\alpha)$; une valeur α sera dite *valeur déficiente* à i. r., lorsque $\Theta(\alpha) > 0$.

Par considération des valeurs déficientes à i. r., nous trouvons un théorème analogue au théorème principal du n° 3, avec une inégalité de la même forme dans laquelle seulement Ω est remplacé par

$$\overline{\Omega} = \Omega_0 + \log \delta^{-1} + \sum_{\nu} \log \delta_\nu^{-1} + \sum_{\mu} \log \delta_\mu'^{-1}.$$

où δ'_μ désigne le rayon arbitrairement petit du cercle (γ'_μ) décrit de centre a'_μ, a'_μ étant un des zéros de $f'(z)$ compris dans le cercle $|z| = r$.

On trouve des critères de normalité ou de quasi-normalité analogues à ceux qui sont énoncés plus haut.

Les résultats obtenus ici sont plus précis, comme on sait que $\delta(\alpha) \leq \Theta(\alpha)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'accroissement des moments d'une fonction holomorphe dans un angle.* Note (*) de M. **Ricarco San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il n'existe aucune fonction (sauf la constante zéro) bornée et holomorphe dans un angle d'amplitude $\alpha\pi$ dont les moments sur les demi-droites intérieures soient inférieurs à $\Gamma(\alpha' n + 1)$ avec $\alpha' < \alpha$ sauf un facteur exponentiel.

Soit $f(t)$ *une fonction de* $t = re^{\theta i}$ *holomorphe et bornée* $|f(t)| \leq M$ *dans*

([5]) Pour la définition, *voir* Hiong, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1322.

([6]) *Loc. cit.*, p. 98.

(*) Séance du 11 mai 1953.

$|\theta| \leqq \alpha\pi/2$ *telle que*

(1) $$\mu_n(\theta) = \int_0^\infty |f(t)t^n dt| < [C(\delta)]^n \Gamma(\alpha' n + 1) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

sur toute demi-droite θ *de* $|\theta| \leqq (\alpha\pi/2) - \delta < \alpha\pi/2$, $C(\delta)$ *étant indépendant de* t *et* n. *Quand* $\alpha' < \alpha$, *il en résulte* $f(t) \equiv 0$.

Dans $|\theta| < (\alpha\pi/2) - \delta$ on obtient facilement $|f^{(n)}(t)| < M[|z|\sin\delta']^n$ avec $0 < \delta' < \delta$, au moyen de l'intégrale de Cauchy sur une circonférence de centre t et de rayon $r < |t|\sin\delta'$; il en résulte $|(d/dt)[f(t)t^n]| < M_n(\delta')$ avec $M_n(\delta')$ indépendant de t. Cela permet d'affirmer que (1) entraîne $f(t) = o(t^{-n})$ pour $n = 0, 1, \ldots$ et $t \to \infty$ dans $|\theta| \leqq (\alpha\pi/2) - \delta$ [1].

La fonction $F(z) = \int_0^\infty f(t)[t+z]^{-1}\,dt$ holomorphe dans le plan coupé peut donc être prolongée analytiquement dans tout un angle d'amplitude $(2+\alpha)\pi$ avec sa part $\alpha\pi$ à gauche double, au moyen de la rotation de la demi-droite d'intégration à l'intérieur de l'angle $|\theta| < \alpha\pi/2$. Il résulte en outre que son développement asymptotique

$$F(z) \sim \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n}{z^{n+1}} \qquad \text{avec} \quad C_n = \int_0^\infty f(t)t^n\,dt \qquad \text{et les bornes} \quad m_n = [C_1(\delta)]^n \Gamma(\alpha' n + 1),$$

$C_1(\delta) > C(\delta)$ est valable dans tout l'angle $2(\pi - \delta) + \alpha\pi$.

D'autre part, le système

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^n = 1 \; (n = 0, 1, 2, \ldots) \qquad \text{avec} \quad \frac{m_{\nu+1}}{m_\nu} > (1+\nu^{-1})^\tau$$

et $\tau > 2$ a une solution $a_\nu = o(e^{-k\nu})$ avec $0 < k < \pi\cot(\pi/\tau)$ et il en résulte

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| m_\nu^n = O[k^{-\tau n}\Gamma(\tau n + 1)] \quad [2].$$

La fonction

$$F_1(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \int_0^\infty f(t)(m_\nu t + z)^{-1}\,dt = \int_0^\infty \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-1} f(m_\nu^{-1} t)(t+z)^{-1}\,dt$$

a donc le même développement asymptotique que $F(z)$ avec des bornes

$$m'_n = [C_2(\delta)]^n \Gamma[(\alpha' + \tau)n + 1] \qquad (\tau > 2)$$

dans le secteur $2(\pi - \delta) + \alpha\pi$.

Mais quand $\alpha' < \alpha$ ces m'_n vérifient la condition de Watson-Nevanlinna

---

[1] R. SAN JUAN, *Lecciones de Analisis Matematico*, 2° curso, 4° Tirage, Madrid, 1955, p. 364-369.

[2] R. SAN JUAN, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1841.

dans $2(\pi-\delta)+\alpha\pi$, $|z|>k$ [3] quand on prend $2(\pi-\delta)+\alpha\pi>(\alpha'+\tau)\pi$, c'est-à-dire, en premier lieu $2<\tau<2+\alpha-\alpha'$ et ensuite

$$0<\delta<(2+\alpha-\alpha'-\tau)\frac{\pi}{2},$$

et comme les m_n la vérifiant évidemment aussi puisque $2(\pi-\delta)+\alpha\pi>\alpha'\pi$ il en résulte $F(z)\equiv F_1(z)$.

Par conséquent, on a $f(t)=\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-1} f(m_\nu^{-1} t)$; d'où l'on déduit successivement

$$\int_0^t f(\xi)\,d\xi=\Phi(t)=\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \Phi(m_\nu^{-1} t),$$

$$\Phi^{(n)}(1)=\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-n}\Phi(m_\nu^{-1}),$$

$$\Phi(t)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\Phi^n(1)}{n!}(t-1)^n=\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu\Phi(m_\nu^{-1})\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(t-1)^n}{n!}m_\nu^{-n}=\sum_{\nu=1}^{\infty}a_\nu\Phi(m_\nu^{-1})\,e^{\frac{t-1}{m_\nu}}.$$

Nous appliquons maintenant la transformation de Laplace et obtenons

$$\mathcal{L}[\Phi(t+1)]=\sum_{\nu=0}^{\infty}a_\nu\Phi(m_\nu^{-1})\,m_\nu(m_\nu s-1)^{-1}.$$

Mais le premier membre est une fonction holomorphe dans $R_s>0$, tandis que le second a un pôle $m_\nu^{-1}>0$ pour chaque terme non nul. On a donc $\mathcal{L}[\Phi(t+1)]\equiv 0$ pour $Rs>0$, donc $\Phi(t+1)\equiv 0$, $f(t)\equiv 0$ dans $0\leqq t<+\infty$; et par conséquent dans $|\theta|<(\alpha\pi)/2$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie des fonctions méromorphes à caractéristique bornée.* Note de M. **Olli Lehto**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Un théorème sur l'ensemble des valeurs prises par une fonction méromorphe dans le cercle-unité et à caractéristique bornée. Analogie avec le principe de Phragmen et Lindelöf.

Soit $w=f(z)$ une fonction méromorphe dans le cercle-unité $|z|<1$ dont la fonction caractéristique $T(r)$ reste bornée pour $r<1$. Dans ces conditions on sait que l'expression

$$N(r,a)=N\left(r,\frac{1}{f-a}\right)=\int_0^r\frac{n(r,a)}{r}dr,$$

([3]) G. H. Hardy, *Divergent Series*, Oxford, at the Clarendon Press, 1949, p. 191-194; G. N. Watson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* (A), **211**, 1911, p. 279-313; F. Nevanlinna, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, **12**, 1919.

$n(r, a)$ désignant le nombre des zéros de $f(z) - a$ dans $|z| \leq r$, reste bornée pour toute valeur $a \neq f(0)$. De plus, $\lim_{z \to e^{i\varphi}} f(z) = f(e^{i\varphi})$ existe pour presque tous les φ, uniformément dans le domaine angulaire $|\arg(1 - ze^{-i\varphi})| \leq \pi/2 - \varepsilon \, (\varepsilon > 0)$,

Considérons la distribution des valeurs d'une fonction $f(z)$, non-constante, méromorphe et à caractéristique bornée dans $|z| < 1$, sous l'hypothèse suivante : *Les limites $w = f(e^{i\varphi})$ appartiennent presque partout à un ensemble fermé Γ dont le complément est non vide et connexe*. D'après un théorème de Nevanlinna et Frostman, Γ est de capacité positive [1].

Cela étant, nous aurons le théorème suivant, analogue à l'énoncé du principe de Phragmen et Lindelöf : *Il n'y a que deux alternatives : Ou bien la fonction $w = f(z)$ ne prend aucune valeur à l'extérieur de Γ, où bien $w = f(z)$ prend toutes les valeurs à l'extérieur de Γ, sauf peut-être un ensemble de capacité nulle.*

Un tel ensemble exceptionnel peut effectivement exister.

Dans le premier cas l'étude de la distribution des valeurs de $f(z)$ conduit à un problème de *majoration* : Nous aurons, pour toute valeur $a (r < 1)$, l'inégalité [2].

$$N\left(r, \frac{1}{f-a}\right) \leq N\left(r, \frac{1}{\zeta - a}\right),$$

$\zeta(z)$ désignant une fonction qui satisfait à la condition $\zeta(0) = f(0)$ et donne une représentation conforme du cercle $|z| < 1$ sur un sous-domaine de Γ contenant les valeurs de $f(z)$.

Dans le second cas, il s'agit d'un problème de *minoration*. Si le point $w = f(0)$ n'est pas contenu dans Γ, nous aurons l'inégalité

$$N\left(1, \frac{1}{f-a}\right) \geq g[a, f(0), C(\Gamma)],$$

sauf pour un ensemble des valeurs a de capacité nulle au plus. Ici $g[a, f(0), C(\Gamma)]$ désigne la fonction de Green du complément de Γ, correspondant au pôle $w = f(0)$. Ce résultat est le meilleur possible en deux sens. D'une part, si $w = f(z)$ donne la représentation conforme de $|z| < 1$ sur la surface de recouvrement universelle du complément de Γ, l'égalité est valable pour tout a. D'autre part, E étant un ensemble arbitraire de capacité nulle à l'extérieur de Γ, il existe une fonction $f(z)$, satisfaisant aux conditions ci-dessus, pour laquelle

$$N\left(1, \frac{1}{f-a}\right) < g[a, f(0), C(\Gamma)]$$

en chaque point a de E.

---

(1) NEVANLINNA, *Eindeutige analytische Funktionen*, Berlin, 1936, p. 198.

(2) LITTLEWOOD, *Proc. London Match. Soc.*, 1924, p. 481-519; LEHTO, *Math. Scand.*, 1953 (à paraître).

Si les points de Γ sont *lacunaires* pour $f(z)$ on obtiendra des résultats assez symétriques. Introduisons la fonction

$$\Phi(a) = \frac{1}{2\pi} \lim_{r \succ 1} \int_0^{2\pi} g[f(re^{i\varphi}), a, C(\Gamma)]\, d\varphi$$

mesurant la convergence moyenne de $f(z)$ vers la valeur a au voisinage de la frontière. Alors, nous aurons la relation invariante

$$\Phi(a) + N(1, a) = g[a, f(0), C(\Gamma)],$$

où l'expression à droite est une fonction du *domaine, indépendante* de $f(z)$ sauf de la valeur $f(0)$.

Quant à la grandeur relative de Φ et N, on peut affirmer que $\Phi(a) = 0$, à l'exception d'un ensemble de capacité nulle au plus. Cela étant, introduisons « *le défaut* » $\delta(a)$ *de la valeur* a, en posant pour $a \neq f(0)$,

$$\delta(a) = \frac{\Phi(a)}{g[a, f(0), C(\Gamma)]};$$

la modification pour $a = f(0)$ est évidente. Si l'ensemble Γ coïncide avec $|w| \geqq 1$,

$$w = \left(\frac{z - c}{1 - \bar{c}z}\right)^{\alpha} e^{\beta \frac{z+1}{z-1}} \qquad (|c| < 1,\ \alpha,\ \beta \geqq 0,\ \alpha = 0,\ 1,\ \ldots)$$

donne un exemple d'une fonction pour laquelle $\delta(0)$ prend une valeur donnée quelconque λ, $0 \leqq \lambda \leqq 1$, si les paramètres α et β sont convenablement choisis.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur une adaptation de la méthode de Graeffe au calcul automatique*. Note (*) de M. **Francis Ceschino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Exposé d'une méthode de résolution des équations algébriques, basée sur la transformation de Graeffe, et permettant d'obtenir de façon systématique les valeurs des racines équimodulaires. Cette méthode sera avantageuse à utiliser en calcul automatique lorsque le nombre des racines situées au voisinage d'un cercle de centre origine est supérieur à 2.

La partie la plus délicate du procédé de Graeffe consiste à passer des racines du polynome transformé à celles du polynome primitif. En outre, dans le cas d'un polynome de degré assez élevé ($\geqq 10$), contenant un groupe de racines non largement dispersées, un certain nombre de coefficients disparaissent fréquemment lors des premières transformations, ce qui nuit évidemment à la précision des résultats (1).

(*) Séance du 4 mai 1953.

(1) Olver, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **244**, 1952, p. 385.

Tenant compte des considérations précédentes, nous allons exposer une méthode de calcul qui, quoique moins précise que les méthodes ordinairement employées, a l'avantage de résoudre d'une façon très automatique le problème exposé plus haut : retour des zéros d'une transformée à ceux du polynome donné. Elle a été conçue en vue de son utilisation sur une machine à calculer arithmétique.

Étant donné un polynome $f(x)=\sum_{i=0}^{n}\alpha_i x^{n-i}$ de degré n, à coefficients α_i réels ($\alpha_0=1$) et dont les zéros sont $x_i(i=1, \ldots, n)$, soit

$$x^n+\sum_{i=1}^{n}(a_i+tb_i)x^{n-i}, \tag{1}$$

la $m^{\text{ième}}$ transformée du polynome $f(x+t)$ où t est une quantité réelle dont les puissances supérieures à la première sont considérées comme négligeables ([2]). Supposons que les coefficients a_{p-1} et a_{p+q-1} de cette transformée soient égaux respectivement aux carrés des coefficients correspondants de la transformée précédente. Les relations de Newton nous permettent alors d'écrire les $q+1$ égalités :

$$\frac{a_{p+i}}{a_{p-1}}+t\left(\frac{b_{p+i}}{a_{p-1}}-\frac{a_{p+i}b_{p-1}}{a_{p-1}^2}\right)=\sum_{j<k<\ldots<l}x_{p+j}^{2m}x_{p+k}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m}+2^m t\sum_{k=0}^{q-1}x_{p+k}^{2m-1}\sum_{j<\ldots<l;\neq k}x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m}$$

$$(i=0, \ldots, q-1)$$

qui donnent, par identification, les deux systèmes

$$\frac{a_{p+i}}{a_{p-1}}=\sum x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m} \qquad (i=0, \ldots, q-1) \tag{2}$$

et

$$\frac{b_{p+i}}{a_{p-1}}-\frac{a_{p+i}b_{p-1}}{a_{p-1}^2}=2^m\sum_{k=0}^{q-1}x_{p+k}^{2m-1}\sum_{j<\ldots<l;\neq k}x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m} \qquad (i=0, \ldots, q-1). \tag{3}$$

Si nous posons $X_{p+i}=-x_{p+i}^{2m}$, le groupe des égalités (2) nous amène à résoudre l'équation

$$a_{p-1}X^q-a_pX^{q-1}+\ldots=0, \tag{4}$$

dont les racines X_{p+i}, $(i=0, \ldots, q-1)$ réelles ou imaginaires, ont même module, et qu'on ramène facilement à une équation $G(Z)=0$ de degré m à racines réelles si le polynome (4) contient $2m<q$ racines imaginaires. On appliquera par exemple à $G(Z)=0$ la méthode de Graeffe et l'on en tirera les racines Z_k, d'où les racines X_{p+j} de (4).

Quant au groupe des égalités (3), il nous fournit, compte tenu des résultats

---

([2]) Brodetsky et Smeal, *Proc. Camb. phil. Soc.*, **22**, 1923, p. 83.

précédents, un système linéaire d'ordre q, en $1/x_{p+i}$, de la forme

$$(5) \qquad x_{p+i} = \sum_{k=0}^{q-1} \frac{X_{p+k}}{x_{p+k}} \sum_{j<\ldots<l;\neq k} X_{p+j} \ldots X_{p+l},$$

qui nous donnera les inverses des racines du polynome primitif. On tirera facilement de (5) les formules connues relatives au cas $q = 2$ ([3]).

Il est facile de voir que la matrice du système (5) est régulière si les X_{p+i} sont tous différents. Si deux X_{p+i} sont égaux, provenant par exemple de deux racines x_{p+i} réelles opposées, il suffit de considérer un système d'ordre $q-1$. Finalement, nous aurons déterminé d'une part toutes les racines séparées sur le cercle de module considéré, d'autre part la multiplicité de chacune de ces racines dans le cas où elle est imaginaire, enfin, dans le cas où elle est réelle, le nombre de racines réelles de même module. Le signe de ces dernières sera fixé en utilisant le polynome primitif.

Notons enfin que le procédé évite l'extraction de la racine 2^m qui nous fournirait le module des x_{p+i}. Cet avantage est compensé par une perte de précision. Toutefois, ainsi que nous l'avons signalé au début, dans l'hypothèse d'un polynome de degré élevé la précision est souvent compromise dans le calcul des transformées elles-mêmes.

Il est donc de toute façon indispensable de prolonger le procédé de Graeffe par une méthode d'itération si l'on veut obtenir les x_{p+i} avec une précision suffisante.

CINÉMATIQUE. — *Résolution grapho-mécanique et simultanée des intégrales successives* $\int_C y^n x\,dy$ *prises le long d'une courbe fermée.* Note (*) de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

On connaît la solution classique donnée par Amsler à ce problème (pour $n = 0, 1, 2$) qui l'a conduit à réaliser un appareil excellent, mais d'une certaine complexité. L'Auteur va indiquer, ici, une solution différente, et d'obtention immédiate. Et il publiera, ailleurs, l'étude d'un appareil fondé sur ce principe.

Soit la courbe plane C enfermant une surface dont on veut calculer, outre l'aire S, le moment statique M_s et le moment d'inertie M_i par rapport à l'axe Ox.

Soit, dans le plan de figure Oxy, un plan mobile P_1 pouvant tourner autour du point Ω_1 assujetti à se déplacer sur Oy, les rotations élémentaires $d\theta$ de P_1

([3]) Sebastiao e Silva, *Atti Accad. Lincei*, 8, n° 1, 1946, p. 335; Bonneau, *La Rech. Aéron.*, n° 25, 1952.

(*) Séance du 11 mai 1953.

étant créées par les déplacements élémentaires dy de Ω_1 (roulement pur, sur la droite fixe Δ, de la circonférence T liée à P_1.) D'où

(1) $$dy = r\,d\theta.$$

Soit, de centre A_1 et rayon R_1, un premier cercle intégrateur C_1 dont le plan mobile demeure, sans cesse, perpendiculaire à Oxy et parallèle à Oy; et dont, en projection, l'axe de pivotement rencontre constamment Ω_1, ce cercle intégrateur C_1 se trouvant mû, rotativement, par P_1 du fait que son contour circonférentiel roule (sans glisser dans son propre plan) contre P_1.

On voit que si l'on assujettit la projection du centre A_1 sur Oxy à décrire la courbe C (de coordonnées courantes x et y), il s'ensuit, aussitôt, pour ce premier cercle intégrateur C_1, des rotations élémentaires dn_1 telles que : $x\,d\theta = R_1\,dn_1$. D'où, d'après (1)

(2) $$x\,dy = r\,R_1\,dn_1.$$

Et par conséquent,

$$\int_C x\,dy = S = \int r\,R_1\,dn_1 = k_1 N_1.$$

Ce début de raisonnement conduisant à l'intégration de l'aire S est déjà connu; et nous avions suggéré, voilà quelque trente ans, un planimètre basé sur ce principe. Mais soit (également, dans le plan de figure) un second plan mobile P_2 pouvant tourner autour du point Ω_2 assujetti à se déplacer sur Ox, les abscisses successives de Ω_2 étant constamment celles de A_1. Et imposons à ce plan pivotant P_2 des rotations sans cesse égales à celles du premier cercle intégrateur C_1 défini ci-dessus — donc, des rotations élémentaires de valeurs dn_1.

Soit, conjugué du second plan P_2, un second cercle intégrateur C_2, de centre A_1 et rayon R_2, fonctionnant, par rapport à P_2, exactement comme C_1 fonctionnait par rapport à P_1 — mais ce second cercle intégrateur C_2 étant en quadrature avec le premier C_1.

La projection de A_2 sur Oxy se confondant, sans cesse, avec celle de A_1 dans la description de C, on peut écrire : $y\,dn_1 = R_2\,dn_2$. D'où, d'après (2)

(3) $$yx\,dy = r\,R_1\,R_2\,dn_2.$$

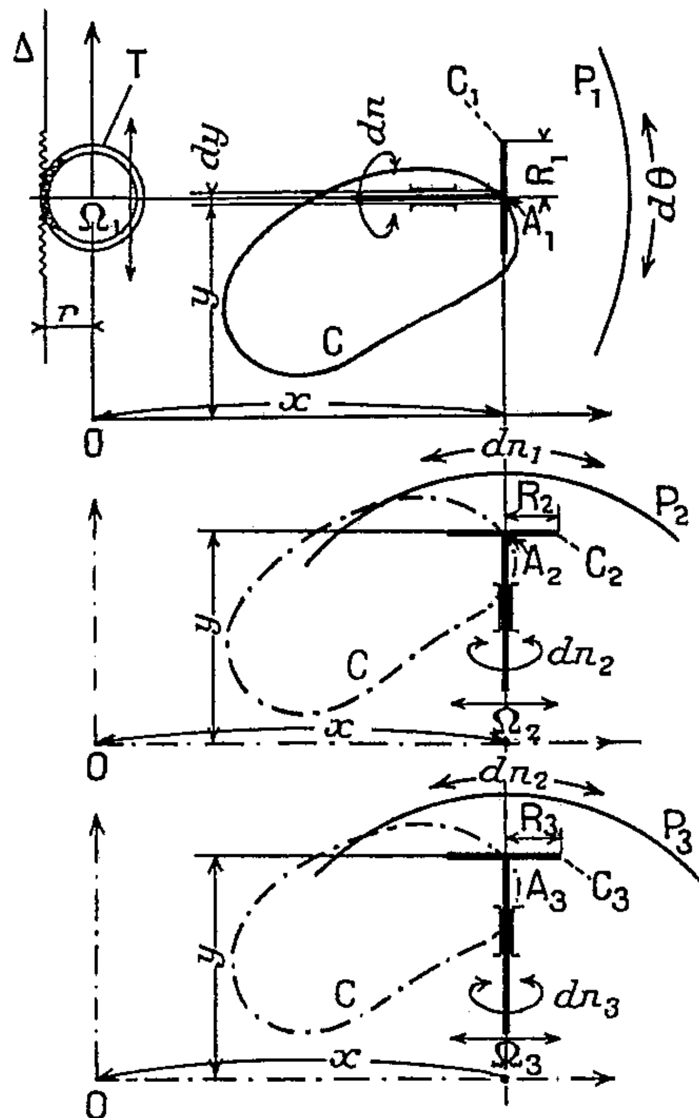
Et, par conséquent :

$$\int_C yx\,dy = M_s = \int r\,R_1\,R_2\,dn_2 = k_2 N_2.$$

Soit, maintenant, un troisième plan mobile P_3 conçu rigoureusement dans le même esprit que P_2 ; mais auquel, cette fois, on imprime, autour de Ω_3 (confondu avec Ω_2), des rotations constamment égales à celles du second cercle intégrateur C_2, — donc des rotations élémentaires de valeurs dn_2.

Et soit, conjugué du troisième plan P_3, un troisième cercle intégrateur C_3,

de centre A_3 et rayon R_3, fonctionnant, par rapport à P_3, exactement comme C_2 par rapport à P_2 — ce cercle C_3 étant parallèle à C_2.



La projection de A_3 sur Oxy se trouvant, sans cesse, confondue avec celles de A_2 et A_1 dans la description de C, on peut écrire : $y\,dn_2 = R_3\,dn_3$. D'où, d'après (3)

$$y^2 x\,dy = r R_1 R_2 R_3\,dn_3.$$

Et, par conséquent,

$$\int_C y^2 x\,dy = M_i = \int r R_1 R_2 R_3\,dn_3 = k_3 N_3.$$

On constate que les trois intégrales S, M_s, M_i, respectivement proportionnelles à une expression angulaire déterminée, sont simultanément exprimables par trois totalisateurs de tours convenablement gradués.

Et il est clair qu'on pourrait multiplier le nombre des groupes successifs à « plan mobile et cercle intégrateur » ; et, par cette méthode récurrentielle d'intégration, arriver ainsi à :

$$\int_C y^n x\,dy = k_n N_n.$$

De même, en posant $x = \text{const.} = a$, on lirait instantanément :

$$\int_{y_0}^{y_1} a y^n\,dy = k_n[N_{n.1} - N_{n.0}].$$

HYDRODYNAMIQUE. — *Propriétés algébriques des transformations de Reynolds.* Note de M[me] **Marie-Louise Dubreil-Jacotin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons dans cette Note d'étudier l'allure d'une transformation de Reynolds T non régulière. Les conditions dans lesquelles nous nous plaçons, ainsi que les notations, ont été précisées dans une Note antérieure (¹) dans laquelle nous avons introduit la notion de régularité d'une transformation de Reynolds.

Nous savons, T étant supposée non régulière, qu'il existe au moins une classe B_β de Θ_T telle que $TC_{B_\beta}=0$, et que ces classes T-annulantes sont l'intersection d'une infinité d'éléments de $\mathfrak{T}(E)$ T-idempotents. Appelons $\mathcal{B}$ la réunion de ces classes et $\mathcal{A}$ le complément de $\mathcal{B}$ dans E, c'est-à-dire la réunion des classes T-idempotentes A_α de Θ_T.

Théorème 1. — *$\mathcal{B}$ est la réunion de deux sous-ensembles disjoints dont l'un, $\mathcal{B}_1$, est* T-*annulant et l'autre, $\mathcal{B}_2$,* T-*idempotent.*

En effet, $\Pi(TC_{\mathcal{B}})$ est une T-partition finie et $TC_{\mathcal{B}}$ est constant sur chaque classe de Θ_T; $TC_{\mathcal{B}}=0$ sur $\mathcal{A}$ car $TC_{\mathcal{A}}=1$ sur $\mathcal{A}$; pour tout $x\in A$, il existe en effet A_α, T-idempotent et classe de Θ_T, tel que $x\in A_\alpha$. De $0\leqq C_{A_\alpha}\leqq C_{\mathcal{A}}\leqq 1$, résulte $TC_{A_\alpha}\leqq TC_{\mathcal{A}}\leqq 1$, d'où $TC_{\mathcal{A}}=1$ pour $x\in A_\alpha$. On a donc $TC_{\mathcal{B}}=C_{\mathcal{B}}TC_{\mathcal{B}}$, mais on a :

Lemme 1. — *Tout sous-ensemble* X *de* E *tel que* $TC_X=C_XTC_X$ *est la réunion d'un* T-*idempotent et d'un* T-*annulant disjoints.*

On a en effet : $TC_X=(TC_X)^2$ d'où résulte $TC_X=0$ ou 1 pour tout $x\in E$. Soient $X_1\subseteq X$ tel que $TC_X=0$ pour $x\in X_1$ et $X_2(=X-X_1)$ tel que $TC_X=1$ pour $x\in X_2$. Évidemment $TC_{X_i}=0\,(i=1,2)$ pour $x\in X_1$. Comme $TC_X=TC_X\,C_{X_2}$, on a $TC_X=TC_X\,TC_{X_2}$ d'où $TC_{X_2}=1$ pour $x\in X_2$ et par suite $TC_{X_1}=0$ pour $x\in X_2$.

Théorème 2. — *Les valeurs prises par* Tf *ne dépendent pas des valeurs prises par f sur tout sous-ensemble* T-*annulant* X *de* E.

Puisque f ne prend qu'un nombre fini de valeurs, on a $m\leqq f\leqq M$ sur E, d'où $0\leqq f+|m|\leqq M+|m|$ et par suite

$$0\leqq(f+|m|)C_X\leqq(M+|m|)C_X$$

et

$$0\leqq T(f+|m|)C_X\leqq T(M+|m|)C_X=0.$$

On a donc

$$T(fC_X)+|m|\,TC_X=T(fC_X)=0$$

ce qui s'énonce :

(¹) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1136.

LEMME 2. — *Si* X *est* T-*annulant, la transformée de Reynolds de toute fonction nulle en dehors de* X, *est nulle.*

Le théorème 2 résulte alors de $f = fC_X + fC_{E-X}$, qui entraîne $Tf = T(fC_{E-X})$.

En conclusion, E se décompose en trois sous-ensembles disjoints $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}_1$, $\mathcal{B}_2$ chacun étant décomposé en classes A_α, B_{β^*}, $B_{\beta^{**}}$ par Θ_T telles que :

1° Sur $A_\alpha(\subseteq \mathcal{A})$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur A_α ;

2° Sur $B_{\beta^{**}}(\subseteq \mathcal{B}_2)$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur $\mathcal{B}_2$ sans dépendre des valeurs prises par f sur $B_{\beta^{**}}$ ni sur aucune union T-annulante (en particulier aucune union finie) de classes $B_{\beta^{**}}$.

3° Sur $B_{\beta^*}(\subseteq \mathcal{B}_1)$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}_2$, sans dépendre des valeurs prises sur $\mathcal{B}_1$, ni sur aucune union T-annulante de classes $B_{\beta^{**}}$ de B_2.

Naturellement, dans le cas extrême où l'on aurait $\mathcal{A} = \emptyset$, on aurait aussi $\mathcal{B}_1 = \emptyset$.

Remarques. — 1° G. Birkhoff [2] a appelé T-*réduisant* tout $D \in \mathfrak{P}(E)$ tel que $f(x) = 0$ sur D entraîne $Tf(x) = 0$ sur D. Il est donc nécessaire que $TC_{E-D} = C_{E-D}TC_{E-D}$ c'est-à-dire (lemme 1) que E — D soit la réunion d'un T-idempotent A_D et d'un T-annulant B_D disjoints. Inversement, soit D complémentaire de $A_D + B_D$ et f nulle sur D ; on a $f = fC_{A_D} + fC_{B_D}$, d'où $Tf = T(fC_{A_D}) + T(fC_{B_D})$ et (lemme 2) $Tf = T(fC_{A_D}) = T(f.TC_{A_D}) = Tf.C_{A_D}$ et Tf est bien nulle sur D qui est T-réduisant.

$\mathcal{A}$ *est donc* T-*réduisant*.

2° A toute fonction f de l'anneau $\mathfrak{A}$ des fonctions définies sur l'ensemble E considéré, associons $f_{\mathcal{A}}$ définie sur E par $f_{\mathcal{A}} = fC_{\mathcal{A}}$ et f^*, de l'anneau $\mathfrak{A}^*$ des fonctions définies sur $\mathfrak{A}$ et ne prenant qu'un nombre fini de valeurs de $\mathcal{K}$, telle que $f^*(x) = f(x)$ pour $x \in \mathcal{A} \subseteq E$.

Posons $Tf^* = (Tf)^* = (Tf_{\mathcal{A}})^*$, on vérifie sans peine que, dans l'image homomorphe $\mathfrak{A}^*$ de $\mathfrak{A}$, cette application est une transformation de Reynolds régulière. On peut donc énoncer [3] :

THÉORÈME 3. — *Si la transformation de Reynolds* T *n'est pas régulière, il existe en général une partie* $\mathcal{A}$ *de* E *telle que* T *soit régulière modulo l'idéal des fonctions nulles sur* $\mathcal{A}$.

---

(2) *Moyennes des fonctions bornées* (*Colloque d'Algèbre et de Théorie des Nombres*, C. N. R. S., Paris, 1949, p. 143-153, § 5).

(3) *Cf.* G. BIRKHOFF, *loc. cit.*, § 11.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la recherche des solutions périodiques de la troisième sorte.* Note de M. **Jean Grémillard**, présentée par M. Jean Chazy.

On complète, dans la présente Note, le raisonnement par lequel Poincaré recherche les valeurs initiales des éléments osculateurs des trajectoires périodiques de la troisième sorte du problème des trois corps.

1. En étudiant les solutions périodiques de la troisième sorte du problème des trois corps par la méthode de Poincaré, on est amené à rechercher les valeurs des excentricités et des inclinaisons qui rendent maximum ou minimum la valeur moyenne de la fonction perturbatrice, soit R, quand les deux excentricités et les deux inclinaisons sont liées par les deux intégrales des aires

$$(1) \quad f_1 \equiv \Lambda\sqrt{1-e^2}\cos i + \Lambda'\sqrt{1-e'^2}\cos i' - C = 0, \quad f_2 \equiv \Lambda\sqrt{1-e^2}\sin i - \Lambda'\sqrt{1-e'^2}\sin i' = 0$$

C désignant la constante des aires supposée non nulle : les notations que nous employons sont, à quelques variantes près, celles de Poincaré [1]. La recherche des extremum de R est donc un problème d'extremum lié qui se traite par la méthode classique des multiplicateurs de Lagrange, c'est-à-dire se ramène à la recherche des extremum libres de la fonction à deux multiplicateurs k et k'

$$R + kf_1 + k'f_2.$$

Alors qu'on s'attend à voir figurer les deux multiplicateurs de Lagrange k et k' dans les calculs, Poincaré n'en considère qu'un. *Nous nous proposons de démontrer qu'effectivement l'un des deux multiplicateurs de Lagrange est nul.*

2. Les valeurs cherchées de e, e', i, i' sont données par les quatre équations

$$(2) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial R}{\partial e} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial e} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial e} = 0, & \dfrac{\partial R}{\partial e'} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial e'} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial e'} = 0, \\ \dfrac{\partial R}{\partial i} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial i} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial i} = 0, & \dfrac{\partial R}{\partial i'} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial i'} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial i'} = 0, \end{cases}$$

jointes aux deux équations (1).

En formant les dérivées partielles de f_1 et f_2, on fait apparaître les relations suivantes :

$$(3) \quad \frac{\partial f_1}{\partial i} - \frac{\partial f_1}{\partial i'} = -f_2 = 0, \qquad \frac{\partial f_2}{\partial i} - \frac{\partial f_2}{\partial i'} = C.$$

On sait d'autre part que R satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(4) \quad \frac{\partial R}{\partial i} - \frac{\partial R}{\partial i'} = 0.$$

---

[1] *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, **1**, 1892, p. 144-152.

Par soustraction des deux dernières équations (2), et tenant compte de (3) et (4), on obtient

$$k'C = 0, \qquad \text{donc} \quad k' = 0,$$

puisque nous avons supposé la constante des aires non nulle. *On a justifié ainsi les équations formées par Poincaré, où ne figure qu'un seul multiplicateur de Lagrange, k.*

3. L'équation $k'C = 0$ appelle encore les remarques suivantes : si l'on suppose non nul le multiplicateur k', c'est la constante des aires C qui est nulle, et le mouvement est un mouvement plan où les trajectoires sont décrites dans des sens opposés, selon le théorème de Dziobek. S'il existe dans ce cas des solutions périodiques, ce sont des solutions périodiques des deux premières sortes. D'autre part, en considérant les deux intégrales (1), où l'on a supposé nulle la constante des aires, on obtient une démonstration particulièrement simple du théorème de Dziobek, en annulant le déterminant des deux équations $f_1 = 0$, $f_2 = 0$ considérées par rapport aux variables $\Lambda\sqrt{1-e^2}$ et $\Lambda'\sqrt{1-e'^2}$, déterminant qui est égal à $\sin(i+i')$.

4. Nous avons montré précédemment ([2]) que les équations (2) où l'on a fait $k' = 0$, jointes à la première équation (1), admettent pour une certaine valeur de k la solution $i = i' = 0$, et nous avons conclu avec Poincaré que l'on retrouvait ainsi les trajectoires planes de la deuxième sorte, et même de la première sorte dans un cas limite. Mais la résolution de ce système fournit seulement les valeurs initiales des éléments e, e', i, i' et, présentée de cette manière, la démonstration de ce que les trajectoires sont planes est incomplète; on doit ajouter que, si à l'instant $t = 0$ on a $i = i' = 0$, il résulte que les vecteurs vitesses des deux mouvements osculateurs sont dans le plan invariable de référence. Par suite, si l'on prend par exemple les coordonnées cartésiennes relatives $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ (corps B rapporté au corps A, corps C rapporté au centre de gravité D de A et B), on a $z = 0$, $z' = 0$, $\zeta = 0$, $\zeta' = 0$ pour $t = 0$: donc, si ces conditions initiales sont régulières, on aura $z = 0$, $z' = 0$, $\zeta = 0$, $\zeta' = 0$ quel que soit t, et le mouvement est plan.

ASTRONOMIE. — *Sur deux dispositifs à double image et à grande course pour les mesures micrométriques en Astronomie.* Note de M. **Paul Muller**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note récente ([1]), M. A. Dollfus a décrit un nouveau micromètre astronomique qui fait appel au principe de la double image. La méthode

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2339 et **236**, 1953, p. 49.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1953, p. 1477.

en soi présente des avantages notoires, dans la mesure des petits diamètres ou des étoiles doubles, par rapport à la technique habituelle avec les fils d'araignée; et l'échec de la plupart des micromètres à double image proposés jusqu'ici a tenu avant tout à leurs défauts propres, notamment quant à la qualité des images produites.

J'ai donné en 1937 une solution (2) entièrement satisfaisante du problème ainsi posé. L'appareil se prête également à la photométrie différentielle (3) et à quelques autres applications encore (4). Il permet d'atteindre des écartements de l'ordre de 300 μ, soit environ 30 a (si l'on désigne par a la limite de résolution d'un réfracteur de proportions courantes).

Le dispositif de M. Dollfus permet, tout en opérant sur des images pratiquement débarrassées de toutes aberrations, d'étendre les mesures à des diamètres d'environ 500 a.

Il a paru opportun de signaler ici que l'étude théorique des prismes biréfringents entreprise à propos de mon micromètre (5) contenait en germe au moins deux appareils à double image offrant une course déjà sensiblement supérieure à celle de micromètre réalisé en 1937, et tous deux notablement plus simples que celui de M. Dollfus tout en donnant également de très bonnes images. L'un est d'ailleurs construit et en usage depuis 1952, à l'Observatoire de Haute-Provence d'abord où il a été mis en service (6), puis à Strasbourg.

Dans le vieux micromètre de Rochon, le faisceau est divisé par un biréfringent mobile le long de l'axe de la lunette, ce qui permet d'écarter largement les deux images, mais au détriment de leur qualité optique. La raison essentielle paraît en être la suivante.

Le prisme reçoit un faisceau convergent et transmet deux faisceaux dont l'un au moins est dévié (les deux, et en sens contraire, dans le cas d'un prisme de Wollaston); cette déviation est variable avec l'incidence, donc d'un rayon à l'autre dans le faisceau, d'où un défaut de stigmatisme admettant pour plan de symétrie celui de la section principale.

On aperçoit ainsi les deux façons possibles d'éliminer ce défaut :

1° soit employer un prisme dont le dédoublement angulaire soit stationnaire sous l'incidence normale;

2° soit le placer en lumière parallèle.

Les deux solutions sont réalisables dans la pratique.

1° Les prismes à dédoublement stationnaire sont ceux que j'ai appelés « Prismes Γ_0 » et dont j'ai défini les caractéristiques dans le travail cité

(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 961.

(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 981.

(4) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 929; *Voir* aussi *Journal des Observateurs*, 34, 1951, p. 105 et 35, 1952, p. 83.

(5) *Bull. Astr.*, 14, 1949, p. 230 et suiv.

(6) *Journal des Observateurs*, 35, 1952, p. 177.

plus haut (7). L'un d'eux a été taillé et sert actuellement dans un micromètre du type Rochon. Il a 8 mm d'épaisseur et 13 mm de large, soit très sensiblement 30° d'angle; l'axe du cristal (quartz) est dans le premier milieu à 70° de la face d'entrée et à 40° du plan de coupe, tandis que dans le second il est normal au plan de la section principale comme dans un Rochon ou un Wollaston. Son dédoublement angulaire passe par un minimum voisin de 30′ (qui serait celui d'un Rochon de tout près de 45°) pour l'incidence normale. Les images sont nettement meilleures qu'avec un des biréfringents classiques, et l'on peut mesurer dans de très bonnes conditions des écartements de l'ordre du millimètre, soit 100 *a* environ.

2° J'avais calculé dès le début les prismes à dédoublement angulaire nul sous l'incidence normale (Prismes Δ_0), dont l'un est monté depuis 1938 dans mon micromètre, et a équipé par la suite toutes ses répliques. Tant que l'incidence reste petite, le dédoublement angulaire lui est sensiblement proportionnel avec le facteur 1/85 environ; la relation exacte, valable pour des incidences quelconques, a été établie par le calcul et vérifiée par l'expérience. Placé *devant* l'objectif d'une lunette et légèrement incliné sur l'axe optique, il permet donc de séparer notablement les deux images observées dans le plan focal. Ces dernières ne peuvent être affectées que de la seule inégalité chromatique de la biréfringence, puisque chacun des deux faisceaux transmis est parallèle. L'expérience a été faite au laboratoire avec un prisme exceptionnellement gros (57 mm d'arête) et a montré que l'on peut aller sans inconvénient jusqu'à des incidences de 10 à 15°, ce qui sépare les images de plus de 10′. En fait, les prismes couramment réalisés jusqu'ici ne dépassent guère 30 mm d'arête, si bien que l'on devra placer le prisme dans la lunette, probablement entre les deux lentilles d'un véhicule optique rendant le faisceau momentanément parallèle, comme la bilame dans l'interféromètre de M. Danjon par exemple. L'écartement maximum des images s'en trouvera réduit, sans toutefois descendre au dessous d'une limite que j'évalue à 200 *a*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle valeur caractéristique de la floculation d'un sol par un électrolyte*. Note (*) de MM. **Raymond Amiot**, **Yves Doucet** et Mme **Ginette Watelle**, présentée par M. Eugène Darmois.

Au cours de recherches sur la floculation d'un sol électronégatif de chlorure d'argent on a remarqué que la vitesse d'évolution passe par un maximum pour une concentration bien déterminée. Cette concentration est caractéristique de l'agent floculant. Le coefficient d'activité qui lui correspond est toujours voisin de 0,800 quelle que soit la valence du cation, ce qui semble indiquer une influence de l'anion.

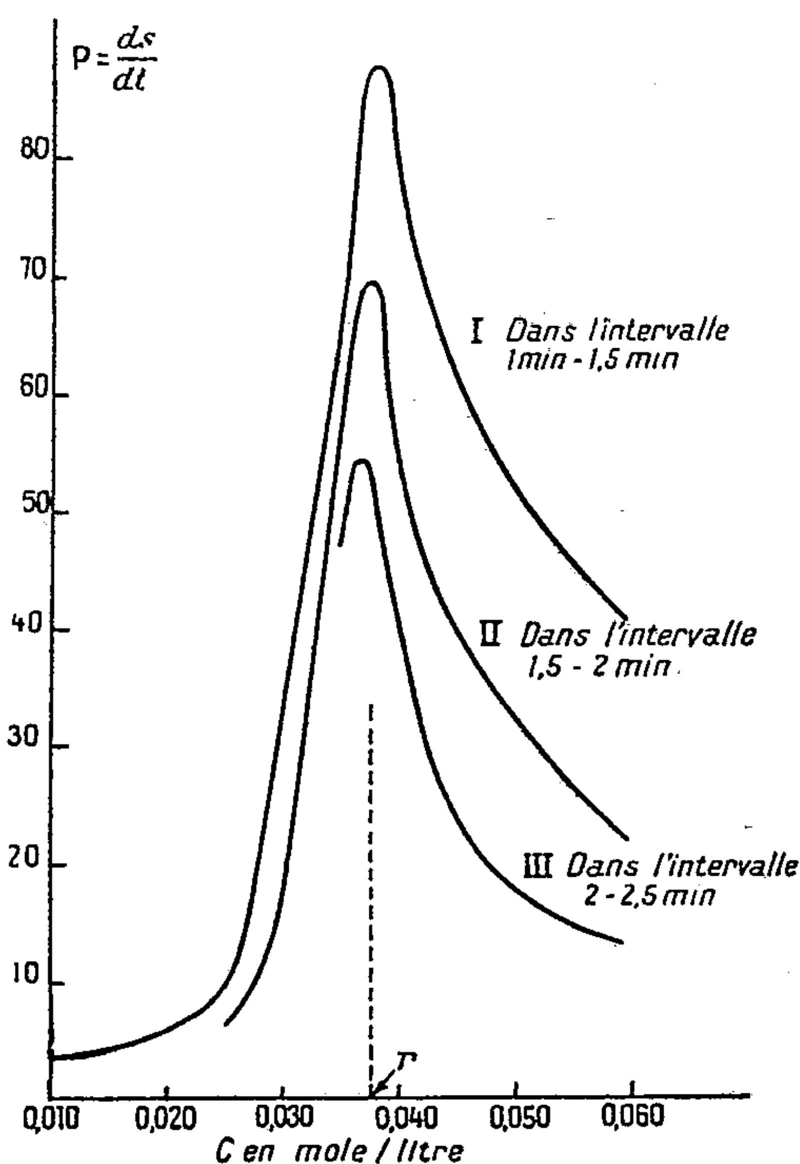
(7) *Voir* (6), p. 240-241; tables p. 255-256.

(*) Séance du 11 mai 1953.

On choisit habituellement comme grandeur susceptible de caractériser la stabilité d'un sol à l'égard d'un électrolyte, la concentration de l'électrolyte qui produit la floculation du sol dans un temps donné.

Au cours de recherches sur la floculation d'un sol électronégatif de chlorure d'argent, nous avons été amenés à caractériser le phénomène grâce à des mesures mettant en jeu, non la floculation proprement dite, mais la *vitesse* d'évolution du sol.

Le sol était préparé en mélangeant volume à volume une solution de NO_3Ag, 0,003 N et une solution de ClK 0,006 N. Malgré la présence de ClK, qui joue un rôle stabilisateur, et l'emploi d'eau bidistillée, le sol évolue spontanément, quoique de manière lente et flocule au bout de 7 h environ. Les électrolytes utilisés étaient des nitrates métalliques. A 20 cm^3 du sol, aussitôt après sa formation, on ajoutait 10 cm^3 de la solution électrolytique et l'on mesurait, à divers instants *t*, la densité optique du mélange, à l'aide d'un photocolorimètre Bonet Maury utilisé avec le filtre Wratten n° 12.



Pour diverses valeurs de la concentration C de l'électrolyte dans le mélange, nous avons construit les courbes donnant la variation de la densité optique avec le temps. Ces courbes, qui rendent compte de l'évolution du sol, s'étagent les unes au-dessus des autres dans l'ordre des concentrations croissantes. Elles montrent que la densité δ augmente d'abord rapidement avec *t*, puis de moins

en moins vite et finit par décroître après avoir atteint une valeur invariable pendant une durée qui dépend de la concentration. D'autre part, les pentes P, dans la région où l'évolution est rapide, n'augmentent pas régulièrement avec C. Cette observation nous a conduit à représenter les variations de P en fonction de C pour diverses valeurs du temps t (1, 1,5 et 2 mn). Nous avons constaté que les courbes ainsi obtenues passent par des maxima dont les abscisses sont sensiblement identiques pour un électrolyte donné. Ci-dessus, à titre d'exemple, le graphique relatif au nitrate de sodium pris comme électrolyte coagulant.

A la vitesse maximum d'évolution du sol, correspond ainsi une valeur bien déterminée Γ de la concentration de l'électrolyte. Cette valeur, qui ne dépend pas de l'instant où l'on mesure la vitesse d'évolution, pourvu que celle-ci soit suffisamment rapide, nous paraît pouvoir être considérée comme une valeur caractéristique du phénomène envisagé. Nous avons d'ailleurs remarqué, qu'avec tous les nitrates utilisés et pris sous les concentrations caractéristiques Γ, la floculation se produit au bout du même temps (7 mn).

Les formules de Debye-Hückel nous permettent de calculer le coefficient d'activité de l'ion actif (cation) et le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte coagulateur pour les concentrations caractéristiques.

Électrolyte.	Γ. (mole/l).	f_+.	f_+. (moy.).	$f_\pm$.
NO_3Na	0,038	0,809	0,813	0,812
NO_3K	0,035	0,818		0,821
$(NO_3)_2Ba$	0,00295	0,650	0,650	0,806
$(NO_3)_2Sr$	0,00306	0,642		0,801
$(NO_3)_2Cu$	0,00275	0,659		0,812

Ce tableau met en évidence un fait intéressant : pour les deux sels monovalents les concentrations caractéristiques diffèrent de 9 % alors que les coefficients d'activité sont égaux à $\pm$ 0,4 % près. Pour les trois sels bivalents les Γ diffèrent de plus de 10 % alors que les f_+ sont sensiblement égaux.

Mais les valeurs moyennes : 0,813 (cations monovalents) et 0,650 (cations bivalents) diffèrent nettement, ce qui est en contradiction avec la théorie d'Ostwald.

Par contre, le coefficient $f\pm$ a une valeur sensiblement constante et égale à 0,810 quelle que soit la valence du cation, ce qui semblerait indiquer une influence inattendue de l'anion dans le phénomène de floculation.

Des recherches en cours nous permettront d'établir si la concentration caractéristique Γ, qu'il est facile de déterminer grâce à des mesures de densité optique effectuées dans des temps très courts, peut être envisagée pour d'autres sols. Les premiers résultats obtenus avec un sol de sulfure d'arsenic sont, à cet égard, satisfaisants

CHIMIE PHYSIQUE. — *La fréquence de valence* NH *dans le pyrrole et les benzopyrroles.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Nelson Fuson**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons publié récemment [1] les résultats d'une étude infrarouge de la fréquence NH dans la série pyrrole, indole, carbazole. La lecture des mémoires de Felton et Clemo, relatifs aux spectrogrammes ultraviolets de plusieurs benzocarbazoles [2], [3] nous a incités à poursuivre nos recherches; nous avons pu le faire grâce à des échantillons mis à notre disposition par M. Felton.

Résultats expérimentaux. — Les fréquences suivantes se réfèrent à des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone et correspondent à la vibration NH libre [1] : 1.2-benzocarbazole, 3484 cm^{-1}; 2.3-benzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 3.4-benzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 1.2.7.8-dibenzocarbazole, 3482 cm^{-1}; 1.2.5.6-dibenzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 3.4.5.6-dibenzocarbazole, 3476 cm^{-1}.

Discussion. — L'examen de ces résultats montre que la diminution de la fréquence de valence NH avec la taille de la molécule se poursuit asymptotiquement dans la série pyrrole (3497), indole (3491), carbazole (3483), 2.3-benzocarbazole (3480). Cet abaissement de la fréquence NH avec la taille de la molécule dont la signification a déjà été discutée [1] peut être comparée maintenant avec la diminution de la fréquence CO dans la série cyclopentadiénone ($\sim$ 1738), indone ($\sim$ 1727), fluorénone (1720), 2.3-benzofluorénone (1716) [4].

D'autre part, la fréquence NH n'est pas la même pour tous les isomères; elle est fonction de la place occupée par le noyau benzénique supplémentaire : le 1.2-benzocarbazole (3484) a une fréquence nettement plus élevée que le 3.4-benzocarbazole (3480). De même, l'agrandissement de la molécule par addition de deux noyaux benzéniques en 1.2, 7.8 (3482) conduit à une fréquence plus élevée que cette même addition en 3.4, 5.6 (3476). Expérimentalement, il ne nous a pas été possible cependant de distinguer entre les fréquences NH (3480) des isomères 3.4 et 2.3 du benzocarbazole; néanmoins, par analogie avec ce qui se passe dans le cas des benzofluorénones [4], on est amené à deviner que l'addition

(*) Séance du 11 mai 1953.

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 658; Fuson, Josien, Powell et Utterback, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 145.

(2) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1658.

(3) D. G. I. Felton, *Ibid.* 1952, p. 1668.

(4) M. L. Josien, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1879.

d'un noyau benzénique en 2.3 est un peu moins active que l'addition en 3.4. Les remarques précédentes révèlent une analogie frappante entre la série du pyrrole et la série de la cyclopentadiénone.

Il est intéressant aussi de comparer les résultats infrarouges et ultraviolets; les détails de cette analyse seront publiés ailleurs. Notons seulement dès maintenant que dans le cas des benzocarbazoles comme dans celui des benzofluorénones, les variations de fréquences avec la position du noyau benzénique additionnel, correspondent à des différences dans les spectres ultraviolets : les spectres ultraviolets des isomères 2.3 et 3.4 se ressemblent beaucoup, les spectres ultraviolets des isomères 1.2 sont très différents (2), (3), (5).

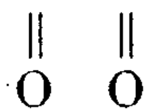
Enfin, il est important de souligner que si la variation de fréquence liée à l'effet d'angle concave autour du vibrateur NH ou CO existe dans le cas des dérivés du carbazole comme dans le cas des dérivés de la fluorénone, elle est positive dans le premier cas, négative dans le second. Ce fait est, nous semble-t-il, en faveur de l'explication proposée par Clemo et Felton (2); il ne peut s'agir uniquement d'un effet de liaison hydrogène (5).

THERMOCHIMIE. — *Chaleur dégagée par la réaction de l'oxyde de carbone sur le cæsium.* Note de M. **Ralph Setton**, présentée par M. Louis Hackspill.

La chaleur dégagée par la réaction $nCs + nCO \rightarrow (COCs)_n$ a été déterminée par mesure directe dans un calorimètre différentiel. Le résultat de plusieurs expériences est :

$$-\Delta H_{291} = 37{,}96 \pm 0{,}52 \text{ kcal/at.g. de Cs.}$$

La réaction de l'oxyde de carbone sur les alcalins a donné jusqu'à présent plusieurs types de composés : entre autres, les composés du type $(COM)_n$ obtenus par Joannis dans le cas de Na et K (1) et par Hackspill et Van Altena dans le cas du Cs (2). Joannis avait obtenu ces composés en faisant barboter du CO à travers une solution de l'alcalin dans l'ammoniac liquide, alors que Hackspill et Van Altena faisaient réagir directement le gaz sur le métal solide. La structure M—C—C—M a été attribuée aux trois composés; d'une part,



Joannis avait réussi à mettre en évidence la formation de glycollate qui se for-

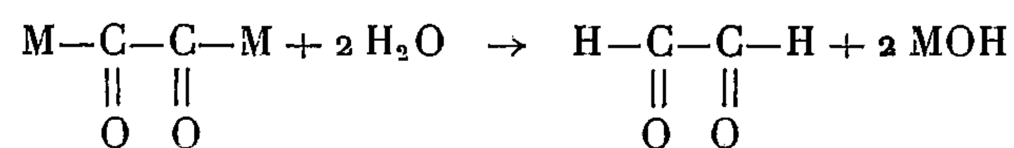
---

(5) M. Orchin et R. Friedel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3002.

(1) Joannis, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 1518; 158, 1914, p. 874.

(2) Hackspill et Van Altena, *Combinaison du cæsium avec l'oxyde de carbone et synthèse du glyoxal* (*C. R. du Congrès International de Chimie de Rome*, 1938, Vol. II); *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1818.

mait par action ménagée de la vapeur d'eau sur $(COK)_2$ ou $(CONa)_2$, probablement suivant les réactions



et



et, d'autre part, $(COCs)_n$ avait donné du glyoxal par action de l'acide sulfurique normal. C'est là cependant que s'arrête la similitude, car alors que $(COK)_2$ et $(CONa)_2$ sont très solubles dans l'ammoniac liquide, qu'ils explosent au contact de l'eau, et qu'ils sont très instables à chaud, le composé $(COCs)_2$ est insoluble dans NH_3 liquide, est décomposé sans violence par l'eau, et résiste à une température de 250°.

C'est en vue de déterminer une différence possible entre les deux types de composés que des mesures calorimétriques ont été effectuées sur la réaction de l'oxyde de carbone et du cæsium.

Un tube laboratoire contenant de 0,3 à 0,45 g de métal (soit en moyenne 1/350 at. g. de Cs) disposé en couche mince est immergé dans un calorimètre différentiel constitué par deux vases de Dewar de 500 cm³ de capacité. Un système d'agitation à turbines permet d'homogénéiser rapidement la température de l'o-dichlorobenzène qui sert de liquide calorimétrique du fait de sa faible chaleur spécifique, 0,36 cal/cm³ par degré, et de sa faible tension de vapeur. L'arrivée du CO sur le métal détermine une déviation dans un galvanomètre relié à une série de 10 thermocouples cuivre-constantan, qui est comparée à celle obtenue par apport d'une quantité bien déterminée de chaleur par effet Joule. La sensibilité du galvanomètre permet de déceler 1/1000°, correspondant à 1/3 mm de déviation.

Sur 14 mesures effectuées, 12 ont donné des résultats concordants. La chaleur de réaction à pression constante, à 18° C, est

$$-\Delta H_{291} = 37,96 \pm 0,52 \text{ kcal/at. g. de Cs.}$$

Étant donné qu'un certain doute subsiste encore sur le nombre n de la formule $(COCs)_n$, il a été jugé préférable, pour le moment, d'exprimer la chaleur de réaction par rapport à un atome de métal ayant réagi, quitte par la suite à multiplier cette valeur par la valeur de n qui aura été déterminée. L'écart quadratique moyen entre tous les résultats concordants est de 0,2 %, et les deux résultats les plus éloignés de la moyenne accusent avec celle-ci environ + 0,5 et — 0,4 % d'écart mais ΔH n'est connu qu'à ± 1,5 %. Ceci est la somme des erreurs de pesée du métal utilisé, des erreurs de lecture des divers appareils, des erreurs d'étalonnage et des erreurs dues au refroidissement du gaz du fait de sa détente. Cependant, étant donné que les résultats sont bien à l'intérieur de cette limite, il doit y avoir compensation partielle des erreurs.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la mise en évidence, d'une façon visible des charges électriques macroscopiques formées à l'intérieur des solutions dans des régions de discontinuité du champ électrique.* Note (*) de M. **José Lima-de-Faria**, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit une expérience dans laquelle on observe des mobilités anormales des ions MnO_4^- et qui semble s'expliquer par la formation de charges électriques macroscopiques. On montre le rapport de ces expériences avec l'électrolyse par étincelle. Une autre expérience faite avec le bleu de bromophénol ne semble aussi s'expliquer que si l'on fait intervenir la formation des charges.

Nous avons rempli la partie inférieure d'un tube en U avec une solution concentrée de $KMnO_4$ (10^{-1} M). Nous avons ajouté deux colonnes d'eau distillée, et introduit deux électrodes en platine. L'anode était plongée dans la solution et la cathode plongée dans une colonne d'eau, de 13 cm de hauteur. En appliquant aux électrodes une différence de potentiel de 1500V on observe, tout au commencement, la montée de la coloration violette dans la région cathodique. A la fin d'une minute, cette coloration atteint le milieu de la région cathodique. Après 3 mn environ, la coloration commence à descendre peu à peu et finit par disparaître presque entièrement, la région cathodique devenant à nouveau incolore.

Cette montée de la coloration violette, c'est-à-dire des ions MnO_4^-, vers la cathode, montre une mobilité anormale des ions MnO_4^-. Nous supposons que cet effet est provoqué par la charge positive que tout au début les ions K^+ forment en se mouvant rapidement et en grande quantité vers la cathode, cette charge entraînant avec elle quelques ions MnO_4^-. Ce phénomène se passe presque immédiatement après l'application de la différence de potentiel, et par conséquent une explication basée sur des courants de convection provoqués par échauffement ne semble pas s'adapter.

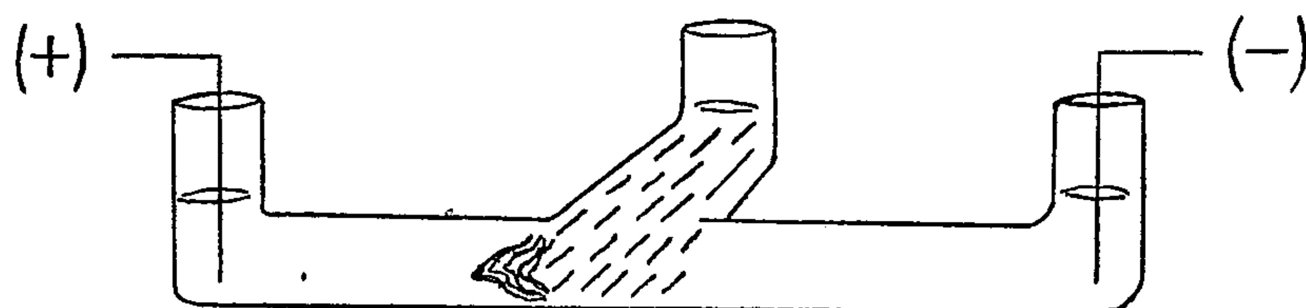
Un rapport paraît pouvoir s'établir entre ces expériences et l'électrolyse par étincelle; il suffit en effet d'imaginer la colonne d'eau remplacée par une colonne d'air. D'après un récent travail de M. Barret ([1]) la densité de charge près de la surface jouerait un rôle très important dans ces expériences et pourrait être responsable du phénomène de pulvérisation. Nous sommes plutôt enclins à penser que dans le cas de l'étincelle anodique les ions négatifs seraient arrachés par le champ, et que ces ions pourraient entraîner avec eux des ions positifs, comme dans l'expérience décrite antérieurement, et de l'eau, donnant lieu à la pulvérisation. Dans le cas de l'étincelle cathodique les électrons du métal ayant plus de facilité

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 103.

à traverser l'air que les ions positifs de la solution, le courant serait presque totalement transporté par les électrons du métal; on expliquerait ainsi l'absence de pulvérisation dans ce cas ([2]).

L'expérience suivante ne semble aussi s'expliquer que par la formation de charges : nous avons rempli un tube en T, placé horizontalement avec de l'eau distillée et appliqué à deux extrémités (*figure*) une différence de potentiel de 280 V. Dans l'extrémité de la branche centrale du tube nous avons versé quelques gouttes d'une solution concentrée de bleu de bromophénol ([3]). Le bleu de bromophénol, d'une couleur de violet rougeâtre, s'écoule dans le tube et en arrivant à la région où le champ électrique agit, il donne du côté anodique un front violet foncé et du côté cathodique un front légèrement jaune.



La charge négative qui se forme du côté anodique correspondrait à un excès d'ions négatifs par rapport aux ions H^+, donc augmentation de la basicité et par conséquent la couleur du front d'écoulement deviendrait d'un violet foncé. Du côté cathodique la charge positive formée correspondrait à un excès d'ions H^+, donc augmentation de l'acidité, et par conséquent la couleur du front d'écoulement deviendrait jaune.

Contrairement à ce que nous avons exposé dans une Note précédente ([4]) nous supposons maintenant que l'accumulation d'ions observée dans certaines expériences (accélération de réactions de précipitation, variations d'intensité de coloration) ne doit pas être attribuée à la présence des charges. Un mécanisme basé sur la différence de vitesse des ions quand ils traversent la région de discontinuité semble pouvoir s'établir ([5]).

([2]) L'extraction d'ions de la solution par le champ électrique a déjà été admise, dans le cas des ions H^+, par M. E. Darmois, *J. Phys. Rad.*, **11**, n° **11**, 1950, p. 577.

([3]) Cette expérience nous a été suggérée par M. Backes.

([4]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 948.

([5]) Un mécanisme semblable à celui exposé par M. J. Swyngedauw dans sa Thèse, Paris, 1939.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur des expériences d'électrolyse qui confirment l'inversion du phénomène d'Hittorf.* Note de M[lle] **Suzanne Sernesse**, présentée par M. E. Darmois.

Une étude concernant les variations de concentration aux électrodes dans l'électrolyse a été entreprise par M. L.-H. Collet ([1]). Elle fait partie d'un ensemble de recherches sur l'hydratation des ions.

Les premières expériences ont été réalisées par M[lle] Rollet pour l'acide chlorhydrique. L'électrolyse est faite entre électrodes de platine dans un tube en U de grosse section moyenne, dont les deux branches, plus fines, sont pourvues à leur partie inférieure de robinets permettant de recueillir les liquides anodique A et cathodique C.

Nour avons repris ces expériences et avons été amenés à faire quelques remarques sur les défauts de l'appareil dont le plus grave réside dans l'inégalité inévitable des débits des deux robinets.

J'ai utilisé un tube en U, de section constante, ($\Phi = 11$ mm), muni de deux robinets, de même diamètre intérieur, permettant simplement d'isoler les compartiments A et C; ceux-ci sont rendus égaux (6 cm^3) à l'aide de deux repères fixes, l'horizontalité est obtenue, robinets ouverts, par le jeu de trois vis calantes. Les liquides A et C qu'on dosera par alcalimétrie sont prélevés directement de l'appareil à l'aide d'une micropipette étalon. Les électrodes sont constituées par un fil enroulé en spirale. Enfin la température de l'appareil est maintenue constante par immersion de celui-ci dans une cuve remplie d'eau à 18°.

Les différentes solutions ont été très soigneusement préparées à l'aide d'eau bidistillée dans un appareil en silice (conductibilité 10^{-6} mhos). On a pu éliminer les erreurs provenant d'une légère carbonatation du réactif en dosant celui-ci avant chaque expérience. Aux concentrations 10^{-3}N et 10^{-4}N, la méthode alcalimétrique présentant des difficultés à cause du CO_2 de l'atmosphère, on a produit un barbotage d'air ayant traversé une lessive de soude.

Pour chaque solution on fait varier la durée de passage du courant (15 mn, 30 mn, 1 h, 2 h), toujours maintenu constant et l'on opère pour diverses valeurs de celui-ci (de 0,03 mA pour 10^{-4}N à 10 pour 10N); il faut noter que le champ électrique varie beaucoup avec la concentration de la solution étudiée, mais ceci est nécessaire pour que l'électrolyse soit effectuée dans de bonnes conditions de stabilité.

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau suivant :

([1]) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. C 69.

Valeurs expérimentales de $\frac{p_A}{p_C}$.

Concentration.	Électrolyte-électrode. ClH—Pt.	SO$_4$H$_2$—Pt	ClH—Ag.
10N	–	+1,12 (±0,5)	–
1N	+2,78 (±0,5)	−0,21 (±0,1)	+2,98 (±1,5)
10^{-1}N	+0,10 (±0,1)	−0,35 (±0,1)	+4,43 (±1)
10^{-2}N	−0,61 (±0,1)	−0,41 (±0,1)	+3,64 (±1)
10^{-3}N	−0,86 (±0,1)	−0,73 (±0,1)	+2,39 (±1)
10^{-4}N	−0,92 (±0,5)	−1,37 (±0,5)	+2,91 (±1,5)

Chaque valeur du rapport p_A/p_C est le fruit d'une dizaine de résultats partiels (de 7 à 20) dont on a pris la moyenne arithmétique et pour lesquels on a exprimé l'amplitude maximum de l'erreur possible; en réalité la précision sur le nombre fourni est certainement meilleure. Ces différents résultats partiels pour une même solution ne correspondent pas nécessairement à une durée d'électrolyse ou à un courant identiques. Leur dispersion est du même ordre que l'erreur expérimentale.

J'ai refait d'abord des mesures avec HCl et des électrodes de platine et je retrouve sensiblement les résultats de M[lle] Rollet. Cependant, dans ces expériences il existe une réaction secondaire qu'on pourrait être tenté de rendre responsable de l'inversion du phénomène d'Hittorf. On peut objecter en effet qu'à l'anode, il se dégage à la fois Cl_2 et O_2 par suite de l'action de Cl sur l'eau et de la régénération de HCl, le rendement de cette réaction dépendant de la concentration, ces résultats se prêtent difficilement aux calculs.

Nous avons pensé alors à opérer avec des électrodes d'argent. Normalement Cl doit être entièrement capté par la formation de ClAg sur l'anode et la réaction parasite de Cl sur l'eau ne doit plus exister. Les mesures effectuées ont montré que p_A/p_C varie régulièrement avec la concentration. On n'observe pas de changement de signe entre N et 10^{-4}N; celui-ci peut avoir lieu au-delà de 10^{-4}N. La formation d'un voile colloïdal nuit fortement à la propreté et à la précision de l'expérience.

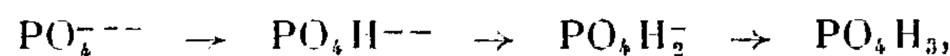
Une électrolyse beaucoup mieux définie est celle de SO_4H_2 entre électrodes de platine. On peut supposer que la réaction de SO_4 sur l'eau est totale avec régénération de SO_4H_2 et indépendante de la concentration. Les manipulations que j'ai effectuées donnent des résultats très nets. p_A/p_C, négatif pour les solutions diluées croît de façon continue et devient positif entre 1N et 10N; il y a donc inversion évidente du phénomène d'Hittorf malgré le rendement de la réaction de SO_4 sur l'eau, indépendant de la concentration.

En résumé, ces expériences quantitatives concernant les variations de p_A/p_C dans l'électrolyse semblent bien confirmer la nouvelle interprétation qui en a été donnée et qui tient compte essentiellement de l'hydratation des ions.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le comportement de certains acides faibles solubles.* Note de M. **Pierre Souchay** et M[lle] **Monique Teyssèdre**, présentée par M. Eugène Darmois.

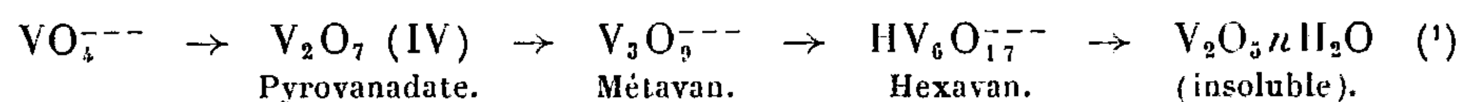
Les acides forts peuvent agir sur les sels d'acides faibles de trois façons différentes :

1° Formation d'ions acides, puis de l'acide lui-même :



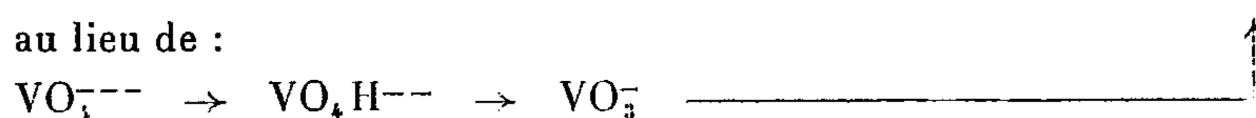
$$PO_4^{---} \rightarrow PO_4H^{--} \rightarrow PO_4H_2^{-} \rightarrow PO_4H_3,$$

2° Formation d'ions condensés, à la place des ions acides simples. Très souvent leur condensation croît, au fur et à mesure des additions d'acide fort, jusqu'à précipitation de l'acide insoluble :



$$VO_4^{---} \rightarrow V_2O_7\ (IV) \rightarrow V_3O_9^{---} \rightarrow HV_6O_{17}^{---} \rightarrow V_2O_5nH_2O\ (^1)$$

Pyrovanadate. Métavan. Hexavan. (insoluble).



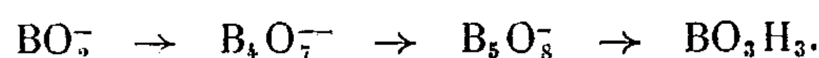
au lieu de :

$$VO_4^{---} \rightarrow VO_4H^{--} \rightarrow VO_3^{-} \longrightarrow \uparrow$$

3° Enfin, il peut arriver que l'acide faible soluble soit lui-même non condensé ; dans ce cas, lors du titrage, la condensation passe par un maximum.

Nous avons étudié ce troisième cas en détail, chez les acides borique, germanique, arsénieux, tellurique,

Exemple :



$$BO_2^{-} \rightarrow B_4O_7^{--} \rightarrow B_5O_8^{-} \rightarrow BO_3H_3.$$

En l'absence des méthodes spectrales (ces systèmes ne présentant pas d'absorption spécifique), les techniques suivantes ont été utilisées : courbes de titrage à dilution variable, cryoscopie en milieu salin, coefficients de partage, polarographie :

a. Dans le cas des borates, l'existence de $B_4O_7^{--}$ et $B_5O_8^{-}$ correspondant aux divers polyborates, a été prouvée.

b. Pour les germanates, l'existence de $Ge_5O_{11}^{--}$ a été confirmée [2] et son domaine de stabilité précisé.

c. Pour les arsénites, on a mis en évidence $As_3O_5^{-}$ et prouvé l'inexistence de $HAs_2O_4^{-}$ [3].

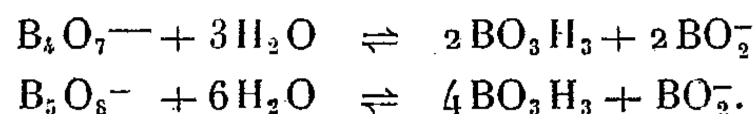
d. Aux faibles concentrations, ces ions condensés se scindent en donnant

(1) Souchay et Carpéni, *Bull. Soc. Chim. France*, **13**, 1946, p. 160.

(2) Carpéni, *Bull. Soc. Chim. France*, 15, 1948, p. 629 ; Tchakirian et Carpéni, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1094.

(3) Auerbach, *Z. anorg. chem.*, 35, 1903, p. 130 ; Garrett, Holmes et Laube, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2024.

l'acide et l'ion correspondant à la neutralisation normale de cet acide :



$$B_4O_7^{--} + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_3H_3 + 2BO_2^-$$
$$B_5O_8^- + 6H_2O \rightleftharpoons 4BO_3H_3 + BO_2^-.$$

Néanmoins, leur stabilité varie beaucoup avec le système, ainsi $Ge_5O_{11}^{--}$ est stable même aux faibles concentrations (0,02 — 0,04), par contre $As_3O_5^-$ n'apparaît qu'au-dessus de 0,2; les polyborates ont des stabilités intermédiaires.

e. Le cas des tellurates est plus complexe. Le tellurate acide TeO_4HNa (ou TeO_6H_5Na) existe en solution en grande partie à l'état d'ions tétracondensés, l'ion non condensé n'apparaît exclusivement qu'aux faibles concentrations. On rapprochera ce comportement de celui des bichromates pour lesquels l'ion condensé $Cr_2O_7^-$ se substitue à l'ion CrO_4H^- auquel on devrait normalement s'attendre (¹).

De plus, entre la composition de l'acide et celle de TeO_4HNa, apparaît un autre ion $Te_2O_7H^-$.

f. Dans tous ces systèmes, les domaines d'existence des diverses espèces en équilibre ont été précisés en fonction des deux variables :

c, concentration du métalloïde caractéristique (B, Ge, As, Te) et

x, nombre de mol/gr de base ajoutées par mol/gr d'acide au cours de la neutralisation.

Les détails seront exposés par ailleurs.

Il semble donc que l'apparition d'ions condensés, lors de la neutralisation d'acides faibles solubles, soit un phénomène assez fréquent.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination de la formule de certains hydrates. Application à l'hydrate de bioxyde de chlore.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Louis Hackspill.

Lorsqu'on fait cristalliser un hydrate par refroidissement d'une solution aqueuse d'un corps, il y a diminution de la masse de l'eau liquide, puisqu'une partie se trouve fixée dans les cristaux. On peut déterminer cette diminution, c'est-à-dire établir la formule de l'hydrate, en mesurant la variation de la concentration d'un sel, sans action chimique sur le corps à étudier et après la cristallisation.

J'ai utilisé cette méthode pour déterminer la formule de l'hydrate de bioxyde de chlore, ClO_2.

Ce composé, dangereux à manipuler lorsqu'il est sec, donne par contre, des solutions aqueuses stables qui peuvent être conservées.

(¹) Neuss et Rieman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2238.

(*) Séance du 11 mai 1953.

Par refroidissement d'une solution concentrée vers 0°, des cristaux d'hydrate prennent naissance, comme Millon [1] l'a signalé dès 1843. Leur composition est très difficile à déterminer, parce qu'en cherchant à les sécher, on les décompose. Bray [2], en 1904, a proposé la formule ClO_2, $8\,H_2O \pm 1\,H_2O$ bien que la moyenne de ses analyses lui ait indiqué un nombre de molécules d'eau sensiblement plus élevé.

Ma méthode s'applique parfaitement à ce cas très spécial d'hydrate de gaz à la condition de faire les dosages avec rigueur et d'observer un certain nombre de précautions pour les prises d'échantillons.

Le sel auxiliaire utilisé était le sulfate de nickel, sans action, à froid, sur le bioxyde de chlore.

On prépare une solution de ce sel dans l'eau et l'on y dissout, par barbotage, le bioxyde gazeux. La solution double est parfaitement homogène; on y dose ClO_2 et Ni, la température étant celle du laboratoire. Puis on refroidit à 0°; une phase solide prend naissance; elle est constituée par de l'hydrate pur et ne renferme pas de nickel.

La phase liquide s'est enrichie en nickel et appauvrie en chlore.

On dose Ni et ClO_2. Il faut prendre garde de ne pas perdre de bioxyde de chlore par volatilisation au cours des prises d'essai. Parmi les précautions à observer, il en est une essentielle, c'est d'éviter toute aspiration et de remplir les pipettes par pression, en filtrant, par exemple, à travers un tissu en nylon, la solution prélevée.

Les calculs relatifs à une expérience sont simples mais assez longs.

La solution d'essai de 20 cm³ à 18° a un poids p :

$$p = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5$$

si l'on convient d'appeler :

m_1 le poids de l'eau libre;

m_2 le poids de l'eau dans les cristaux;

m_3 le poids du ClO_2 en solution;

m_4 le poids du ClO_2 dans les cristaux;

m_5 le poids de $NiSO_4$;

La première analyse de ClO_2 donne $m_3 + m_4$;

La deuxième analyse de ClO_2 donne m_3;

La première analyse de Ni donne m_5;

La deuxième analyse de Ni donne $v = (m_1 + m_3)/d$;

si d est la densité de la solution à 0°, et v son volume; m_2 est obtenu par différence

$$m_2 = p - (m_1 + m_3 + m_4 + m_5).$$

---

(1) *Ann. Chim. Phys.*, [3], 7, 1843, p. 308.

(2) *Z. physik. Chem.*, 54, 1906, p. 575.

La densité à 0° peut se déterminer d'une manière approchée par le calcul à partir de la densité à 18° :

$$d = \frac{p}{20}\left[1 - \frac{\theta}{\theta'}\left(\frac{p - m_3}{20} - 1\right) + 0{,}001\right] + \frac{\theta_2 - \theta_1}{v}$$

si θ et θ' sont les titres en ClO_2 de la solution à 18° et à 0°, et si θ_2 et θ_1 sont les poids de $NiSO_4$ contenu dans les volumes 20 cm³ et v de la solution à 18°.

La mesure directe de d concorde parfaitement avec celle obtenue par le calcul.

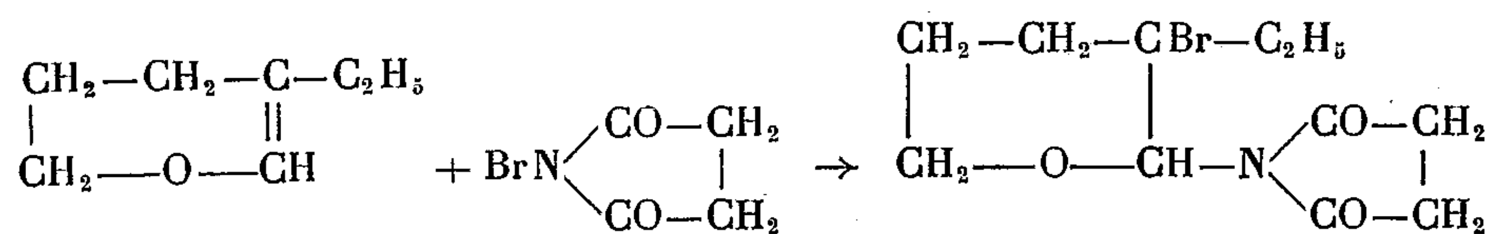
La moyenne des résultats donne la formule ClO_2, $5{,}92H_2O$, ce qui conduit à admettre comme formule stœchiométrique : ClO_2, $6H_2O$.

En effet le calcul des erreurs commises sur la mesure des titres, des pesées et des volumes montre qu'on doit obtenir une valeur du nombre de molécules d'eau légèrement inférieure à la valeur exacte, principalement en raison de la déconcentration des solutions en ClO_2 (m_3 est connu par défaut).

Ainsi le bioxyde de chlore rentre dans la catégorie des corps gazeux à température ordinaire, qui cristallisent tous avec 6 mol d'eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la bromo-N succinimide sur les éthers vinyliques.* Note (*) de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

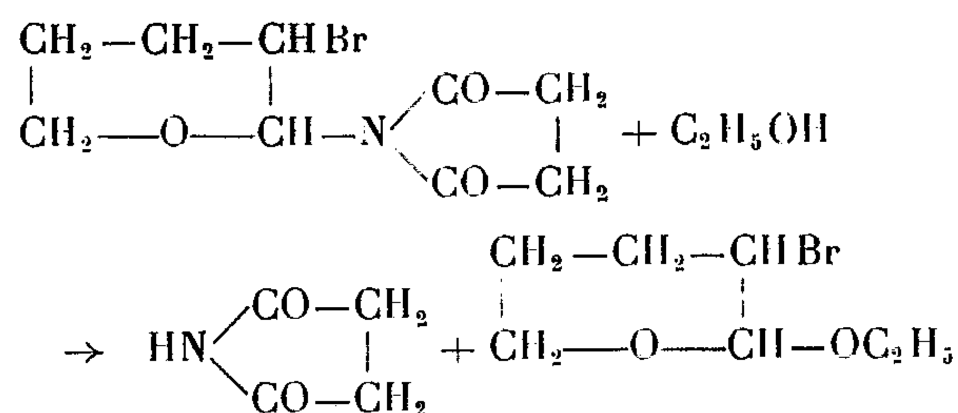
La bromosuccinimide réagissant sur l'éthyl-3 dihydro-5.6 pyranne en solution dans le tétrachlorure de carbone bouillant ne donne pas de dérivé bromé de substitution, mais seulement un produit d'addition, la (*bromo-3 éthyl-3 tétrahydropyrannyl-2*)-*N-succinimide* (F 132°; $C_{11}H_{16}O_3NBr$, trouvé %, N 4,90; Br 27,95; calculé %, N 4,83; Br 27,6).



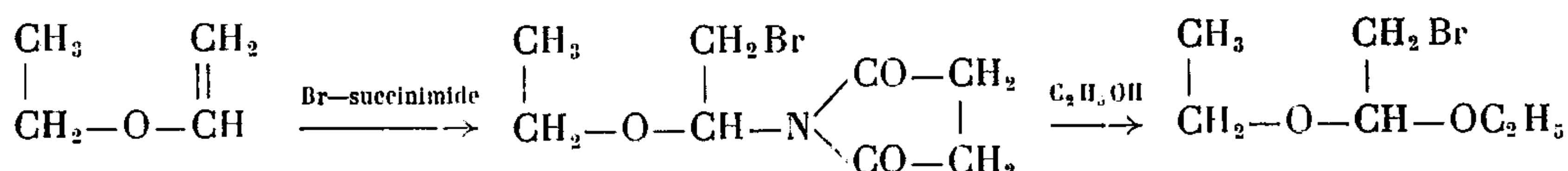
Dans le cas du dihydro-5.6 pyranne, le produit d'addition équimoléculaire des deux réactifs n'a pu être isolé à l'état pur; mais si on le traite (1 mol) par l'éthanol absolu (5 mol), il y a échauffement, et l'on obtient finalement, à côté de la succinimide, l'*éthoxy-2 bromo-3 tétrahydropyranne* ($É_{20}$ 98-99°; $C_7H_{13}O_2Br$, trouvé %, Br 39,0; C_2H_5O 21,35; calculé %, Br 38,3; C_2H_5O

(*) Séance du 11 mai 1953.

21,5) provenant sans doute de la réaction

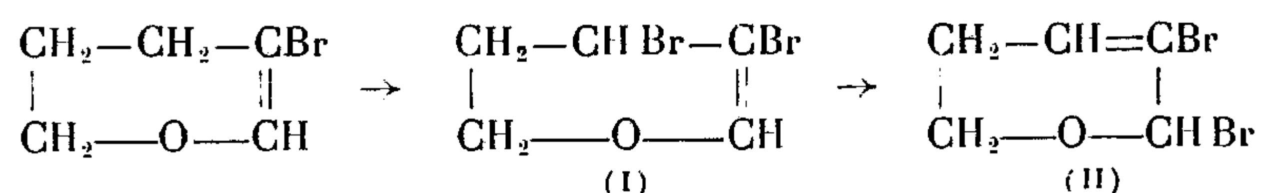


Dans les mêmes conditions, le dihydro-2.3 furanne réagit d'une façon analogue en donnant (Rdt 29 %) *l'éthoxy-2 bromo-3 tétrahydrofuranne* ($É_{20}$ 79-80°; $C_6H_{11}O_2Br$, trouvé %, C 37,4; H 6,0; C_2H_5O 23,15; calculé %, C 36,9; H 5,65; C_2H_5O 23,07). Selon le même processus l'éther vinyl-éthylique conduit au *bromoacétal* (Rdt 24 %).

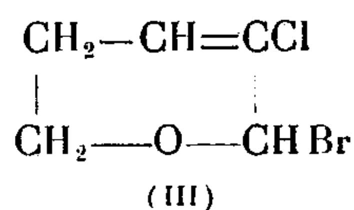


Il ne faudrait pas conclure toutefois de tout ceci que la bromosuccinimide ne peut donner de dérivés bromés de substitution avec tous les éthers vinyliques.

Lorsqu'on chauffe en effet une solution de bromo-3 dihydro-5.6 γ-pyranne (16 g) dans le tétrachlorure de carbone (100 ml) avec la quantité théorique de bromosuccinimide (18 g) et 0,5 g de peroxyde de benzoyle, il se déclenche une réaction assez vive pour maintenir le mélange à l'ébullition. Après refroidissement, il se dépose de la succinimide (9,8 g) et le filtrat, débarrassé du solvant sous bon vide, laisse une huile rouge (25 g) ne distillant pas sans décomposition; nous considérons qu'il s'agit là non du dibromo-3.4 dihydro-5.6 γ-pyranne (I), mais de son isomère, le dibromo-2.3 dihydro-5.6 α-pyranne (II).



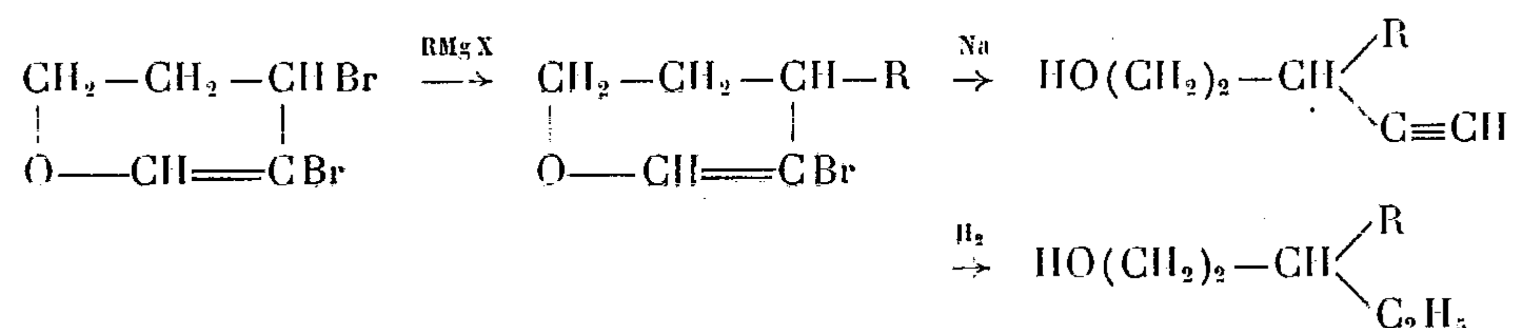
Nous attribuons également au produit de la réaction de la bromosuccinimide sur le chloro-3 dihydropyranne la constitution du *chloro-3 bromo-2 dihydro-5.6 α-pyranne*



En effet ces dihalogéno-dihydropyrannes bruts réagissent facilement sur les organomagnésiens en donnant des alcoyl-halogéno-3 dihydropyrannes que le

sodium convertit en alcools non saturés; or ceux-ci par hydrogénation catalytique nous ont donné des *alcools primaires linéaires*.

Ceci est compatible avec la formule (II), mais non avec la formule (I), car dans ce cas on aurait dû avoir un alcool *ramifié* :



D'autre part, en réduisant le chloro-bromo-dihydropyranne (III) par $AlLiH_4$, on obtient, non pas le chloro-3 dihydro-5.6 γ-pyranne, mais un isomère qui doit être le *chloro*-3 *dihydro*-5.6 *α-pyranne* (É 140-141°; C_5H_7OCl, trouvé %, Cl 30,02; calculé %, Cl 30,0). Ce composé ne fixe pas en effet l'éthanol en présence de ClH, et absorbe 1 mol de chlore en donnant le *trichloro*-3.3.4 *tétrahydropyranne* ($É_{20}$ 114-116°; $C_5H_7OCl_3$; trouvé %, Cl 56,45; calculé %, Cl 56,2).

On voit donc que dans ces deux cas la bromosuccinimide a bien entraîné une réaction de substitution, mais qui s'est accompagnée d'une transposition allylique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'acétate mercurique sur l'acide abiétique*. Note (*) de MM. **René Lombard** et **Jean-Paul Baltzinger**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'action de l'acétate mercurique sur l'acide abiétique (I) a fait l'objet d'un travail de Rouin (1) qui n'a pu établir la structure du produit obtenu : nous venons combler cette lacune.

En faisant agir l'acétate mercurique sur l'acide abiétique (I) en milieu acétique, Rouin a obtenu (1) avec un rendement de 13 à 18 % un produit cristallisé possédant les caractéristiques suivantes : F 198-200; $[\alpha]_j$ + 29,8° (dans l'alcool), masse moléculaire déduite de l'acidimétrie M = 349-352. L'analyse élémentaire du produit avait conduit Rouin à la formule $C_{20}H_{28}O_4$ que nous avons pu rectifier; d'ailleurs Rouin lui-même a constaté que cette formule à laquelle correspond un poids moléculaire égal à 332 n'est pas en accord avec les données de l'acidimétrie; il était d'autre part très embarassé pour préciser la nature de ce produit, la méthode de Zérévitinoff ne révélant pas de groupe —OH (autre que celui du carboxyle) et les réactifs des cétones ne donnant aucun dérivé caractéristique.

(*) Séance du 11 mai 1953.

(1) *Bull. Inst. Pin.*, 1930, p. 155.

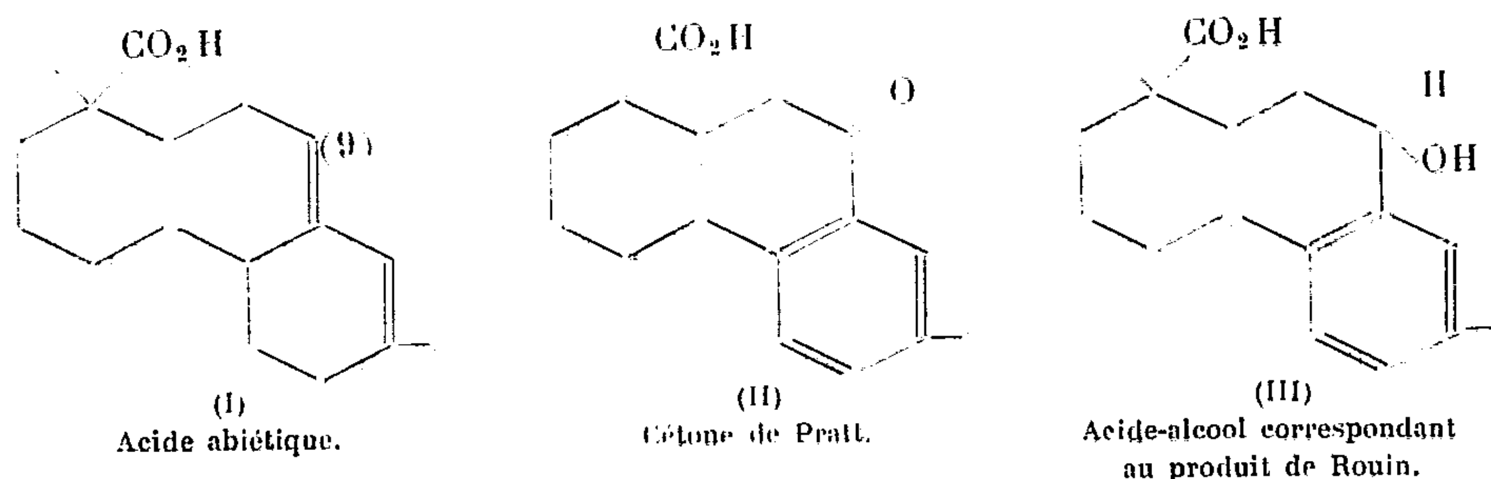
Nous avons repris l'expérience de Rouin en la modifiant légèrement : 100 g d'acide abiétique $[\alpha]_j - 85°$, 216 g d'oxyde mercurique et 800 cm³ d'acide acétique glacial sont chauffés pendant 3 h au bain-marie; après refroidissement et filtration, le filtrat est repris par l'éther. Après plusieurs lavages à l'eau, la fraction éthérée est évaporée.

Le résidu est repris par la ligroïne bouillante qui laisse cristalliser au refroidissement l'acide de Rouin; la ligroïne présente l'avantage de ne pas dissoudre les composés mercuriels; le produit obtenu (Rdt 15-20 % ; F 203-204°, $[\alpha]_j + 30°$) est très pur. Il donne sous l'action d'une solution éthérée de diazométhane un ester méthylique (F 166-167°; $[\alpha]_j + 26°$) dont l'analyse élémentaire conduit à la formule $C_{23}H_{32}O_4$ à laquelle correspond, pour l'acide de Rouin, la formule $C_{22}H_{30}O_4$ qui est confirmée par acidimétrie (masse moléculaire trouvée 357,2, calculée pour $C_{22}H_{30}O_4$ 358,5).

D'autre part l'étude du produit de Rouin montre que c'est l'acétate d'un acide-alcool : sa pyrogénation donne lieu à un dégagement d'acide acétique et sa saponification donne de l'acétate de sodium caractérisé par sa réaction avec le chlorure ferrique. L'acide-alcool correspondant au produit de Rouin a été obtenu en saponifiant celui-ci et en acidulant la liqueur d'attaque; l'acide-alcool (F 187-188°; $[\alpha]_j + 6°$) donne un ester méthylique cristallisé (F 110-111°; $[\alpha]_j + 18°$); on prévoit pour l'acide-alcool la formule $C_{20}H_{28}O_3$ qui est confirmée par acidimétrie (masse moléculaire trouvée 317,7, calculée pour $C_{20}H_{28}O_3$ 316,4).

La structure de l'acide-alcool résulte de son oxydation chromique qui conduit à la cétone de Pratt, $C_{20}H_{26}O_3$ (II), que cet auteur obtenait en oxydant l'acide déhydroabiétique par l'anhydride chromique (²) : l'acide-alcool ne peut être que l'alcool secondaire (III) correspondant à la cétone de Pratt.

0,5 g de l'acide-alcool sont dissous dans une solution à 1 % d'anhydride chromique dans l'acide acétique; la solution est portée pendant 5 à 10 mn à 40°, puis le produit résultant de l'oxydation est précipité par l'eau, repris à l'éther, purifié en passant par le sel de pipéridine et enfin converti en oxime : le spectre d'absorption de la lumière ultraviolette montre que cette oxime est identique à l'oxime de la cétone de Pratt.



(I) Acide abiétique. (II) Cétone de Pratt. (III) Acide-alcool correspondant au produit de Rouin.

(²) PRATT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3805.

Enfin l'analyse élémentaire de l'ester méthylique (F 110-111°; $[\alpha]_j + 18°$) de l'acide-alcool montre que sa formule est $C_{22}H_{32}O_3$, d'où il résulte que le diazométhane a non seulement estérifié la fonction acide, mais encore éthérifié la fonction alcool; ce dernier phénomène est assez caractéristique des alcools aromatiques (l'alcool benzylique par exemple).

Conclusion. — L'oxydation de l'acide abiétique par l'acétate mercurique dans l'acide acétique donne l'acétate de l'acide-alcool (III) c'est-à-dire provoque à la fois l'aromatisation de l'acide abiétique et son oxydation au niveau du carbone 9 qui apparaît, ici comme dans la plupart des réactions de l'acide abiétique, un point d'attaque privilégié.

Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre périodique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux acides ortho-toluiques substitués et leurs esters méthyliques.* Note de M. **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une récente Note [1], nous avons indiqué la préparation de certains acides ortho-toluiques, substitués par des groupements NO_2, NH_2, $NHCOCH_3$ ou CN, et de leurs esters méthyliques. Poursuivant notre étude, nous avons préparé les corps suivants :

1° *Dérivés aminés.* — Seuls les esters méthyliques aminés en 3 et 5 n'avaient pas été préparés : nous les avons obtenus par réduction des esters nitrés [2] correspondants par le chlorure stanneux. L'amino-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{11}O_2N$) est une huile qui distille à 158-160° sous 14 mm. L'amino-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{11}O_2N$), après purification par distillation, fond à 40°.

2° *Dérivés acétaminés.* — L'action de l'anhydride acétique sur ces composés conduit à l'acétamino-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{11}H_{13}O_3N$, F 108°) et à l'acétamino-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{11}H_{13}O_3N$, F 120°).

3° *Dérivés cyanés.* — Le cyano-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_9O_2N$, F 78°) est obtenu par action de l'alcool méthylique légèrement sulfurique sur l'acide correspondant [1].

Nons avons déjà signalé l'impossibilité d'obtenir l'acide cyano-6 méthyl-2 benzoïque par la méthode au cyanure cuivreux appliquée à l'acide amino-6. Par contre, nour avions pu préparer son ester méthylique [1] : la saponification de cet ester conduit à un mélange essentiellement constitué d'acide méthyl-3 ortho-phtalique ($C_9H_8O_4$, F 156° av. déc.) [3], et d'une très petite quantité

(1) D. Peltier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1660.

(2) L. Van Scherpenzeel, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 20, 1901, p. 168.

(3) V. Jürgens, *Ber. Chem. Gesells.*, 40, 1907, p. 4413.

d'acide (F 119°), qui semble être l'acide cyano-6 méthyl-2 benzoïque cherché ($C_9H_7O_2N$).

4° *Dérivés hydroxy*. — Nous avons obtenu, par diazotation à 0° des acides amino-3 et amino-5 ([1]), puis chauffage rapide à l'ébullition de la solution, les acides hydroxy-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_8O_3$, F 141°) et hydroxy-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_8O_3$, F 185°). Baudisch et Perkin ([4]), ([5]), les obtiennent à partir d'acides naphtalènesulfoniques et donnent respectivement (F 141,5-142°) et (F 183°).

L'hydroxy-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{10}O_3$, F 32°), inconnu jusqu'ici, se prépare de la même façon à partir de l'amino-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ([1]).

5° *Dérivés méthoxy*. — Nous avons préparé, à partir du sel disodique de l'acide hydroxy-5, l'acide méthoxy-5 méthyl-2 benzoïque par action du sulfate neutre de méthyle comme l'indique Charlesworth ([6]). Son estérification par l'alcool méthylique conduit au méthoxy-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3$), non signalé, qui distille à 132-135° sous 17 mm.

L'action du sulfate neutre de méthyle sur la solution sodique de l'ester méthylique de l'acide hydroxy-6 permet d'obtenir l'ester méthoxy-6, huileux, que l'on saponifie par la soude alcoolique en acide méthoxy-6 méthyl-2 benzoïque ($C_9H_{10}O_3$, F 141-142°). Chuit et Bolsing ([7]), par une autre méthode, trouvent F 139°.

6° *Dérivés éthoxy*. — Le sulfate neutre d'éthyle, réagissant sur le sel disodique de l'acide hydroxy-5, donne un ester huileux que l'on saponifie par la soude alcoolique en acide éthoxy-5 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$, F 95°).

7° *Dérivés chlorés*. — La méthode au chlorure cuivreux, appliquée aux acides aminés correspondants ([1]) permet d'obtenir aisément : l'acide chloro-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 163°), l'acide chloro-4 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 170°) et l'acide chloro-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 173°). Claus et Bayer ([8]), par d'autres méthodes, obtiennent respectivement pour ces acides F 156°, F 170°, F 130°. Ce dernier point de fusion est manifestement erroné : d'ailleurs, De Diesbach et Dobbelmann ([9]) à partir du nitrile chloro-5, trouvent F 168°.

Le chloro-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_9O_2Cl$), préparé par estérification de l'acide, fond à 30-31°.

Le chloro-6 méthyl-2 benzoate de méthyle, obtenu à partir de l'ester amino-6

([4]) *J. Chem. Soc.*, 1909, p. 1883.
([5]) O. BAUDISCH, G. S. HIBBERT et W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1909, p. 1875.
([6]) *Can. J. Research*, 23 B, 1945, p. 17-25.
([7]) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 35, 1906, p. 142.
([8]) *Ann. der Chem.*, 274, 1893, p. 306-310.
([9]) *Helv. Chem. Act.*, 14, 1931, p. 369-378.

par la méthode au chlorure cuivreux, est une huile qui distille à 120° sous 24 mm ($C_9H_9O_2Cl$).

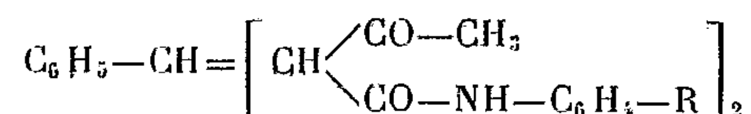
8° *Dérivés bromés.* — En appliquant la méthode au bromure cuivreux à l'acide-amino-5, on obtient l'acide bromo-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Br$, F 170°). Ce point de fusion est identique à celui trouvé de deux autres façons par Keuning et Evenhuis [10].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits du type benzylidène* bis *acétylacétanilide*. Note de M. **Paul Pastour**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons déjà signalé [1] que l'acétylacétanilide et ses dérivés o et *p* méthylés se condensent avec les aldéhydes aromatiques. Dans ce qui suit nous allons nous occuper des composés de condensation trimoléculaires, plus particulièrement de ceux dérivés de l'aldéhyde benzoïque.

On chauffe au réfrigérant à reflux une solution dans l'alcool à 96° de deux moles d'acétylacétanilide (ou de ses dérivés) avec un mole d'aldéhyde benzoïque en présence d'une trace de pipéridine. Le mélange réactionnel se prend en masse au bout d'un temps assez court : de l'ordre d'une demi-heure pour l'acétylacétanilide et son dérivé paraméthylé, de quelques minutes seulement pour l'acétylacéto *o*-toluidide. On isole par essorage le solide qui s'est formé.

Toutes purifications faites on constate qu'il s'agit dans chaque cas d'un produit de condensation trimoléculaire de formule brute



$$C_6H_5-CH=\left[CH\begin{matrix}\diagup CO-CH_3 \\ \diagdown CO-NH-C_6H_4-R\end{matrix}\right]_2$$

R = H dans le cas de l'acétylacétanilide, CH_3 dans le cas de ses dérivés ortho et paraméthylés.

Quels qu'aient été nos essais, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence plus d'une fonction cétone dans ces composés. Nous avons obtenu une monophénylhydrazone, une monosemicarbazone, une monoxime alors que nous avons toujours fait réagir deux moles des réactifs correspondants avec une du composé étudié.

L'action de la phénylhydrazine est caractéristique : on met en suspension dans l'alcool une mole du produit de condensation, on chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on ajoute alors deux moles de phénylhydrazine; rapidement, tout passe en solution. Une trace d'acide acétique provoque la précipitation pratiquement instantanée de la monophénylhydrazone.

Ces faits conduisent à attribuer aux produits de condensation obtenus une

(10) *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 73-75.

(1) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 576.

formule cyclique qui en fait des dérivés d'une phénylcyclohexanolone, soit

```
R—C6H4—NH—CO        O
         |          ||
         CH ——————— C
C6H5—CH<  6 5   3  >CH2
          1      2
         CH ——————— C
         |         / \
R—C6H4—NH—CO    CH3   OH
```

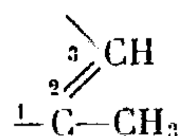
(I) R = H
(II) R = CH_3 en ortho
(III) R = CH_3 en para

(I) *Phényl-6 méthyl-2 dianilide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{27}H_{26}O_4N_2$. Fines aiguilles incolores. F 228°C avec décomposition. Halochromie rose pâle dans l'acide sulfurique concentré. Donne à chaud une coloration vert foncé avec le chlorure ferrique.

(II) *Phényl-6 méthyl-2 di-o-toluidide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{29}H_{30}O_4N_2$. Fines aiguilles incolores d'aspect feutré. F 228°C. Halochromie identique au précédent.

(III) *Phényl-6 méthyl-2 di-p-toluidide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{29}H_{30}O_4N_2$. Très belles lamelles hexagonales incolores contenant une molécule d'alcool de cristallisation, F 228°C. Mêmes remarques relatives à l'halochromie et l'action du chlorure ferrique.

La structure précédente est confirmée par la déshydratation, malaisée d'ailleurs, de ces produits en cyclohexénones :



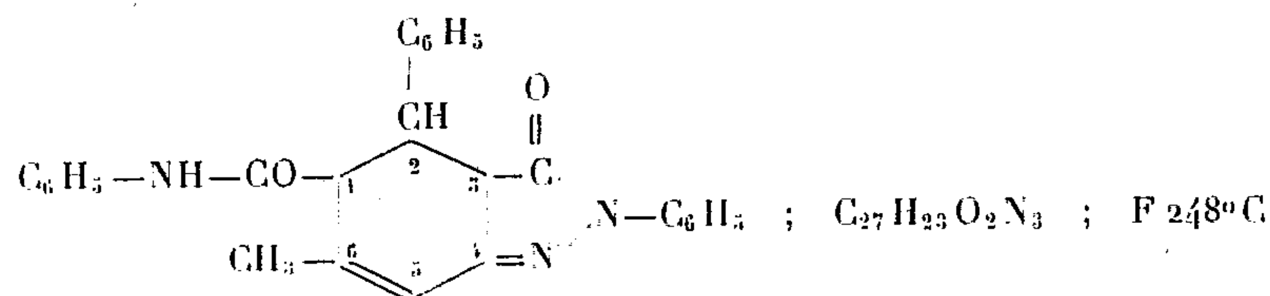
Ces cyclohexénones se forment lorsqu'on évite la précipitation des composés (I), (II), (III) et qu'on augmente alors fortement le temps de chauffage. Nous avons préparé :

1° *Phényl-6 méthyl-2 dianilide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{27}H_{24}O_3N_2$ (IV). Lamelles hexagonales incolores. F 245°C. Très peu soluble dans les solvants usuels, même à chaud. Forte halochromie rose dans l'acide sulfurique. Teinte vert foncé au chlorure ferrique à chaud.

2° *Phényl-6 méthyl-2 di-o-toluidide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{29}H_{28}O_3N_2$ (V). Fines aiguilles incolores. F 246°C.

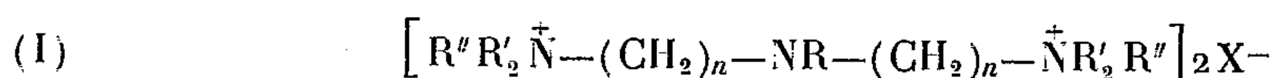
3° *Phényl-6 méthyl-2 di-p-toluidide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{29}H_{28}O_3N_2$ (VI). Lamelles incolores hexagonales. F 250°C.

Leur fonction cétone est mise facilement en évidence grâce à la phénylhydrazine. En particulier, la cyclohexénone (IV) nous a conduit à la pyrazolone correspondante, soit



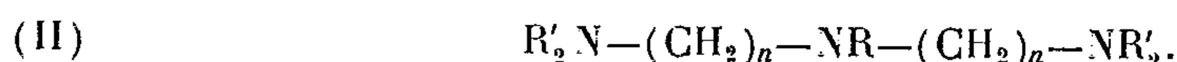
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de sels d'ammoniums quaternaires dérivés de polyamines.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Robert Damiens** et **Jean-Paul Marquiset**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant l'étude des sels d'ammoniums quaternaires dérivés de polyamines aliphatiques, nous nous sommes proposés de préparer des composés de formule générale (I),



$$\text{(I)}\qquad \left[R''R'_2\overset{+}{N}-(CH_2)_n-NR-(CH_2)_n-\overset{+}{N}R'_2R''\right]2X^-$$

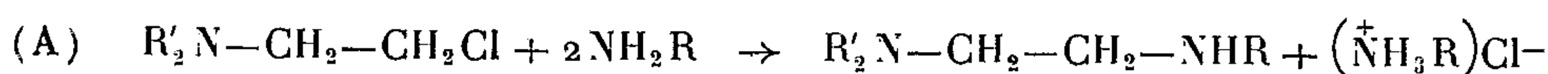
dans lesquels R est un reste acylé ou alcoylé et $n=2$ ou 3. Récemment, A. Marxer et K. Miescher ([1]) ont décrit certaines triamines correspondantes (II),



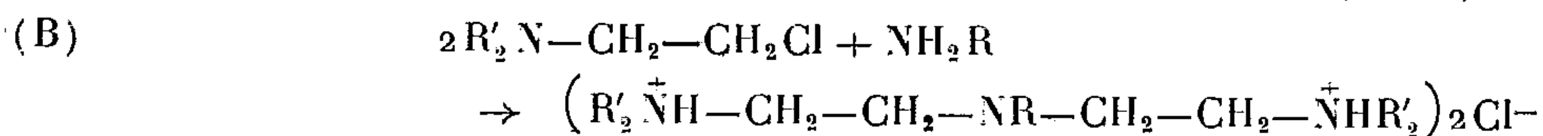
$$\text{(II)}\qquad R'_2N-(CH_2)_n-NR-(CH_2)_n-NR'_2.$$

Nous avons réalisé ces synthèses par des méthodes différentes, de caractère général. A distinguer deux cas, selon la valeur de n.

Cas de $n=2$. — Les dialcoylamino-1 chloro-2 éthanes réagissent aisément, au sein de l'eau et à température peu élevée, avec les amines primaires en formant un mélange de di et de triamine, selon les deux schémas théoriques suivants :



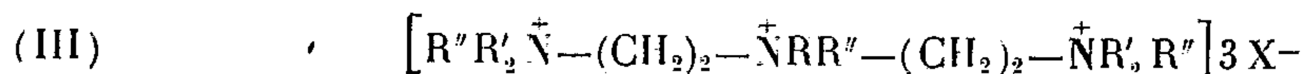
$$\text{(A)}\qquad R'_2N-CH_2-CH_2Cl+2NH_2R \rightarrow R'_2N-CH_2-CH_2-NHR+(\overset{+}{N}H_3R)Cl^-$$



$$\text{(B)}\qquad 2R'_2N-CH_2-CH_2Cl+NH_2R$$
$$\rightarrow (R'_2\overset{+}{N}H-CH_2-CH_2-NR-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}HR'_2)2Cl^-$$

La réaction (A) se produit d'autant plus aisément que la proportion de l'amine primaire utilisée est plus élevée. Le rendement de la réaction (B) est maximum (80-90 %) quand on emploie une demi-mole d'amine primaire par mole d'amine chlorée.

Le traitement des triamines par un halogénure d'alcoyle en milieu acétonique anhydre conduit aux sels deux ou trois fois ammonium quaternaire (I ou III) selon la proportion relative des réactifs et la nature du radical R.



$$\text{(III)}\qquad \left[R''R'_2\overset{+}{N}-(CH_2)_2-\overset{+}{N}RR''-(CH_2)_2-\overset{+}{N}R'_2R''\right]3X^-$$

Les sels d'ammoniums quaternaires obtenus sont des composés en général cristallisés, blancs, mais jaunissant à l'air. Les points de fusion de quelques-uns de ces dérivés sont rapportés ci-dessous

Composés (I) $n=2$, $X=I$:

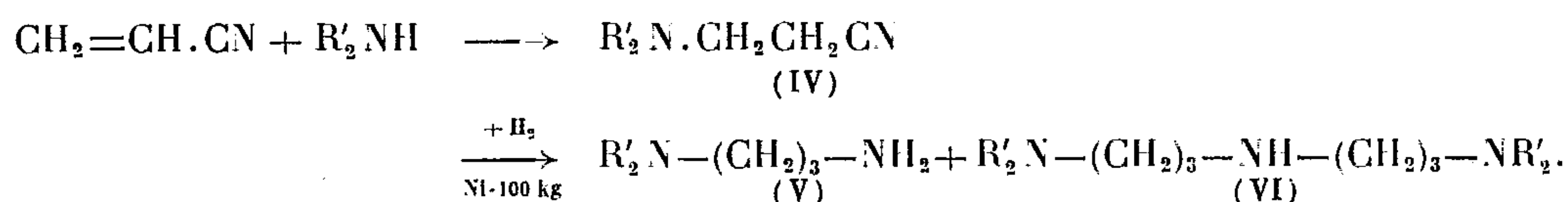
R.	R'.	R''.	F.
CH_3	CH_3	C_2H_5	212-215°
$CH(CH_3)_2$	C_2H_5	CH_3	181-182°

([1]) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 924.

Composés (III), X = I :

R.	R'.	R''.	F.
C_2H_5	C_2H_5	CH_3	201-203°
CH_3	C_2H_5	CH_3	190-191°

Cas de $n = 3$. — Le nitrile acrylique se combine aux amines secondaires [2] en formant quantitativement un aminonitrile (IV) dont l'hydrogénation par le nickel de Raney sous 70-100 kg de pression donne un mélange de diamine primaire-tertiaire (V) (65 %) et de triamine secondaire-bitertiaire (VI) (35 %) :

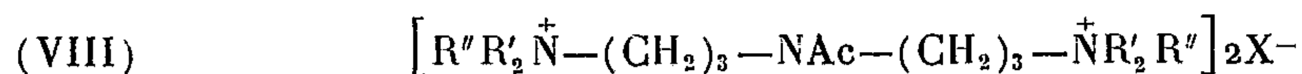


$$CH_2{=}CH.CN + R'_2NH \longrightarrow \underset{(IV)}{R'_2N.CH_2CH_2CN}$$

$$\xrightarrow[\text{Ni-100 kg}]{+H_2} \underset{(V)}{R'_2N-(CH_2)_3-NH_2} + \underset{(VI)}{R'_2N-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NR'_2}.$$

Le rendement en diamine (V) est nettement amélioré (85-90 %) si la réduction est effectuée en milieu saturé de gaz ammoniac.

L'amidification de la fonction amine secondaire de (VI) par les chlorures d'acide en milieu benzénique et en présence de pyridine conduit aux diamino-amides (VII), composés huileux, solubles dans l'eau et non distillables sans décomposition. L'addition à (VII) d'un halogénure d'alcoyle en solution acétonique anhydre donne des sels d'ammoniums quaternaires (VIII), solides très hygroscopiques, qui sont purifiés par lavage à l'éther anhydre et séchage sous vide sur P_2O_5.



$$\text{(VIII)} \qquad \left[R''R'_2\overset{+}{N}-(CH_2)_3-NAc-(CH_2)_3-\overset{+}{N}R'_2R''\right]2X^-$$

L'alcoylation de (VI) par les procédés usuels conduit aux triamines tri-tertiaires (II, $n = 3$) dont les sels deux fois ammonium quaternaire (I, $n = 3$) sont des solides blancs, amorphes, hygroscopiques, et se colorant en jaune sous l'action de la lumière.

A titre d'exemple, sont rapportées ci-dessous des constantes physiques de quelques-uns des composés obtenus au cours de cette étude.

Triamines (VI) :

R'............	CH_3	C_2H_5	Morpholinyle
É............	145-150°/20	265-268°	185°/5

Sels d'ammoniums quaternaires (VIII), X = I :

R.'	Ac.	R''.	F.
C_2H_5	$CO.C_6H_5$	CH_3	200-205° (déc.)
Morpholinyle	$CO.C_6H_5$	CH_3	205-207° (déc.)
Morpholinyle	$CO.CH_3$	CH_3	130-140° (déc.)

(2) WHITMORE, MOSHER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 725; TERENT'EV et KOST, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 17, 1947, p. 1632.

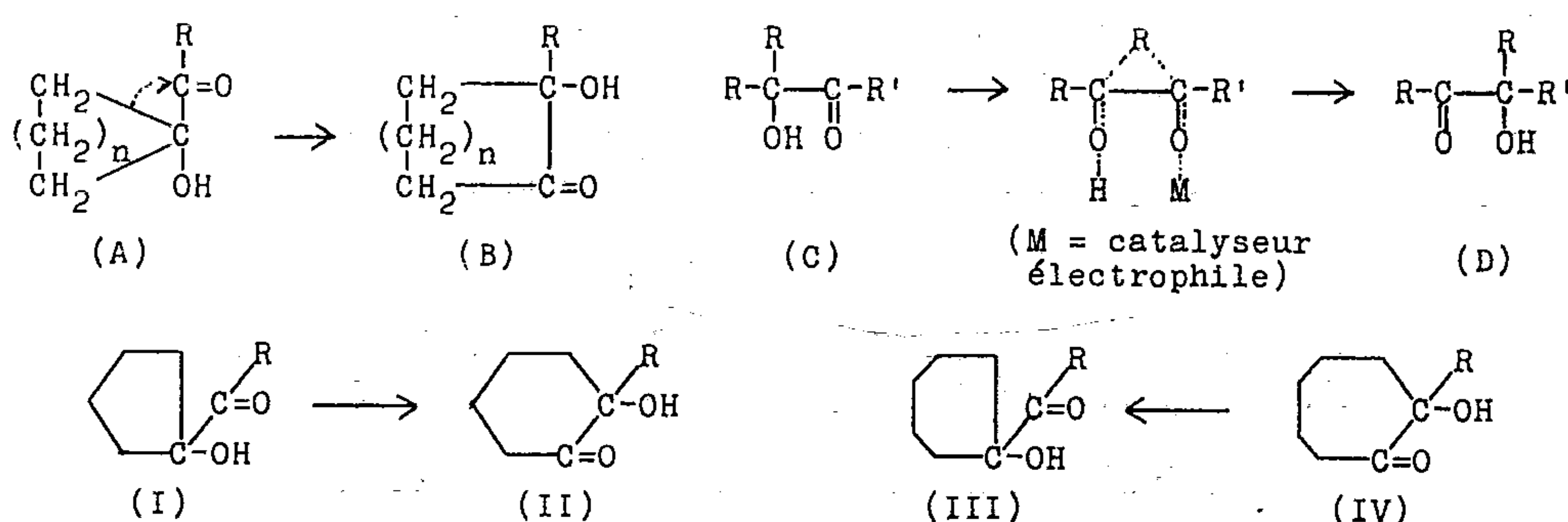
Sels d'ammoniums quaternaires (I) $n = 3$, $X = I$:

R.	R'	R''.	F.
CH_3	C_2H_5	CH_3	195-200° (déc.)
CH_3	C_2H_5	C_2H_5	225-230° (déc.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension et diminution de cycles carbonés par isomérisation de cétols cyclaniques.* Note de Mme **Irène Elphimoff-Felkin** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les (hydroxy-1 cyclopentyl) méthyl et phényl cétones chauffées en présence d'hydroxyde de plomb donnent lieu à une extension de cycle, tandis que les cétols cyclohexaniques correspondants restent inchangés. Par contre, la phényl-1 hydroxy-1 cycloheptanone subit dans les mêmes conditions une diminution de cycle avec formation de l' (hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone.

La méthode de préparation des cétols juxtanucléaires du type (A) récemment élaborée par l'une de nous ([1]) a permis de faire progresser l'étude de ces composés, étude entreprise dès 1950 ([2]) et dont le but principal est l'examen de la relation entre la structure de ces cétols et leur aptitude à s'isomériser. On sait en effet depuis les travaux de Faworski et de son école ([3]) que les cétols possèdent la propriété de s'isomériser en donnant parfois lieu et notamment dans le cas des cétols à fonction alcool tertiaire, à une transposition intramoléculaire. Cette transposition qui s'effectue habituellement sous l'effet de catalyseurs électrophiles tels que les acides vrais ou les acides généralisés de Lewis est conditionnée par la stabilité relative des deux cétols isomères et conduit généralement à l'isomère le plus stable ([4]). Elle peut être représentée par le schéma (C → D).



([1]) I. Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 387.

([2]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. C. 44.

([3]) Faworski, *Bull. Soc. Chim.*, 39, 1926, p. 216; Khaletzki, *J. Chim. Gen. U.R.R.S.*, 8, 1938, p. 225.

([4]) Dans le cas où la stabilité relative des deux cétols est équivalente cette réaction peut se transformer en équilibre et aboutir ainsi à un mélange de deux cétols (C) et (D).

Or, dans le cas des cétols juxtanucléaires (A) une telle transposition doit obligatoirement conduire à une extension de cycle carboné avec formation de cétols intranucléaires (B). Ce type d'extension de cycle, bien qu'il ait été réalisé à maintes reprises dans la série du phénathrène-cyclopentane ([5]) n'a pas encore été observé, à notre connaissance dans la série des cétols cyclaniques simples. L'étude de cétols cyclopentaniques (I, R=CH_3 et C_6H_5) d'une part et de cétols cyclohexaniques (III, R = CH_3 et C_6H_5) d'autre part a montré que les premiers se transposent en présence d'hydroxyde de plomb à chaud en cétols (II) donnant lieu ainsi à une extension de cycle carboné, alors que les seconds dans les mêmes conditions ne conduisent pas aux cétols (IV), mais restent inchangés. Devant ces faits nous étions amenées à admettre que les cétols (III) étaient plus stables que les cétols cycloheptaniques (IV) et que ces derniers devraient présenter par conséquent une tendance à se transformer en cétols (III). L'expérience a confirmé notre prévision. En effet, l'hydroxy-1 phényl-1 cycloheptanone (IV, R=C_6H_5) chauffée en présence d'hydroxyde de plomb s'isomérise avec diminution de cycle en (hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone (III, R=C_6H_5).

Ces résultats préliminaires d'une étude générale des cétols cyclaniques permettent d'ores et déjà d'affirmer qu'il est possible de réaliser par la transposition cétolique soit des extensions soit des diminutions de cycles carbonés et qu'à ce point de vue la transposition cétolique se rapproche des autres transpositions anionotropiques, c'est-à-dire de celles qui comportent un transfert d'électrons d'un carbone au carbone adjacent par l'intermédiaire du radical migrateur.

Partie expérimentale. — Les composés (I) et (III) sont obtenus par la méthode élaborée par l'une de nous ([1]); les composés (II, R = CH_3) et (IV, R = C_6H_5) sont préparés par action de RMgX sur les α-cycloalcanediones correspondantes. L'isomération des cétols est effectuée d'après la technique bien connue ([6]) qui consiste à traiter une solution aqueuse ou hydro-alcoolique de cétol et de $Pb(NO_3)_2$ ([7]) par un excès de KOH et à chauffer le mélange au bain-marie (1 à 2 h). Dans ces conditions l'(hydroxy-1 cyclopentyl) méthyl cétone (I, R = CH_3) ($É_{18}$ 85°, S. C. F. 180°) est facilement transformée en méthyl-1 hydroxy-1 cyclohexanone (II, R = CH_3) identique au composé de synthèse ([8]); l'(hydroxy-1 cyclopentyl) phényl cétone (I, R = C_6H_5) [$É_5$ 125°-130°, S.C. (semicarbazone) F. 201°] en phényl-1 hydroxy-1 cyclohexanone (II, R = C_6H_5) ($É_5$ = 127-130°) (S.C.F. 202°) laquelle après

---

([5]) Ruzicka, Gatzi et Reichstein, *Helv. Chim. Acta.*, 22, 1939, p. 626.

([6]) Venus-Danilova, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 67, 1934, p. 35.

([7]) Kirrmann et Krattiger ont montré que l'hydroxyde de plomb ainsi formé répond à la formule $Pb(NO_3)_2$, 5 PbO, 3 H_2O. *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 225.

([8]) Godchot et Cauquil, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 1100.

déshydratation et réduction a donné l'α-phényl cyclohexanone; l'hydroxy-1 phényl-1 cycloheptanone (IV, $R = C_6H_5$) (E_3 140°, S.C.F. 209°), dont la structure a été démontrée par transformation en α-phénylcycloheptanone a donné l'(hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone (III, $R = C_6H_5$) (9).

GÉOLOGIE. — *Faune à affinités italiennes et marocaines dans le Lias moyen Portugais.* Note (*) de M. **René Mouterde**, transmise par M. Gaston Delépine.

Choffat (1) cite dans ses « couches de passage » du Charmouthien au Toarcien un certain nombre d'Ammonites nouvelles. L'examen de ces échantillons dans les collections du Service géologique du Portugal et l'étude des affleurements, sous la conduite de G. Zbyszewski, C. Teixeira et F. Moitinho d'Almeda, m'a montré que ces couches de passage renfermaient une faune du Domérien supérieur, maintenant bien connue en Sicile par les travaux de Gemmellaro et surtout par ceux de Fucini (2).

A Quiaios, au Nord du Rio Mondego, à 6,50 m au-dessus du dernier niveau à nombreux *Paltopleuroceras* du groupe de *P. spinatum*, un banc de calcaire marneux m'a donné : *Canavaria* ? sp., *Emaciaticeras emaciatum* Cat. et de nombreux *Emaciaticeras* aff. *emaciatum* Cat. à côtes plus espacées et plus atténuées au bord externe. On peut récolter, environ 8 m plus haut, la faune caractéristique du Toarcien inférieur : *Dactylioceras helianthoides* Yokoyama, *D. semicelatum* Simp., D. aff. *semicelatum* Simp. (ombilic plus ouvert), avec de petits Brachiopodes : *Rhynchonella pygmæa* Morr., *Koninckella liasiana* Desl., *Kingena deslongchampsi* Dav.

A 16 km à l'Est à Montemor-o-Velho, j'ai retrouvé dans la même situation stratigraphique : *Emaciaticeras* cf. *consanguineum* Fucini.

Les collections de Choffat renferment une abondante faune de ces couches de passage venant de Ribeiro près de Porto de Moz : *Tauromenia elisa* Fuc. (sous le nom de *Am.* sp. nov. aff. *valdani*), *T.* cf. *nerina* Fuc. (côtes plus fines et plus serrées), *Emaciaticeras* pl. sp.; *Canavaria* ? sp.

La région de Coimbra montre aussi les mêmes formes; Choffat avait récolté à 18 km au Nord de cette ville, près de Mealhada, plusieurs *Emacia-*

---

(9) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 551.

(*) Séance du 11 mai 1953.

(1) *Le Lias et le Dogger au Nord du Tage. Étude stratigraphique et paléontologique des terrains jurassiques du Portugal.* 1re livraison. *Mém. Section des Travaux géol. du Portugal*, Lisbonne, 1880, p. 19-20.

(2) *Fossili domeriani dei dintori di Taormina* (parte IV et V). *Paleontographia italica*, 31, 1931 et 35, 1935.

ticeras et à 18 km au Sud, près de Zambujal, *Tauromenia* cf. *elisa* Fuc., *T.* aff. *elisa* Fuc., *Tauromenia* sp. nov. J'ai recueilli à 3 km au Sud-Ouest de Coimbra, près de Ribeiro da Povoa : *Emaciaticeras zancleanum* ? Fuc., *E. obliquecostatum* ? Fuc., etc. dans 1 m de calcaire marneux situé à 7 ou 8 m au-dessus des couches à très nombreux *Paltopleuroceras* et surmonté immédiatement par des calcaires marneux à *Dactylioceras semicelatum* Simp., *D. helianthoides* Yok.; puis par des marnes graveleuses (1,25 m) à petits Brachiopodes et *Dactylioceras* sp. et des calcaires marneux (25 à 50 cm) à nombreux *Dactylioceras*.

Cependant, la coupe la plus intéressante est celle de Péniche. Les couches de passage (couche 15 de Choffat) n'y ont guère que 1 m d'épaisseur environ, mais j'ai pu y distinguer trois bancs de calcaire marneux compact, séparés par des marnes. Le banc inférieur (15 *a*) contient des formes non épineuses à l'âge adulte : *Emaciaticeras lottii* Gemm., *Emaciaticeras* pl. sp. Au contraire, le banc moyen (15 *c*) est beaucoup plus riche : *Tauromenia nerina* Fuc., *T.* cf. *elisa* Fuc., *T.* aff. *elisa* Fuc., *Tauromenia* sp. nov. à côtes très fines presque toujours divisées, *Tauromenia* sp. nov. à côtes très vite atténuées au bord externe. *Hildaites* cf. *kisslingi* Hug. sp., *H. rapisardii* Fuc. sp., *Hildaites* sp. nov., *Pseudolioceras* (?) aff. *ballinense* Haas, *Paltopleuroceras* aff. *buckmanii* Mox. (petite taille).

Le banc supérieur (15 *e*) contient une faune assez différente : *Tauromenia* ? sp., *Canavaria* ? sp., *Ovaticeras* sp. cf. *ovatum* Y. et B., *Harpoceras madagascariense* Thévenin, à côtes fines, *Harpoceras* sp. à très grosses côtes, *Dactylioceras* aff. *crassulosum* Simp. abondant, *D.* cf. *attenuatum* Simp., *D.* cf. *mirabile* Fuc.

Les deux premiers bancs, 15*a* et 15*c* sont encore domériens, le dernier 15*e* appartient probablement déjà au Toarcien inférieur (zone à *D. tenuicostatum*). Sous ces couches de passage, la couche 14 de Choffat se termine par des calcaires marneux à *Paltopleuroceras* cf. *elaboratum* Simp., *P. birdi* ? Simp., *Paltopleuroceras* pl. sp. Au-dessus, au contraire, viennent quelques décimètres de marnes avec faune de petits Brachiopodes (couche 16 à *Leptæna* de Choffat) avec *Dactylioceras helianthoides* Yokoyama, *D. attenuatum* Simp., *Dactylioceras* sp., *Cœloceras* pl. sp. Puis une alternance de marnes et calcaires marneux à *Dactylioceras semicelatum* Simp., *D.* aff. *semicelatum* Simp., *Cœloceras* sp.

Ainsi on retrouve au Portugal, au sommet du Domérien, ces faunes successives d'*Emaciaticeras* et de *Tauromenia*, bien connues en Sicile [2]. Des *Emaciaticeras* ont été signalés aussi dans l'Apennin central par Fucini, dans le Tyrol (Ballino) par O. Haas, dans la province de Brescia par Bettoni. D'uniques exemplaires de *Tauromenia* ont été mentionnés en Bakonie par Vadasz et en Normandie dans le « Banc-de-Roc » à *P. spinatum* par Mazetier

et Dubar (³). Mais ces deux genres sont très nombreux dans le Haut et le Moyen-Atlas marocain où Dubar a montré leur succession (⁴).

Au Portugal, *Emaciaticeras* et *Tauromenia*, associés aussi à des *Canavaria*, se succèdent dans le même ordre qu'au Maroc, mais à leur niveau les *Paltopleuroceras* sont devenus très rares, contrairement à ce qui se passe dans le Moyen-Atlas marocain.

Il semble logique de faire commencer partout le Toarcien au-dessus d'eux avec l'apparition des nombreux *Dactylioceras* du groupe de *D. helianthoides*, *D. miserabile*, *D. semicelatum*.

GÉOLOGIE. — *Relations entre la morphologie et la structure du seuil du Poitou.* Note de MM. **Gilbert Mathieu** et **Roger Facon**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les principaux horsts du Poitou sont au point de croisement des anticlinaux sud-armoricains et d'ondulations transverses Est-Ouest. Ces dernières donnent de remarquables alignements à travers le Poitou. Déformations d'âge post-jurassique et anté-cénomanien, elles sont quelquefois accompagnées de silicification et minéralisation du Lias. L'ensemble des deux systèmes tectoniques a rejoué à la fin du Tertiaire.

Les dislocations du Poitou, qui sont continues depuis la Gâtine jusqu'au Limousin, nous mettent en face du fait suivant : les rejets importants se localisent en des horsts limités, tandis que des zones de broyage sans grand effet tectonique unissent les régions où les accidents sont caractérisés.

Les horsts qui remontent le primaire de près de 100 m forment les plus hauts reliefs de la région (190-180 m), dominant les plateaux à 140 m d'altitude. Partant du fait qu'un relevé systématique des pendages sur carte au 40 000ᵉ autour de la granulite de Ligugé montre des ondulations Est-Ouest faibles, mais régulières, dans le Jurassique (¹), nous avons cherché si les domes principaux du Poitou ne seraient pas des points de culmination où les ondulations Est-Ouest du Secondaire sont recoupées par les anticlinaux sud-armoricains ou tout au moins par les lignes de fracture Cornouailles-Vendée-Gâtine.

La liste des dislocations du Poitou depuis l'anticlinal de Chatellerault jusqu'à l'axe de Montalembert est classique. Par contre, les alignements généraux transverses suivants méritent d'être relevés :

(³) *Bull. Soc. linn. Normandie*, 7ᵉ série, 9, 1926, p. 30, Caen, 1927.

(⁴) *Carte géologique provisoire du Haut-Atlas de Midelt. Notice. Notes et Mémoires Serv. géol. Maroc*, nº 59, p. 16, 1943; *Succession des faunes d'Ammonites de types italiens au Lias moyen et inférieur dans le Haut-Atlas marocain. Congrès géol. intern.*, Alger, 1952, section XIII (sous-presse). G. Dubar a dirigé et contrôlé la détermination des fossiles cités dans cette Note.

(¹) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1897.

1° A l'ouest du horst de Ligugé, limité par des failles Est-Ouest, se trouvent dans la Gâtine de Parthenay la zone de culmination du Terrier du Fouilloux (granulite à 272 m), puis, au delà, l'inflexion Est-Ouest du Bassin houiller du Vouvant.

2° La cuvette synclinale de Vivonne (zone de confluence de rivières) et l'alignement des cuvettes de Saint-Maixent et de Sainte-Maxire qui la prolonge, forment une traînée synclinale caractéristique.

3° Le horst de Champagné-Saint-Hilaire, avec certains éléments faillés Est-Ouest, présente des analogies curieuses avec le horst de Fressines-Chavagné dans le plateau niortais qui se continue par l'anticlinal de Siecq, où l'on voit ressortir le Briovérien dans le fond de la Sèvre Niortaise. Sur cet alignement on trouve, en Vendée, l'anticlinal faillé du Lias de la Pointe du Payré, avec flexure Est-Ouest revue par M. Butel (2), et dans le Massif Central une zone de mylonites. Sur cette ligne remarquable on a des venues de porphyre quartzifère dans les failles, avec silicification du Lias à Chavagné et Champagné.

4° L'anticlinal de Montalembert (Deux-Sèvres) s'aligne à l'Ouest avec l'anticlinal de Bourgneuf (passant au Nord de la ville de La Rochelle) de G. Waterlot (3), puis au delà avec le dôme de gneiss et micaschistes du plateau sous-marin de Rochebonne (à 100 km à l'ouest du port de La Rochelle). Cet alignement nous conduit dans le Limousin vers l'anticlinal faillé des granites des Monts de Blond, avec l'accident Est-Ouest signalé par M. Derruau (4).

5° Enfin, un petit horst de Jurassique plissé et faillé, orienté Est-Ouest à Saint-Génou, pointe dans la « boutonnière » de l'anticlinal sud-armoricain qui affecte le Crétacé au Nord de la Brenne (Ouest de Buzançais). Il s'alignerait avec l'anticlinal de Thouars (cote maxima de la discordance du Lias sur Primaire) et l'axe très ancien Gabbro du Pallet-Gabbro de Massais.

On objectera qu'il s'agit d'alignements à grande distance, mais ces horsts du Poitou sont complexes, avec failles en escaliers en coupe transversale et suivant l'ennoyage longitudinal. Ce sont donc de véritables pyramides correspondant précisément à un croisement de plis qui s'ajoutent.

Nous savons que les dislocations sud-armoricaines sont récentes. Elles dénivellent le Crétacé : fossiles cénomaniens silicifiés de Savenay, Pont-Château, dans le sillon de Bretagne; éponge crétacée de Saurais (Deux-Sèvres) (5) remaniée au pied de la faille de Vasles dans du Mio-Pliocène;

(2) *Bull. Carte Géol. Fr.*, **49**, n° **232**, 1951, p. 106.

(3) *Bull. Carte Géol. Fr.*, **48**, n° **231**, 1950, p. 91 à 97 et *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 278.

(4) *Public. Fac. Lettres Univ. Clermont*, **6**, 1952, p. 43.

(5) E. Patte, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° **4**, 1953, p. 57.

enfin la fosse de Chantonnay affecte les faluns de Montaigu-Vendée [6].

Pour la tectonique Est-Ouest de l'Aunis, G. Waterlot (*op. cit.*) parle de « mouvements andins », tandis qu'au Nord de la Brenne [7] il existe une tectonique anté-cénomanienne analogue aux plissements post-jurassiques du Boulonnais décrits par P. Pruvost [8]. De plus de toute évidence les cuestas du Crétacé de Mirebeau-de-Poitou sont redressées et donnent des pentes en glacis, comme la cuesta crétacée au Nord de la Brenne à Palluau-sur-Indre.

La jeunesse de l'escarpement de faille dans les anticlinaux allongés Est-Ouest, comme à Chavagné, à Champagné-Saint-Hilaire, exige un relèvement encore plus récent. L'un de nous (R. F.) a pu exécuter une carte en courbes de niveau de la surface de l'argile à Châtaigners notée ApI par Welsch (surface oligo-miocène). La plupart des failles du Poitou la dénivelle de 20 m, comme le champ de fracture niortais et les failles sud-armoricaines (Exemple : faille de Chambrille, Lezay, Montalembert) [9].

Ces mouvements poursuivis jusqu'à une époque presque contemporaine, sont imputables à des rejeux posthumes et non à une tectonique purement de couverture. La puissance de la sédimentation a, en effet, toujours souligné la tectonique ancienne au cours du Jurassique [10].

Il n'y a pas lieu de s'étendre beaucoup sur la persistance dans le temps des mouvements sud-armoricains, car ils sont actuellement indiqués par l'allongement des îles de l'Atlantique. Pour la direction si constante à la transversale du Seuil (c'est-à-dire 5° Nord avec la ligne Est-Ouest) toute la structure du Briovérien des côtes du Bas-Poitou montre qu'elle existait déjà au Primaire.

Comparables aux directions du Léon du Massif armoricain, ces accidents Est-Ouest du Seuil du Poitou apparaissent comme des déformations anciennes rajeunies par une phase post-jurassique, puis par un ultime jeu post-miocène.

OCÉANOGRAPHIE. — *La sédimentation en Loire maritime en période d'étiage.* Note de MM. **Léopold Berthois** et **Maurice Barbier**, présentée par M. Donatien Cot.

En période d'étiage, la turbidité est maximum en jusant, elle suit les fluctuations des vitesses des courants au fond, la sédimentation est rapide lorsqu'elles décroissent. Les sédiments ne franchissent pas l'estuaire et l'apport de la mer est extrêmement réduit.

---

(6) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 728.
(7) J. Gras, *Bull. Ass. Géog. Français*, 225, 1952, p. 68.
(8) *Bull. Carte Géol. Fr.*, 28, n° 156, 1923, p. 167-238.
(9) R. Facon, *Bull. groupe poitevin études géographiques*, 3, n°s 3-4, 1950, p. 21.
(10) E. Patte, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1953, p. 40.

Cette étude de la sédimentation en Loire comprise dans le cadre des recherches poursuivies par le Service maritime des Ponts et Chaussées a été effectuée en période d'étiage (juillet-août 1952) dans les conditions suivantes :

Cote moyenne à Montjean : 0,35 m; débit fluvial : 160 m³:s; coefficients de marées : 75 à 85; vents d'Ouest : force 2 (échelle Beaufort). Mer calme.

Huit postes d'observations étaient échelonnés de Bellevue (15 km en amont de Nantes) jusqu'à la mer. Au Pellerin et dans tous les postes situés à l'aval de ce lieu, les observations ont été faites simultanément dans deux embarcations, l'une ancrée dans le chenal navigable, l'autre hors du chenal.

Plus de 3 000 mesures de vitesses de courant, températures, salinité et pH ont été effectuées ainsi que plus de 2 000 mesures de turbidité des eaux.

La zone à forte turbidité [bouchon vaseux de L. Glangeaud (1), 1938] s'étend vers l'amont, un peu au delà du Pellerin. Le maximum de turbidité est situé vers la Maréchale, l'extrémité aval de cette zone se situe à 3 km en amont de Saint-Nazaire.

En aval de Nantes, existent, en général, deux maxima de turbidité. Le plus important se produit pendant le jusant, l'autre plus faible, pendant le flot.

La marée saline atteint le Pellerin avec un maximum de salinité de 0,1 g pour 1000 cm³, au fond, pendant le flot. En aval de cette localité, les maxima de turbidité se produisent en eau douce ou très peu salée, fin de jusant et début de flot.

Il existe une corrélation très nette entre la turbidité et les vitesses de courant près du fond [action dynamique signalée par Cl. Francis-Bœuf (2) (1938), J. Bourcart (3) (1942), B. Rajčevič (4) (1938)]. Des courants $>$ 0,50 m/s provoquent une remise en suspension des sédiments fins fraîchement déposés ou en cours de dépôt dans le lit du fleuve.

A tous les postes d'observation, les courbes d'« isoturbidité » présentent des chutes brusques lorsque les courants près du fond diminuent d'intensité (voir *fig.*). Il se produit alors une sédimentation importante.

Dans l'estuaire proprement dit : Passe des Charpentiers et Chenal de la Truie, les courants près du fond atteignent seulement 0,20 m/s en jusant et 0,40 m/s en flot. Ces vitesses sont inférieures à celles qui provoquent les remises en suspension importantes observées aux postes amont. Les

---

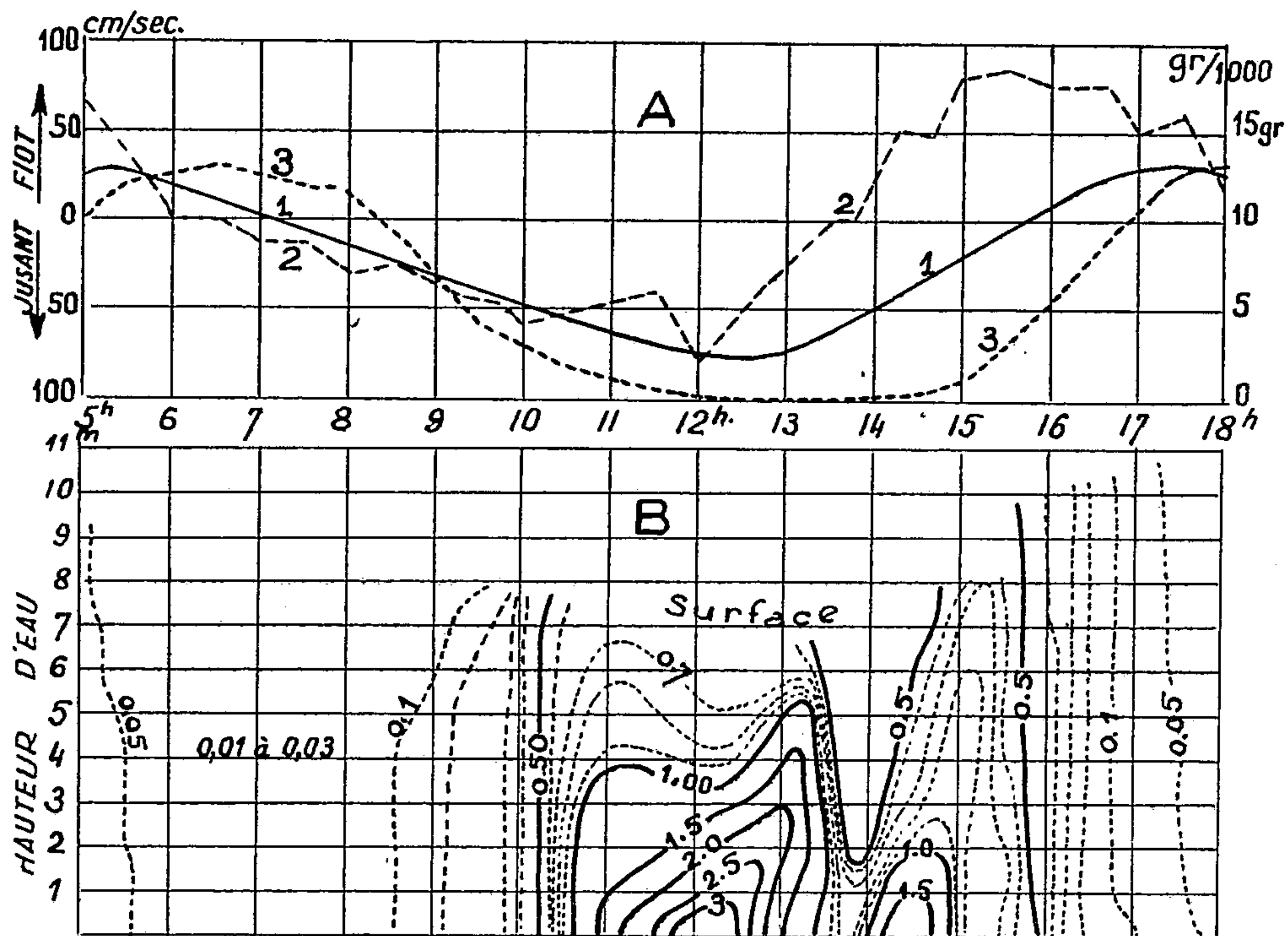
(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 8, fasc. 7-8, 1938.

(2) *Comptes rendus*, 208, 1938, p. 916; *Ann. Inst. Océanogr.*, 1946.

(3) J. Bourcart et Cl. Francis-Bœuf, *La vase*, n° 927, Hermann, Paris, 1942.

(4) *Comptes rendus*, 208, 1938, p. 760

teneurs en suspension y sont très faibles (0,001 à 0,002 g pour 1000 cm³). La turbidité a toujours la même valeur de la surface au fond. On peut



Observations à Paimbœuf le 23 août 1952. — *Abscisses :* temps en heures T. U.

A : 1, courbe marégraphique (5 mm pour 1 m de hauteur); 2, courbe des vitesses au fond (échelle de gauche); 3, courbe de salinité (NaCl dans 1000 cm³; échelle de droite). — B : courbes d'isoturbidité en grammes de sédiment sec dans 1000 cm³ d'eau, résultant de 310 mesures. En *ordonnées ;* hauteurs d'eau.

en déduire : 1° que les sédiments en suspension ne franchissent pas l'estuaire; 2° que l'apport de sédiments en suspension par les eaux marines est extrêmement réduit.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température sur la période de nutation des tiges volubiles de Cuscute.* Note de M. **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

La mesure de la période du mouvement révolutif de *Cuscuta odorata* Ruiz et Pav. à diverses températures a permis de mettre en évidence un Q_{10} voisin de 2 entre 10 et 25°C.

Il est bien connu que les mouvements de nutation des tiges volubiles varient avec la température. On n'a pourtant encore donné aucune mesure précise de ce phénomène, aucune mesure véritable de la vitesse de nutation

n'ayant été faite avant que A. Tronchet ait remis la question à l'ordre du jour. La méthode des projections orthogonales telle qu'elle a été préconisée par cet auteur permet de déterminer la vitesse moyenne du sommet au cours d'un intervalle de temps donné, 5 mn par exemple : on pourrait songer à déterminer la vitesse de nutation d'une tige qui serait soumise à des températures diverses, mais, d'un intervalle de 5 mn au suivant, la vitesse se révèle déjà très capricieuse lorsque la température est constante : à température variable les résultats seraient difficiles à interpréter.

Aussi ne nous sommes-nous pas occupé des variations de la vitesse dans de courts intervalles de temps, et n'avons-nous étudié que la *période* du mouvement révolutif. Nous avions observé en effet, dans une étude antérieure, que des tiges volubiles vigoureuses, même détachées de la plante, pouvaient, au cours d'une dizaine de révolutions successives, être animées d'une vitesse variant du simple au double ou au triple pendant certaines phases du mouvement, et avoir cependant une période constante à 5 ou 10 mn près.

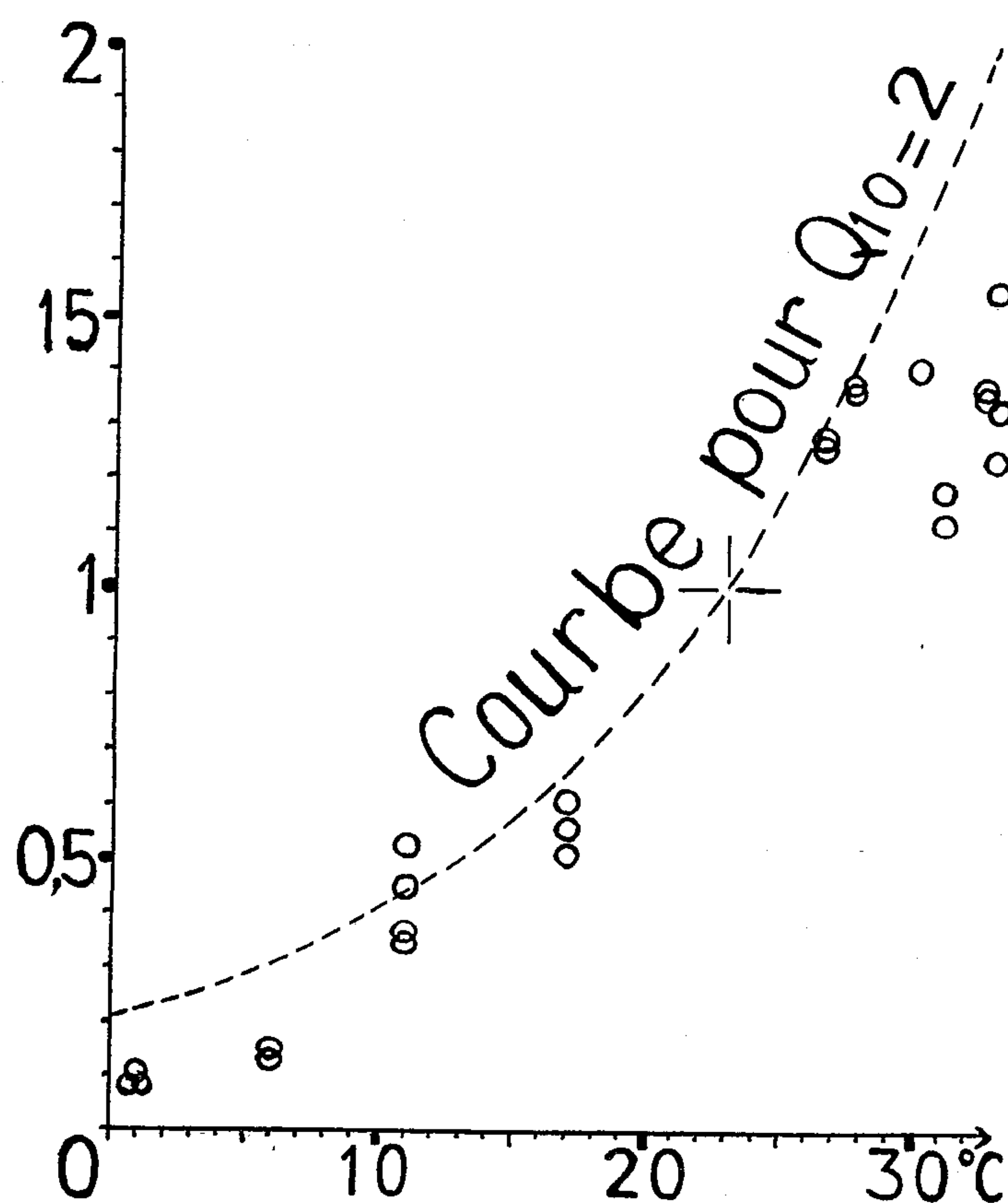
Nous avons étudié des tiges de *Cuscuta odorata* Ruiz et Pav. selon la méthode habituelle, dans une atmosphère maintenue à 23 ± 1° C. Après un délai d'une heure qui nous a paru suffisant pour que les effets des changements de position dus à la mise en train de l'expérience soient éliminés, nous les avons observées pendant deux révolutions pour déterminer leur période. Nous n'avons retenu que les échantillons à révolution relativement rapide (période comprise entre 85 et 110 mn), de façon à opérer sur un matériel homogène, nous les avons transportés dans une glacière ou dans une étuve dont la température était réglable à 1° C près et nous avons de nouveau mesuré leur période. Nous avons enfin calculé pour chaque tige le rapport de sa période à 23° à sa période à la température étudiée; ainsi sont pratiquement éliminées les variations individuelles (la période à une température donnée n'est pas identique pour toutes les tiges) et nous obtenons le nombre par lequel, dans chaque cas, le changement de température a fait multiplier la fréquence du phénomène.

Voici *quelques* exemples :

Période à 23°C (mn).	Température étudiée (°C).	Nouvelle période (mn).	Rapport des périodes.	Période à 23°C (mn).	Température étudiée (°C).	Nouvelle période (mn).	Rapport des périodes.
80......	6	560	0,14	110......	27,5	80	1,37
90......	6	660	0,14	85.......	30	60	1,41
90......	11	200	0,45	115......	32,5	85	1,35
95......	17	170	0,56	110......	32,5	80	1,37
90......	26,5	70	1,28	100......	33	65	1,55
90......	27,5	65	1,38	87.......	33	70	1,24

Le « rapport » calculé est donné avec une erreur relative de l'ordre du quinzième de sa valeur.

La figure représente les diverses valeurs du rapport que nous avons obtenues pour les températures étudiées; la courbe en tirets représenterait les variations du rapport si le coefficient thermique était de 2; on voit



Tige de *Cuscuta odorata*. — Variations de la fréquence du mouvement révolutif en fonction de la température, par rapport à la fréquence à 23° considérée comme unité. La courbe en tirets représenterait ces variations pour $Q_{10} = 2$; un point situé en dessous de cette courbe se rapporte à un Q_{10} supérieur à 2 lorsque la température est inférieure à 23°; inférieur à 2 au-dessus de 23° (en déduisant, approximativement, le coefficient thermique de la variation de période dans l'intervalle compris entre 23° et la température étudiée).

que ce coefficient est nettement supérieur à 2 pour les températures inférieures à 10°, qu'il se rapproche sensiblement de 2 entre 10 et 27,5°, et qu'il diminue fortement entre 27,5° et 33°; à des températures supérieures à 34° se produit un ralentissement assez brusque du mouvement, difficile à mesurer parce que la période n'est plus constante, le mouvement s'affaiblissant progressivement.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'apex de* Triticum vulgare; *modalités de reprise des mitoses lors de la germination et du fonctionnement végétatif.* Note de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Raoul Combes.

A la germination, l'activité mitotique reprend d'abord à la base des pièces externes de la gemmule et gagne peu à peu la base puis les flancs de l'apex. Cette propagation acropète révèle que le point végétatif de Blé et ceux des Dicotylédones fonctionnent de manière analogue.

Nos recherches sur l'apex des Dicotylédones (1) nous ont incité à étudier comparativement un exemple de Monocotylédone. Avant la germination, le point végétatif du Blé est déjà constitué d'un petit dôme allongé de 85 sur 70 μ (*fig.* 2) entouré de trois ou quatre ébauches foliaires très embrassantes, emboîtées, et du coléoptile. Peu après la germination, un primordium et un initium foliaires apparaissent à l'intérieur des ébauches ci-dessus.

Nous avons suivi l'apparition des mitoses et leur extension lors de la reprise de la vie active. Les reports des mitoses de nombreuses préparations nous ont montré que les premières apparaissent à la base des productions les plus externes : coléoptile d'abord, puis ébauches foliaires les plus anciennes. L'activité mitotique gagne ensuite les régions apicales de ces organes et, d'autre part, atteint la base des plus jeunes ébauches (*fig.* 2), puis *la base du dôme apical.* De là, elle s'élève *progressivement* dans l'apex (*fig.* 3), notamment dans les cellules externes, et l'initiation foliaire reprend. Ainsi que l'ont vu Rösler et Sharman (2), celle-ci est essentiellement « *épidermique* » (*fig.* 1, if_1). L'activité mitotique dessine alors très nettement un *anneau initial* (*ai*) comparable à celui que nous avons décrit chez les Dicotylédones, à ceci près qu'il ne paraît dériver que de l'assise externe.

Au-dessus du dernier initium foliaire, l'assise superficielle (« épiderme ») montre une activité accrue, mais *seulement anticline* (*fig.* 1, *m. rég.*). Elle produit les « mitoses de flanc » qui entretiennent et régénèrent l'anneau initial, entamé fortement à chaque initiation foliaire. Celle-ci est annoncée par deux ou trois mitoses périclines superficielles (if_1) puis la prolifération s'étend de part et d'autre et fait tout le tour de l'anneau initial, réalisant la gaine de la feuille, embrassante, peu après l'édification de la pointe (*fig.* 1, gf_2).

Par les mitoses de flanc, régénératrices de l'anneau initial, le dôme apical s'allonge et récupère périodiquement ses dimensions maxima. Ce processus

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, **13**, 1952, p. 202-300.

(2) *Bot. Gaz.*, **106**, 1945, p. 269-289 (Bibliographie).

superficiel est nécessairement accompagné d'élongation et de mitoses des cellules centrales, qui jouent un rôle comparable au « méristème médullaire » des Dicotylédones (*Ze*). Les mitoses sont surtout fréquentes juste au-dessus du niveau d'insertion du dernier primordium.

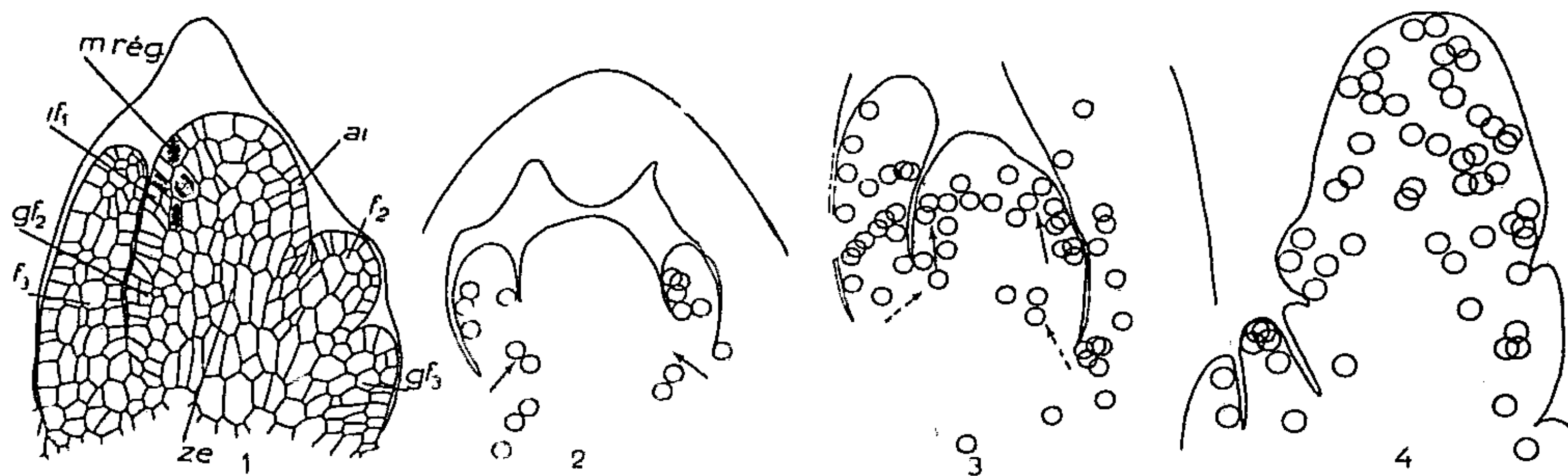


Fig. 1 à 4. — Apex de *Triticum vulgare* (*voir* texte). — *ai*, anneau initial; *m. rég.*, mitoses de régénération de l'anneau; if_1, dernier initium foliaire; f_2, primordium foliaire précédant if_1; gf_2, initiation de la gaine du primordium f_2; f_3 et gf_3, ébauche foliaire précédente et sa gaine.

Il ne reste alors que quelques cellules apicales qui, à ce stade, n'ont pas encore subi d'induction prolifératrice (*fig.* 1 et 3). Elles représentent l'équivalent, *très réduit*, du « méristème floral d'attente » [1]. En effet, tandis que la croissance s'accélère, la zone des mitoses gagne peu à peu vers l'apex. Lorsque le Blé de printemps que nous avons étudié a développé une ou deux feuilles à peine, les mitoses atteignent le sommet du dôme apical, qui cessant alors d'initier des feuilles, acquiert une forme et des dimensions nouvelles (*fig.* 4) : il est devenu le *méristème d'inflorescence* et commence à édifier les axes des épillets.

Jointe à l'observation histologique, l'étude de la reprise et de l'extension de l'activité prolifératrice nous conduit à interpréter le fonctionnement du point végétatif de Blé de manière toute différente de celle adoptée par nos prédécesseurs. Nous constatons, ici encore, la passivité des cellules les plus apicales et l'absence de toute initiation apicale au cours du fonctionnement végétatif. L'impulsion prolifératrice est en sens inverse de ce qu'on admet d'habitude : elle va de la base vers l'apex.

Le fonctionnement de l'apex de cette Monocotylédone ne diffère pas *fondamentalement* de celui des apex de Dicotylédones. Les principales différences nous paraissent être les conséquences de deux particularités : 1° l'initiation de chaque feuille, embrassante, « consomme » une portion considérable de l'apex; 2° le dôme apical n'est fait que d'un petit nombre de cellules, ce qui en simplifie la zonation.

La *tunica* se trouve alors réduite à une seule assise et le *corpus* à quelques cellules. Le méristème médullaire, très étroit aussi à l'apex, acquiert son extension normale plus bas dans la tige.

Nous pensons, au contraire de Sharman et comme Rösler, que les feuilles dérivent à peu près entièrement de l'assise superficielle. Ce fait nous semble également en rapport avec l'étroitesse de l'apex et ne se retrouve pas dans celui, plus massif, d'*Agropyrum*, où Sharman montre la participation de l'assise « sous-épidermique » à l'édification des feuilles.

BOTANIQUE. — *Colorant nouveau et sélectif de la cellulose des tubes criblés jeunes.* Note de Mme SIMONNE RIVIÈRE, présentée par M. Raoul Combes.

Le colorant proposé se fixe intensivement sur l'anneau cellulosique interne de la membrane longitudinale des tubes criblés jeunes. Il permet de distinguer les premiers éléments de phloème dans les cordons procambiaux et caractérise un certain état de polymérisation de la cellulose membranaire.

La recherche des tubes criblés dans les cordons procambiaux est difficile parce que leur différenciation, au début, est très faible; on les localise alors approximativement par leur situation topographique. Mais, relativement vite, une évolution particulière et temporaire de la membrane leur confère la « différenciation nacrée » qui se traduit par un épaississement marqué des parois longitudinales.

Il nous a semblé qu'à ce stade, l'état chimique de la cellulose, en voie de transformation d'ailleurs, était favorable à l'essai de colorants sélectifs mettant en évidence les jeunes éléments de phloème. Nous apportons ici un résultat positif sur ce point précis, nous proposant de généraliser un travail qui porte sur la recherche de colorants destinés à caractériser les diverses celluloses au fur et à mesure de leur formation et de leurs polymérisations successives.

Nous voulions un colorant d'utilisation facile, ayant un bon pouvoir tinctorial à la température ordinaire, utilisable en solution aqueuse; mais, par contre, une fois fixé sur la préparation, insoluble dans l'eau, l'alcool et le toluène. Ainsi, le montage des coupes au Baume de Canada est possible. Nous cherchions en outre une coloration de bonne conservation.

Notre attention avait été attirée par le groupe des colorants azoïques, dérivés de la benzidine. Ces colorants se fixent sans mordançage préalable sur les celluloses à divers degrés de polymérisation. Parmi eux, les composés diazoïques donnent des nuances orangées, rouges ou bleues. Ces teintes sont très précises, jolies, mais utilisées pour des préparations microscopiques fines elles sont trop pâles et ne permettent pas les contrastes; la série des triazoïques conduit à des colorations noires, contrastées et place l'observateur, au point de vue optique, dans des conditions favorables. C'est dans ce groupe que nous avons recherché le colorant sélectif désiré.

Déjà, en 1940, nous avions signalé de bons résultats par l'emploi du brun loutre ([1]), mélange de plusieurs colorants. Nous avons réussi à en

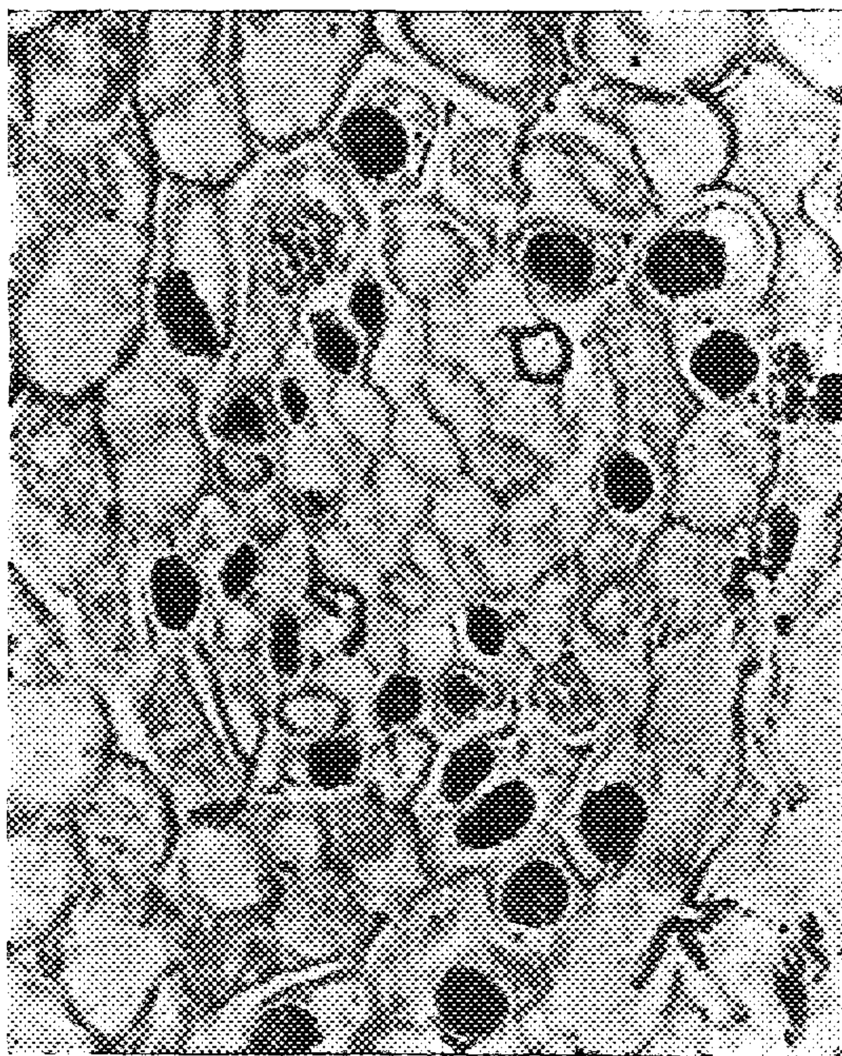


Fig. 1. — Premier tube criblé détecté par le colorant dans un massif embryonnaire chez *Lilium candidum*. [(× 475) *Photo Leriche*].

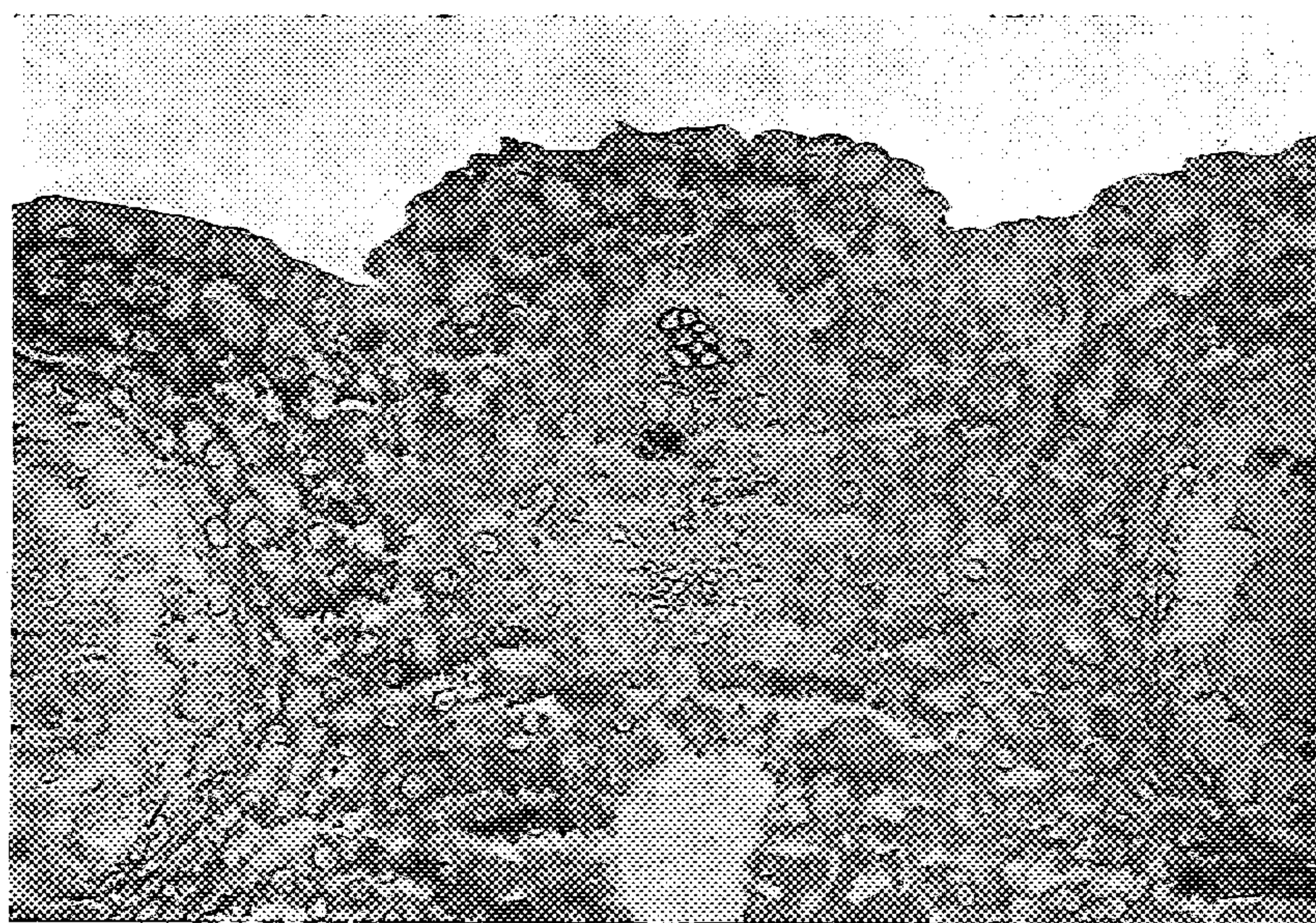


Fig. 2. — Stade de différenciation nacrée dans l'anthère jeune de *Lilium candidum*. [(× 160) *Photo Leriche*].

([1]) A. Dauphiné et S. Rivière, *Rev. Gén. Bot.*, 52, 1940.

préciser le principe actif : c'est un colorant noir obtenu par copulation de la tétrazobenzidine d'une part sur la métaphénylènediamine et d'autre part sur l'acide H, lequel est copulé avec un diazo d'aniline. Ce triazoïque [contenant trois fois le chromophore (—N=N—)] porte le nom commercial de noir Columbia.

Ce noir se fixe intensivement sur *le revêtement interne de la membrane longitudinale du tube criblé jeune*, alors qu'il ne colore que faiblement les membranes des tubes criblés âgés ou les autres membranes cellulaires.

Nous en préconisons l'emploi à froid en solution aqueuse à 1 %. Comme nous l'avons dit, aucun mordançage préalable n'est nécessaire si le milieu est neutre ou légèrement alcalin. Dans le cas de coupes traitées par l'hypochlorite et l'acide acétique, nous recommandons un bain intermédiaire dans une eau ammoniacale à 5 %. Par chauffage à 60°, on obtient une coloration générale plus intense mais on n'augmente pas le contraste.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une Apocynacée sympatholytique, le* Vinca rosea *L.* Note de M. **René Paris** et Mme **Hélène Moyse-Mignon**, présentée par M. René Souèges

A partir des différentes parties du *Vinca rosea* L., et notamment des racines, a été obtenu, à l'état cristallisé, un alcaloïde présentant les réactions des dérivés indoliques et doué au point de vue physiologique de propriétés sympatholytiques.

Le *Vinca rosea* L. est un sous-arbrisseau répandu dans toutes les régions tropicales du globe. C'est de Madagascar que nous avons reçu, par l'intermédiaire de l'Office de la Recherche scientifique d'Outre-Mer, des échantillons de la plante entière. Au point de vue chimique, la plante a été très peu étudiée jusqu'alors : seuls Greshoff (1) et un peu plus tard Boorsma (2) signalent l'existence chez cette espèce d'un alcaloïde, qu'ils n'ont pu isoler à l'état cristallisé non plus que ses sels.

Nous avons examiné séparément les racines, les tiges feuillées et les fruits.

Les *racines* renferment environ 1 % d'alcaloïdes totaux, les écorces de racines étant plus riches (2,50 %) en alcaloïdes que les racines entières. Une base cristallisée (F 248-250°, bloc Maquenne) a pu être séparée dans l'alcool, dans la proportion de 4 à 5 % des alcaloïdes totaux. Après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool méthylique puis l'acétate d'éthyle, le point de fusion est de 259-260° (bloc Maquenne) 253° (banc de Kofler). Cet alcaloïde pour lequel est proposé le nom de *vincéine* forme des

(1) *Mededeel. uit's Lands Plantentuin*, 7, 1890, p. 63.
(2) *Meededeel. uit's Lands Plantentuin*, 31, 1899, p. 42-45 et 134.

prismes à peine ambrés, très peu solubles à froid dans l'éther, l'alcool éthylique ou méthylique, plus solubles dans les alcools bouillants et le chloroforme. Le pouvoir rotatoire en solution chloroformique ($c = 0,50\,\%$) est $[\alpha_D]^{18°} = -56°$. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en tablettes blanches (F 290° déc.). Ces constantes sont voisines de celles que présente la yohimbine ([3]).

L'absorption ultraviolette (déterminée au moyen de l'appareil de Beckmann) est très marquée pour 2 250 Å, présente un minimum à 2 650 Å, un deuxième maximum à 2 800 Å et décroît jusqu'à 3 000 Å.

Cet alcaloïde présente des réactions colorées très nettes : teinte jaune vif à froid avec l'acide nitrique concentré, rose-violacée avec l'acide phosphorique et la vanilline au B. M. bouillant, jaune-orangée à froid devenant rose-violacée au B. M. avec le paradiméthylamino-benzaldéhyde en solution alcoolique et l'acide chlorhydrique, bleue-violacée virant au vert-jaunâtre avec le réactif sulfo-molybdique, violacée avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium, bleue-verdâtre avec l'acide sulfurique et le chloral. Beaucoup de ces réactions caractérisent le noyau indol et certaines sont très voisines de celles qui ont été décrites pour la yohimbine et l'akuammidine ([4]). L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : C % 70,39; H % 7,16; N % 7,72, correspondant à une formule en $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (calculé %, C 71,18; H 7,34; N 7,90), qui l'apparente également au groupe de la yohimbine.

Le dosage des groupements méthoxylés correspond à la présence d'un OCH_3 dans la molécule de cet alcaloïde; il s'agit vraisemblablement d'un carbométhoxyle, puisque, après saponification par la potasse alcoolique pendant 6 h, puis addition d'acide, a été précipitée une substance ne renfermant plus de groupement méthoxylé.

Les *tiges feuillées*, moins riches que les racines en alcaloïdes (0,50 %) renferment, outre des stérols, des caroténoïdes et de l'acide ursolique, un dérivé flavonique dont l'isolement est en cours.

Les *fruits* encore verts contiennent 0,40 % d'alcaloïdes.

Au point de vue physiologique, la plante est peu toxique : une dose de racines correspondant à 10 g/kg, injectée à la souris par voie sous-cutanée est parfaitement tolérée.

A la dose de 0,05 g/kg et par voie sous-cutanée, les alcaloïdes totaux amènent une mortalité de 20 %, l'alcaloïde cristallisé une mortalité de 40 %. Aussi bien chez le chien que chez le lapin, l'injection intraveineuse d'une quantité de racine correspondant à 0,10 g/kg provoque une hypotension de plusieurs centimètres de mercure (30 à 40 mm), il en est de même avec

---

([3]) H. Heinemann, *Ber. der deustch. chem. Ges.*, 67, 1934, p. 21.

([4]) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 90, 1952, p. 178-193.

les alcaloïdes totaux à la dose de 5 mg/kg. Chez le chien, si l'on injecte par la suite de l'adrénaline par voie intraveineuse (1/100e de milligramme par kilogramme), il se produit non pas une hypertension mais une hypotension, l'action de cette hormone est inversée; les préparations de *Vinca rosea* et les alcaloïdes totaux se comportent donc comme des sympatholytiques.

Sur l'intestin isolé de rat ou de lapin, on constate, aussi bien avec les préparations de plante qu'avec les alcaloïdes, à faibles doses une augmentation du péristaltisme, à fortes doses une chute du tonus.

Le *Vinca rosea* doit donc être ajouté à la liste des nombreuses Apocynacées à alcaloïdes indoliques et sympatholytiques.

PHYSIOLOGIE. — *Sur une notion d'intervalle temporel de discrimination sensitive.* Note (*) de MM. **Théophile Alajouanine, Jean Scherrer, Jacques Barbizet,** Mme **Maryvonne Le Hénaff** et M. **Pierre Buser**, présentée par M. Léon Binet.

Un intervalle de discrimination sensitive temporel, nécessaire à deux stimulations cutanées successives, pour être perçues en tant que phénomènes indépendants, est individualisé. Cet intervalle, dont la durée est assez élevée, paraît relativement fixe chez le même sujet, quelque peu variable d'un sujet à l'autre, indépendant de la région stimulée. Au-dessous de cet intervalle, la discrimination temporelle est remplacée par un phénomène d'addition.

La notion de discrimination spatiale sensitive a été étudiée depuis de nombreuses années; le meilleur exemple en est la classique discrimination entre deux points cutanés, stimulés à l'aide du compas de Weber. On sait que le pouvoir de séparation spatiale entre deux points est par exemple très grand au niveau de la langue ou de la pulpe de l'index, relativement faible sur les téguments thoraciques et abdominaux.

Il nous a paru intéressant de préciser s'il existait ou non un équivalent temporel de cette discrimination spatiale, c'est-à-dire un intervalle minimum nécessaire et suffisant pour que deux stimulations électriques successives soient distinguées l'une de l'autre, et dans l'affirmative, quels étaient les caractères de cet intervalle temporel.

La technique que nous avons employée consiste dans l'application chez l'homme d'une méthode de double choc électrique, méthode classique en électrophysiologie animale. L'appareillage utilisé permettait de varier les caractères d'intensité et de durée de chaque choc, ainsi que l'intervalle séparant les deux chocs.

Il apparaît qu'*au-dessus d'une certaine zone temporelle critique les deux chocs électriques sont nettement distingués dans le temps*, en tant que deux

(*) Séance du 4 mai 1953.

sensations successives; qu'au-dessous de cette zone, les deux chocs se confondent. Dans la zone critique elle-même la notion exacte de la sensation est plus malaisée à définir. Mais, fait majeur, cette zone temporelle critique est peu étendue. Il en découle la possibilité d'admettre l'existence d'un niveau physiologique assez nettement déterminé au-dessus duquel une discrimination temporelle peut se faire. Afin d'obtenir un chiffre précis donnant l'intervalle minimum de discrimination temporelle, il est d'ailleurs possible d'avoir recours à une appréciation statistique des sensations, c'est-à-dire de pratiquer un assez grand nombre de stimulations en double choc dont les intervalles se situent dans cette zone critique. Il apparaît alors que cette zone intermédiaire se subdivise en une partie dans laquelle la perception tend vers la fusion des deux chocs et une autre partie où ceux-ci se séparent nettement.

L'intervalle de discrimination temporelle sensitive ainsi défini, a été étudié par nous sur soixante sujets. Nos constatations montrent que cet intervalle est dans l'ensemble d'un ordre de grandeur assez élevé, puisqu'il se situe *entre* 40 et 120 ms. Cet intervalle est indépendant de la taille et du type des électrodes de stimulation cutanée utilisées. Il l'est aussi dans certaines limites par rapport à la forme et à la durée des impulsions électriques de stimulation : impulsions à type de pointe de 30 μs ou impulsions rectangulaires allant de 100 μs à 10 ms. L'intervalle est identique aussi bien lorsque les deux stimulations successives ont été portées sur le même point des téguments ou en deux points voisins séparés de 1 à 2 cm. Enfin il existe une fixité satisfaisante de l'intervalle chez le même sujet, dans les mêmes régions, à plusieurs jours, semaines ou mois d'intervalle.

L'influence de l'intensité des chocs de stimulation sur la durée de l'intervalle est certaine. Lorsque les deux chocs sont liminaires, l'intervalle est maximum; il diminue nettement lorsque l'intensité est augmentée, mais paraît tendre vers une limite inférieure, avant que les chocs ne prennent un caractère douloureux. Cette diminution de la valeur de l'intervalle est de l'ordre de 30 à 60 ms. L'intervalle de discrimination temporelle cutanée des *diverses régions du corps* que nous avons pu étudier, ne présente pas les importantes différences que l'on connaît pour la discrimination spatiale. En première approximation il est même possible d'admettre que *l'intervalle temporel est uniforme sur l'ensemble des téguments.* Néanmoins, le comportement de la perception de l'intervalle au niveau des diverses régions cutanées ne paraît pas identique lorsqu'on varie l'intensité des chocs de stimulation. Dans les régions d'innervation cutanée pauvre, une augmentation d'intensité des chocs diminue davantage les intervalles que dans une région à innervation riche. La limite inférieure vers laquelle tendent les intervalles dans les diverses régions semble cependant voisine, sinon identique, et se situe à des chiffres allant de 40 à 80 ms.

Variable selon l'intensité des deux chocs de stimulation, l'intervalle l'est aussi dans une certaine mesure d'un sujet à l'autre. Ici encore les différences restent relativement peu importantes : selon les sujets, on trouve des moyennes de 50 à 100 ms sur une série de mesures.

Lorsque l'intervalle qui sépare les deux stimulations électriques se situe *au-dessous de la zone de fusion* des sensations, il se fait une addition des deux stimuli sous la forme d'une sensation plus forte. Cette sensation accrue ne paraît pas pouvoir être distinguée nettement d'une sensation qu'aurait produit un seul choc plus intense. La sommation se fait aussi bien lorsque les deux stimuli sont portés au même endroit que lorsqu'ils sont séparés par une distance de 1 à 2 cm, distance insuffisante pour leur discrimination spatiale. Si la distance qui sépare les deux points stimulés est plus grande, il n'existe pas d'addition. Mais cette addition est remplacée par une impression de simultanéité. Cette *notion de simultanéité* se retrouve avec une netteté satisfaisante même lorsque les deux chocs sont appliqués aux deux membres différents, symétriques ou homolatéraux. La sensation de simultanéité fait place à une sensation de deux perceptions décalées lorsque l'intervalle entre les deux stimulations est du même ordre de grandeur que celui qui est nécessaire pour percevoir comme séparés dans le temps deux stimulations appliquées au même point cutané.

Nous n'avons eu en vue jusqu'à présent que la notion de discrimination temporelle pour des stimulations cutanées. Le même phénomène se retrouve également, croyons-nous, pour des perceptions proprioceptives avec un intervalle du même ordre de grandeur.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Curarisation musculaire et curarisation électrique chez le poisson* Electrophorus electricus *L.* Note de MM. **Carlos Chagas**, **Daniel Bovet** et **Lauro Sollero**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches sur la gymnote *Electrophorus electricus L.*, du bassin amazonien, Albe-Fessard et Chagas (¹) ont montré que l'action de la *d*-tubocurarine se traduisait, sur la préparation d'organe électrique en perfusion par une perte de l'excitabilité indirecte et par la disparition de la décharge électrique correspondante.

Il a paru intéressant d'étendre à l'animal entier les résultats obtenus sur l'organe électrique.

Les expériences ont été réalisées sur 30 exemplaires d'*Electrophorus electricus L.* provenant de l'Ile de Marajo, d'un poids de 1 à 6 kg et conservés en aquarium au laboratoire. La respiration des animaux, maintenus hors

(¹) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 348.

de l'eau pendant la durée de l'expérience, était assurée par un courant d'eau aérée à travers les branchies. Les décharges provoquées par une excitation manuelle se trouvaient recueillies par deux électrodes fixées sur la nageoire ventrale, au niveau de la partie antérieure et de la portion médiane du corps et observées sur un oscillographe cathodique; dans un certain nombre d'expériences, l'effet de la fatigue était enregistré photographiquement sur un film en mouvement continu.

L'injection des substances curarisantes a été réalisée directement dans le cœur mis à nu; le flaxedil [tri-iodoéthylate de tri-(diéthylaminoéthoxy)-1.2.3-benzène] a été utilisé dans presque toutes les expériences, la *d*-tubocurarine, l'iodure de décaméthonium et l'iodure de succinylcholine s'étant révélés plus toxiques.

L'injection d'une substance curarisante est suivie chez le Poisson d'une paralysie musculaire progressive qui se traduit par une diminution puis une disparition des mouvements spontanés ou réflexes par l'arrêt des mouvements respiratoires du plancher buccal et des branchies, et par un relachement caractéristique de la mâchoire. Une dose de 1 à 3 mg/kg provoque des effets inconstants; l'injection intracardiaque de 5-10 mg provoque régulièrement une paralysie complète pendant 2 h 30 mn à 6 h, suivie d'un retour progressif à la normale; au bout de 8 h, l'animal retrouve son équilibre et nage normalement en général quoiqu'il soit encore très fatigable à ce stade; 24 h après l'intervention, il a repris l'apparence et la mobilité d'un animal normal.

En même temps que s'installe la paralysie musculaire, les décharges électriques consécutives à la stimulation de l'animal s'atténuent progressivement atteignant, 1 ou 2 h après l'injection de la substance curarisante, un voltage très faible par rapport au voltage initial, qui atteint généralement 180 à 250 V dans les conditions expérimentales mises en œuvre. Sur dix essais correspondants à des poissons traités par des doses de flaxedil s'échelonnant entre 1 et 15 mg, les valeurs observées (exprimées en pourcent du voltage de la décharge de l'animal normal) ont été de 0,07 % (2 expériences), 0,1 % (2 expériences), 0,2 % (2 expériences) et entre 0,5 et 0,9 % (4 expériences). La tension de la décharge réflexe est tombée dans un essai à 0,01 % du voltage initial dans une expérience où la dose de flaxedil avait été de 20 mg/kg.

Le rythme selon lequel le potentiel de décharge de l'organe électrique s'abaisse puis retourne progressivement à la normale est particulièrement remarquable. Nous rapporterons à titre d'exemple l'observation d'un *Electrophorus* traité par 5 mg de flaxedil, par voie intracardiaque. Dans une première phase, l'on observe une curarisation électrique relativement rapide, puisqu'à une tension correspondante à 200 V pour l'animal normal succèdent des valeurs de 90, 8, 1 et 0,18 V au bout de 2, 5, 10 et 60 mn après l'injection. A partir de ce moment, la tension de décharge se stabilise,

et elle se trouve à 0,3 V 4 h 30 mn et 6 h après l'injection de flaxedil, alors que l'animal a repris ses mouvements de déglutition, et recommence à nager. Le voltage de décharge n'est encore que de 3 V au bout de 24 h, de 150 V après 48 h et retourne à la normale après 72 h seulement.

Dans d'autres essais, la paralysie est plus durable encore, et le retour du voltage initial ne s'effectue qu'en 96 h.

Les tracés recueillis sur les animaux au cours de la curarisation ou pendant les phases de post-curarisation indiquent une grande fatigabilité, les décharges successives étant régulièrement moins hautes que la décharge initiale.

L'injection de *d*-tubocurarine, à une dose de 2 mg/kg, a été également suivie par une curarisation musculaire, et une diminution prolongée du potentiel de décharge de l'organe électrique.

L'effet du flaxedil a été également étudié sur des fragments d'organes électriques isolés prélevés sur les poissons préalablement curarisés et sur lesquels l'évolution des décharges électriques directes et nerveuses était suivie par l'enregistrement photographique du tracé fourni par l'oscillographe cathodique.

Les essais ont montré que la réponse immédiate, directe, subsiste intégralement chez l'animal en état de curarisation électrique, alors que la réponse à longue latence, d'origine nerveuse est complètement abolie.

Les expériences qui précèdent montrent que, chez les poissons électriques *Electrophorus electricus*, l'injection de curares (flaxedil, *d*-tubocurarine) entraîne simultanément une paralysie neuromusculaire typique et une forte diminution du potentiel de décharge de l'organe électrique stimulé par voie indirecte.

A la suite de la curarisation, la réponse normale de l'organe électrique ne se rétablit que très progressivement et toujours beaucoup plus lentement que la réponse musculaire.

L'absence de toute décharge efficace chez des animaux d'expériences qui ont par ailleurs repris un comportement normal, indique la possibilité d'une dissociation dont l'explication nous échappe encore entre la curarisation de la synapse neuro-musculaire et l'interruption de l'activité de l'organe électrique.

GÉNÉTIQUE. — *Fréquence des mutations visibles dans deux populations naturelles de* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'analyse de deux populations naturelles de *Drosophila melanogaster* montre que 82 % des femelles testées ou des mâles avec lesquels elles se sont accouplées, portaient de 1 à 7 mutations visibles à l'état hétérozygote. La fréquence des couples avec 0, 1, 2, ..., 7 mutations correspond, aux erreurs techniques près, à la distribution de Poisson.

Une recherche antérieure a montré que le gène « *cinnabar* » se trouve en fréquence considérable dans une population naturelle de *Drosophila melanogaster*. Il m'a paru intéressant de chercher toutes les mutations visibles qui se trouvent dans cette population à l'état hétérozygote. Dans ce but, j'ai analysé, en 1951 et 1952, deux populations naturelles de *Drosophila melanogaster* : la première vivant au lieudit Birskopf à Bâle (Suisse) et la seconde dans la cave des vins « Union » à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales). Ces populations, notamment celle de Banyuls, se développent dans des lieux où l'influence de l'homme se fait sentir. Nous considérons néanmoins de telles populations comme naturelles et non expérimentales. Elles sont d'ailleurs les seules de cette espèce qui existent en Europe.

J'ai employé la technique suivante : les femelles capturées aux deux endroits déjà mentionnés ont été isolées en tubes de culture et, de la F_1 de chacune d'elles, sept couples ont été constitués. Spencer [1] a montré que, dans ces conditions, on retrouvera en moyenne, en F_2, 87 % des mutations présentes à l'état hétérozygote chez les femelles capturées ou chez les mâles qui se sont accouplés avec elles. Dans les deux tableaux sont incluses seulement des mutations qui apparaissent à partir de la F_2 dans de si nombreux individus, qu'il était facile de les distinguer de phénocopies sporadiques. La plupart de ces mutations sont du reste maintenant constituées en souches pures.

TABLEAU I.

Population.	Nombre de ♀ testées.	Nombre de ♀ stériles.	Nombre de ♀ fertiles.	% des ♀ fertiles.	Couples avec 1-7 mutations. Nombre.	Couples avec 1-7 mutations. Fréquence.
Birskopf (1951)...	150	36	114	76,0	76	66,6
Birskopf (1952)...	167	39	128	76,6	106	82,8
Banyuls (1952)...	355	39	316	89,0	259	82,0

Le tableau ci-dessus montre que, dans l'ensemble, 672 femelles ont été étudiées; 114 sont restées stériles. La fréquence des femelles fertiles est plus élevée dans la population très dense de Banyuls, qui atteignait, au moment de la prise de l'échantillon, un effectif de plusieurs millions de mouches, tandis que la population du Birskopf était constituée de quelques centaines d'individus seulement. L'augmentation de la fréquence des couples contenant des mutations visibles dans la population du Birskopf, de 66,6 % en 1951 à 82,8 % en 1952, est sans doute due aux progrès réalisés dans la technique de détection des mutations visibles.

Le deuxième tableau indique le nombre et la fréquence des couples

(1) *Advances in Genet.*, 1, 1947, p. 359-402.

porteurs de 0 à 7 mutations. Le nombre d'événements considérés (0, 1, ... mutations) est petit, tandis que le nombre des échantillons (couples) est grand. Dans ces conditions, si le nombre des mutations est dû au hasard, il fallait s'attendre à trouver une distribution de Poisson.

TABLEAU II.

Nombres observés et théoriques des couples avec 1-7 mutations.

Population.	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Test χ^2.
				Birskopf (1951).					
Nombre observé........	38	37	21	9	5	3	1	0	P > 0,20
En %.................	33,5	32,5	18,4	7,9	4,4	2,6	0,9	0	
Nombre théorique......	31,4	40,5	26,1	11,2	3,6	0,9	0,2	0,04	
				Birskopf (1952).					
Nombre observé........	22	29	29	24	13	4	6	1	P < 0,30
En %.................	17,2	22,6	22,6	18,7	10,1	3,1	4,7	0,8	
Nombre théorique......	15,1	32,2	34,5	24,6	13,2	5,6	2,0	0,6	
				Banyuls (1952).					
Nombre observé........	57	84	74	47	24	21	9	0	P < 0,01
En %.................	18,0	26,6	23,4	14,9	7,6	6,6	2,8	0	
Nombre théorique......	43,3	86,1	85,5	56,7	28,2	11,2	3,7	1,0	

Pour les populations du Birskopf, les nombres théoriques ne s'éloignent en effet pas trop des nombres observés. Les écarts se produisent dans le même sens pour les trois populations : trop de couples sans mutations d'une part et avec 4-6 mutations d'autre part. Des imperfections et des erreurs d'ordre technique expliqueraient assez bien ces écarts. Des mutations affectant par exemple le nombre de soies ou de nervures des ailes peuvent échapper, même à une observation assez minutieuse. Par contre, l'observateur est amené malgré lui à examiner plus soigneusement la population dans laquelle une première mutation a été trouvée, et la chance d'en trouver d'autres est augmentée. De plus, j'ai constitué des souches à partir des mouches portant en F_2 des mutations visibles. De nouvelles mutations, découvertes en F_3 ou F_4 dans ces seules souches ont également été incluses dans les tableaux, puisqu'il s'agissait de trouver le plus grand nombre possible des mutations présentes dans ces populations. Enfin des gènes avec effets pléiotropes peuvent figurer dans les tableaux comme s'il s'agissait de plusieurs mutations. On comprend alors que ces causes d'erreur donnent, par rapport à la distribution de Poisson, un nombre trop élevé de femelles sans mutation et de femelles qui en ont plusieurs. Pour les deux populations du Birskopf, il est bien assuré que les écarts sont dus au hasard. Pour la population de Banyuls, le test du χ_2 indique

un écart significatif, qu'il faut probablement expliquer par les causes d'erreur mentionnées.

La théorie néo-darwinienne de l'évolution suppose que des mutations apparaissent constamment dans les populations naturelles et fournissent le matériel sur lequel agit la sélection. On a souvent reproché à tort aux néo-darwinistes de se baser surtout, notamment en ce qui concerne la production de mutations, sur des recherches de laboratoire faites dans des conditions très différentes de celles qui règnent dans la nature. L'analyse présentée dans cette Note montre bien que, dans des populations naturelles de *Drosophila melanogaster*, un grand nombre de mutations est toujours à la disposition de la sélection, qui en élimine certaines ou en fixe d'autres, selon les conditions du milieu. Elle apporte ainsi, une fois de plus, une confirmation à la théorie néo-darwinienne.

BIOLOGIE. — *Répercussions de la section du tractus porto-tubéral hypophysaire sur la gonadostimulation par la lumière chez le Canard domestique*. Note (*) de MM. **Ivan Assenmacher** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

La section totale du tractus porto-tubéral, à l'exclusion de toute lésion nerveuse associée, entraîne chez le Canard une régression testiculaire maximum. Il existe vraisemblablement une relation fonctionnelle étroite entre la neurosécrétion présente dans la zone des anses nerveuses de l'éminence médiane, la vascularisation porte hypophysaire et le conditionnement des gonades par la préhypophyse.

La structure histologique de l'éminence médiane (E. M.) de la neurohypophyse de l'Oiseau et du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire (le réseau capillaire sous-tubéral) qui court à sa surface suggère la possibilité de l'existence à ce niveau d'un lien neuro-vasculaire : une multitude d'anses nerveuses très fines issues du faisceau hypothalamo-hypophysaire sont disposées à quelques μ ou fractions de μ de la surface de l'éminence, c'est-à-dire immédiatement au-dessous du réseau capillaire sous-tubéral (Benoit et Assenmacher, 1950, 1951; Assenmacher, 1951). Cette hypothèse se trouve renforcée par le fait que le secteur de la couche superficielle de l'E. M. qui est particulièrement riche en ces anses nerveuses et qui s'étend du haut de l'éminence médiane jusqu'au niveau du tractus porto-tubéral, se révèle également riche en fines granulations « neurosécrétoires » mises en évidence par la réaction de Gomori, appliquée à l'hypothalamus par Bargmann en 1949 (Benoit et Assenmacher, 1951, 1952). Nous avons, depuis, tenté de soumettre ces vues à la sanction de l'expérimentation. Chez les Oiseaux, l'indépendance anatomique du tractus porto-tubéral qui contient les veines portes hypophysaires et de la tige

(*) Séance du 11 mai 1953.

infundibulaire permet de léser électivement l'un ou l'autre de ces éléments.

Dans deux communications présentées ici-même [1], nous avons relaté l'influence des sections hautes et basses des voies nerveuses hypothalamo-hypophysaires sur le conditionnement sexuel du Canard. Après section du faisceau hypothalamo-hypophysaire, la neurosécrétion Gomori + ne subsiste qu'en amont de la lésion. Or, dans les cas de section haute du faisceau, quand le réseau capillaire sous-tubéral est au contact d'une zone de l'E. M. dépourvue de neuro-sécrétion, les gonades s'atrophient rapidement.

Nous présentons dans cette Note les résultats de sections du tractus porto-tubéral lui-même. Huit canards Pékin mâles furent opérés au printemps. Le tractus porto-tubéral, abordé par voie orbitaire, fut sectionné, et, dans certains cas, nous interposâmes entre les deux moignons du tractus une petite lame de sclérotique. Les animaux vécurent librement pendant l'été et furent soumis en automne pendant un mois à un éclairage artificiel. Ils furent sacrifiés environ six mois après leur opération. La région hypothalamo-hypophysaire fut coupée en série et les lames colorées alternativement au Bodian et au Gomori. Les résultats peuvent être répartis en deux groupes, selon l'aspect de la lésion :

a. Tractotomies complètes (section du tractus porto-tubéral). — Chez quatre sujets le tractus porto-tubéral a été interrompu totalement avec ou sans interposition d'une lame de sclérotique. La région du moignon du tractus en rapport avec la pars distalis (P. D.) est occupée par une série de vastes poches sanguines, communiquant entre elles et avec le sinus caverneux. Dans ces poches débouchent quelques gros vaisseaux émanant de la P. D. et qui, par leur emplacement et leur aspect rappellent des portions terminales de veines portes. D'autres connexions vasculaires se sont établies entre la P. D. et la région supra-sellaire, mais sans contact avec l'E. M. Le réseau capillaire sous-tubéral est drainé par de courtes veinules vers les sinus caverneux soit directement soit par l'intermédiaire du système des gros sacs sanguins. Aucune régénération de vaisseaux drainant directement le réseau capillaire sous-tubéral vers la P. D. ne s'est produite. Seules les veines portes postérieures descendent de la lame tubérale à la P. D., drainant la région du réseau capillaire sous-tubéral qui est au contact d'une zone de l'E. M. dépourvue de neurosécrétion Gomori +. L'E. M. de même que la tige et la pars nervosa ont une structure normale. La P. D. de ces animaux présente une zone centrale atrophiée mais vasculaire. Les testicules de ces quatre sujets sont involués (2T = respectivement 2,82 g, 1,08 g, 0,81 g, 0,58 g).

---

(1) I. ASSENMACHER et J. BENOIT, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1547; **236**, 1953, p. 133.

b. Tractotomies incomplètes. — Chez quatre autres sujets une partie des éléments du tractus a été épargnée, une autre s'est peut-être régénérée, grâce en particulier au déplacement secondaire de la lame de sclérotique. Dans ces quatre cas, un grand nombre de veines portes antérieures quasi-normales assurent la liaison entre le réseau capillaire sous-tubéral et la P. D. On n'observe pas de poches sanguines comme dans les cas précédents. E. M., tige et pars nervosa, ont un aspect normal. La P. D. présente, dans ces cas également, une zone centrale atrophique, mais vascularisée.

Les testicules sont fortement conditionnés (2 T = 55 g, 81 g, 86 g, 94 g). En somme, nous observons dans tous les cas un parallélisme frappant entre la subsistance des connexions vasculaires allant du réseau capillaire sous-tubéral (dans sa portion correspondant à la zone superficielle riche en neurosécrétion de l'E. M.) à la P. D., d'une part, et le conditionnement sexuel d'autre part. Sans doute une intervention au niveau d'un segment quelconque du système porte hypophysaire entraîne-t-elle toujours des troubles circulatoires au niveau de la pars distalis. Cependant cette zone atrophique centrale n'a jamais une extension qui pourrait expliquer à elle seule l'atrophie génitale. Rappelons qu'en cas d'hypophysectomie incomplète, un reliquat préhypophysaire de l'ordre de 1/4 ou 1/5[e] seulement du poids normal de la préhypophyse assure un conditionnement quasi normal des tubes sexuels et du tissu interstitiel. (Benoit, 1937). Nos résultats expérimentaux plaident en faveur de l'hypothèse de l'existence d'une relation entre la neurosécrétion présente dans la zone des anses nerveuses de l'E. M., la vascularisation porte hypophysaire et le conditionnement sexuel par la préhypophyse.

RADIOBIOLOGIE. — *Action associée de la streptomycine et de l'hémato-poïétine sur les Souris soumises à une irradiation X mortelle.* Note de MM. **Paul-Edouard Genaud** et **Robert Méot**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le traitement du syndrome d'irradiation aiguë a fait l'objet de nombreuses recherches. Le résultat de ces études est différent selon qu'il s'agit de prévenir ou de guérir les radiolésions.

Le traitement préventif, généralement basé sur le concept de la libération de radicaux oxydants par les radiations ionisantes, dispose d'une gamme étendue et variée de substances qui empêchent l'apparition des lésions, à condition d'être administrées *juste avant* l'irradiation, en général quelques minutes auparavant; administrées après l'irradiation, elles sont inopérantes à de très rares exceptions près et sous réserve qu'elles soient injectées dans ce cas *immédiatement après* l'irradiation (1).

(1) J. Loiseleur et G. Velley, *Comptes rendus*, **236**, 1950, p. 529.

Le traitement curatif n'est pas étiologique mais symptomatique et il est loin d'être aussi efficace. L'infection, la panmyélophtisie, les hémorragies, le déséquilibre hydroélectrolytique sont les principaux troubles que l'on s'efforce de combattre avec un succès variable selon les expérimentateurs et les espèces animales.

De nombreux travaux, notamment ceux de Miller et al. ([2]), ont montré que les antibiotiques permettaient de réduire sensiblement la mortalité des souris irradiées.

Nous avons cherché à accentuer cette baisse de mortalité en adjoignant à l'antibiotique de l'hématopoïétine dont l'action sur la réaction réticulocytaire et l'origine ont été récemment étudiées par Gley dans un important travail ([3]). L'hématopoïétine ou hormone de l'hématopoïèse, dont l'existence annoncée pour la première fois par Carnot et Deflandre et confirmée ultérieurement, est fabriquée principalement par la rate et est libérée notamment dans le sang des animaux rendus anémiques par saignée.

Quatre lots de souris de dix chacun ont été irradiés dans les conditions suivantes :

Appareil Siemens : 190 kV; 10 mA; 160 r/m à 40 cm; distance source-objet : 40 cm; diamètre champ : 28 cm; filtre de 1 mm en aluminium.

Dose d'irradiation : 700 r.

L'hématopoïétine a été administrée sous forme de sérum de cheval de deuxième saignée, à raison de 1 cm^3 par jour. L'antibiotique utilisé fut la streptomycine à la dose de 6 mg par jour. Les injections sous-cutanées ont été pratiquées à partir du 4[e] jour après l'irradiation.

Lot n° 1 : aucun traitement (témoin).
Lot n° 2 : hématopoïétine.
Lot n° 3 : streptomycine.
Lot n° 4 : hématopoïétine + streptomycine.

Au 30[e] jour après l'irradiation, les taux de survie étaient :

Lot n° 1 : 0 %.
Lot n° 2 : 0 %.
Lot n° 3 : 70 %.
Lot n° 4 : 100 %.

Ainsi, l'association streptomycine-hématopoïétine a sauvé la totalité des animaux alors que tous les témoins non traités sont morts.

Le taux des réticulocytes suivi tous les jours s'est maintenu à une valeur sensiblement normale, alors que celui des témoins a baissé régulièrement jusqu'à la mort.

([2]) *J. Lab. and Clin. Med.*, **39**, 1952, p. 462.
([3]) *Bull. Acad. Nat. Méd.*, **116**, 1952, p. 521.

Le taux de mortalité des animaux traités à la streptomycine seule (lot n° 3) a été du même ordre que celui constaté par Miller et al. Quant aux animaux recevant uniquement de l'hématopoïétine, ils se sont comportés comme les témoins, aucun n'ayant survécu. Une explication possible de cette constatation est que les souris irradiées meurent pour plusieurs raisons, dont les principales semblent être l'infection et les lésions de la moelle osseuse, plus ou moins dépendantes entre elles d'ailleurs. Le fait de supprimer seulement l'une de ces causes n'empêche pas la mort. On ne peut espérer une survie appréciable qu'en traitant à la fois les deux causes. D'ailleurs, outre l'infection et l'atteinte de la moelle osseuse, l'irradiation s'accompagne d'autres troubles et en particulier du syndrome hémorragique isolé par Lacassagne ([4]). Les hémorragies sont relativement peu importantes chez la souris; elles sont beaucoup plus marquées chez d'autres animaux, comme le chien, le porc ou la chèvre. Il n'est donc pas certain que les résultats obtenus sur la souris se retrouvent chez ces animaux et dans ce cas des moyens thérapeutiques supplémentaires seraient nécessaires.

Les expériences précédentes sont enfin à rapprocher de celles de Jacobson ([5]) sur le rôle de la rate en matière de protection contre les effets de l'irradiation; or, l'hormone hématopoïétique s'élabore principalement dans la rate.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le dosage spectrophotométrique de l'acide et de l'amide nicotiniques.* Note ([*]) de Mlle **Anne-Marie Le Clerc** et M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Maurice Javillier.

La spécificité et la reproductibilité des dosages spectrophotométriques de l'acide et de l'amide nicotiniques sont fonction des conditions du milieu ([1]), ([2]), ([3]) au sein duquel s'effectue la réaction de König limitée à son premier stade.

Dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles on pourrait obtenir l'une et l'autre de ces propriétés, nous avons procédé à l'étude des courbes de virage des produits formés.

C'est à pH 5,9 que nous avons fait agir le bromure de cyanogène 2 mn au bain-marie à 80°C, sur les principaux dérivés de l'acide β-pyridine-monocar-

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 668.
([5]) *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 315.

([*]) Séance du 11 mai 1953.
([1]) D. E. Hugles, *Biochem J. G. B.*, 45, n° 5, 1949, p. 24.
([2]) A. Mueller et S. H. Fox, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.*, 40, 1951, p. 513.
([3]) M. Vacher et O. Tounichon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, n° 5-6, 1949, p. 944.

boxylique, sur l'acide isonicotinique ainsi que sur la pyridine et ses dérivés méthylés en α, β et γ. Après refroidissement, les modifications successives de ces milieux [acide, neutre et très alcalin (NaOH à 3 %)] nous ont permis en chaque cas de caractériser trois substances correspondant à trois formes symbolisées respectivement par les lettres A, B et C.

Dans tous les cas le passage de l'une à l'autre des formes A et B est rapide et réversible, celui de la forme B à la forme C est lent et irréversible.

Ces formes, ainsi que l'indique le tableau suivant, sont différentes quant à la position de leur maximum d'absorption et à la valeur de leur coefficient d'extinction (d) rapporté à 10 μg/cm³ sous une épaisseur de 1 cm.

	Forme A (acide).		Forme B (neutre).		Forme C (alcaline).	
	λ_M(*).	d.	λ_M.	d.	λ_M.	d.
Pyridine	3230	0,047	3990	1,8	3690	1,2
α-picoline	3250	0,025	4080	0,08	3735	0,038
γ- »	3500	0,015	4010	0,29	3800	0,05
β- »	–	–	3925	0,56	3965	0,018
2.6-lutidine	–	–	3950	0,019	3700	0,011
Collidine	–	–	3955	0,030	3700	0,013
Acide isonicotinique	–	–	4050	0,40	3780	0,26
» nicotinique	3515	1,96	3900 (pH 12)	2,1	3700	1,94
Amide nicotinique	3225	1,1	3925 (pH 7)	2,42	3500 Fluorescence	1,38
Coramine	3100	0,375	3960	2,18	3630	1,81

(*) λ_M, position du maximum d'absorption en angströms.

On remarque, pour la plupart des produits analysés un effet hypsochrome en milieu acide accompagné d'un effet hypochrome. Il en est de même en milieu très alcalin.

Nous avons pu déterminer les domaines de pH permettant d'effectuer les dosages avec une absolue garantie de reproductibilité. Les diagrammes, relatifs à l'acide et à l'amide nicotiniques reproduisent les courbes de virage obtenues.

L'on ne peut parler de spécificité si l'on base le dosage sur la position des maxima d'absorption. Par contre sont spécifiques :

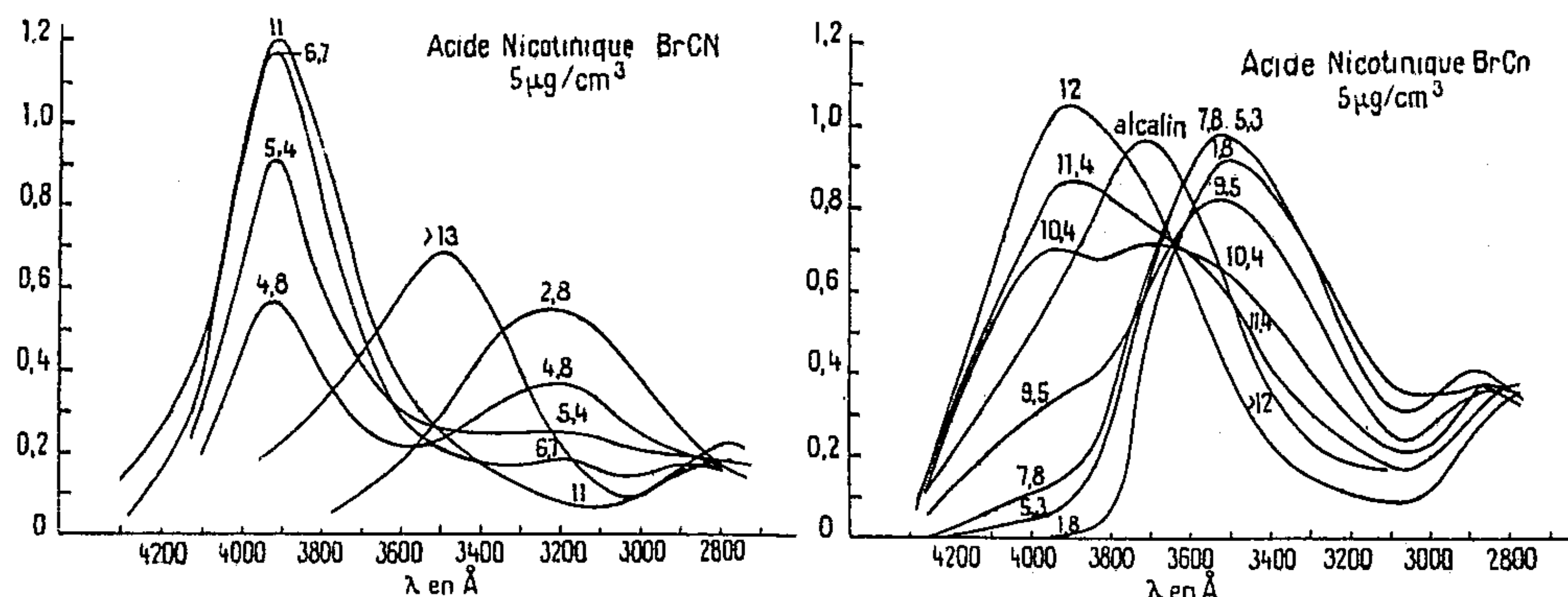
1° pour l'acide nicotinique, la mesure du coefficient d'extinction, égal à 1,96 en milieu de pH 2-3. En présence d'amide, ce pH est le seul qui convienne pour l'application de la méthode de photométrie hétérochrome en bande étroite [4];

---

(4) M. Vacher, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 30, 1948, p. 348.

2° pour l'amide, le dosage par fluorescence en milieu très alcalin ([5]).

Enfin, l'existence des formes réversibles en milieux acide et neutre permet de penser que le noyau n'est pas affecté de la manière dont l'indiquait Brusse ([6]), dont le schéma niait par ailleurs la réactivité des dérivés substitués en α.



L'étude de ces dérivés, l'isolement et l'analyse de celui que donne l'amide nicotinique soulignent le caractère d'indicateurs des dérivés obtenus, caractère que révèlent les courbes de virage, cependant qu'en milieu alcalin, la fluorescence paraît bien être spécifique du seul groupement amide.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les complexes cobaltiques de l'arginase hépatique et de l'arginine ou d'inhibiteurs concurrents de celle-ci.* Note (*) de MM. **Nguyen-van-Thoai**, **Jean Roche** et **Jean-Marie Verrier**, présentée par M. Maurice Javillier.

Des recherches sur la réactivation de l'arginase par Co^{++}, Mn^{++} ou Ni^{++} ont suggéré l'hypothèse que le constituant métallique de celle-ci participe à la combinaison de l'enzyme au substrat ([1]). De nouveaux faits confirment l'exactitude de cette manière de voir et l'étendent à l'action d'inhibiteurs concurrents.

De l'arginase hépatique hautement purifiée de Bœuf ([2]) a été totalement inactivée par dialyse sous agitation à *p*H 5,0 (2 heures), puis réactivée par incubation (4 h à 30°) en présence de pyrophosphate de sodium à 8 % (*p*H 8,4) et de chlorure de cobalt (1.10^{-3} à 2.10^{-2} M). Cette dernière opération restaure

([5]) D. K. Chaudhuri et E. Kodicek, *Biochem. J. G. B.*, 44, 1949, p. 343.

([6]) *Pharm. Weekblad*, 85, 1950, p. 569.

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) J. Roche, Nguyen-van-Thoai et J. M. Verrier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 143.

([2]) Préparée par A. Olomucki, selon une technique qui sera décrite ultérieurement.

l'activité enzymatique et provoque la formation d'un complexe métallique coloré de la protéine arginasique, processus qui se traduit par une augmentation de l'absorption des solutions à $\lambda = 5\,240$ Å [1]. Lorsque de la L(+) arginine est ensuite introduite dans le milieu $(0,19 - 5.70.10^{-2}M)$ l'absorption à $\lambda = 5\,240$ Å augmente notablement et rapidement (moins de 5 mn), sans

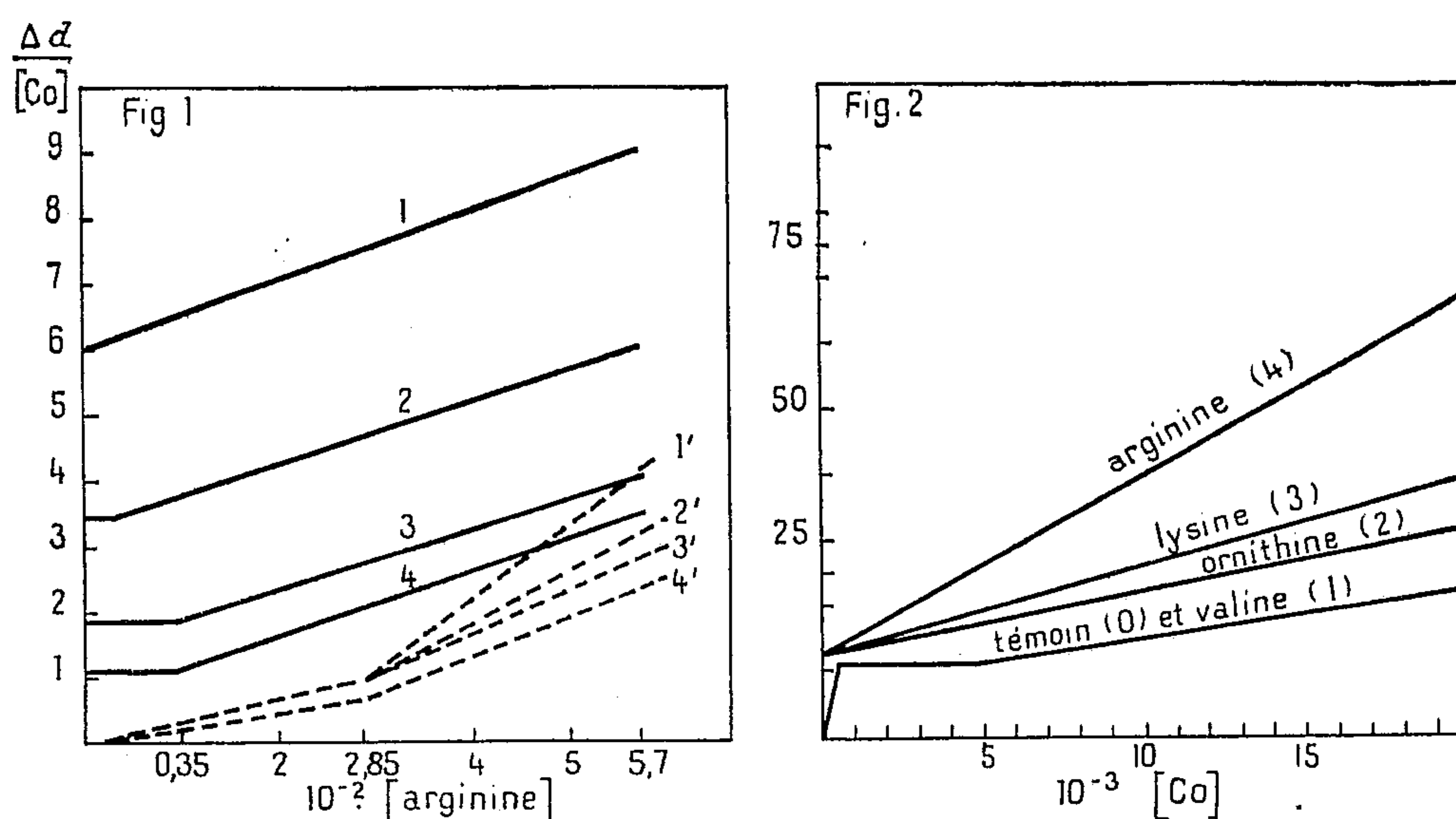


Fig. 1. — Variations de $\Delta d/[Co]$ en fonction de la concentration en L (+) arginine pure (tracés discontinus) ou additionnée de la protéine arginasique (tracés continus). Courbes des deux séries établies respectivement en présence de $CoCl_2$: (1) $2.10^{-2}M$, (2) $1.10^{-2}M$, (3) $4.10^{-3}M$ et (4) $2.10^{-3}M$ ou en l'absence de ce sel (1', 2', 3', 4'). *Abscisses :* concentration en L (+) arginine ($10^{-2}M$). — *Ordonnées :* $\Delta d/[Co]$ = différences des coefficients d'absorption moléculaire ($\lambda = 5240$ Å) de $CoCl_2$, en l'absence ou en la présence de L(+) arginine (trait discontinu) soit en la présence de la protéine enzymatique incubée avec le sel métallique et additionnée ou non de L (+) arginine (trait continu).

Fig. 2. — Variations de l'absorption (Δd) des solutions de concentration croissante en $CoCl_2$, incubées en présence de protéine arginasique (0) ou additionnées de valine (1), d'ornithine (2), de lysine (3) ou de L (+) arginine (4) à concentrations $1.10^{-2}M$. *Abscisses :* Δd = différences du coefficient d'absorption moléculaire de $CoCl_2$ ($\lambda = 5240$ Å), en solution pure et en présence de la protéine arginasique seule (0) ou additionnée des acides aminés étudiés (1, 2, 3, 4). — *Ordonnées :* concentration en $CoCl_2$ ($10^{-3}M$).

modification des caractères du spectre ; aussi sa mesure (spectrophotomètre de Beckman) permet-elle de suivre la formation d'un complexe de la L(+) arginine et de la métalloprotéine. Les résultats obtenus avec une même préparation enzymatique ont été rassemblés dans la figure 1, dont les diverses courbes traduisent l'absorption du complexe cobaltique de l'arginine en l'absence (courbes témoins) ou en la présence de la protéine enzymatique préalablement incubée avec $CoCl_2$ à différentes concentrations (valeurs des ordonnées à l'abscisse zéro).

Il existe, pour chaque concentration en cobalt, une teneur minima du milieu en L (+) arginine à partir de laquelle les variations de l'absorption ($\Delta d/[Co]$)

sont proportionnelles au taux de l'acide aminé. Or, pour une même préparation enzymatique, cette concentration minima est inversement proportionnelle à l'activité spécifique du complexe : protéine arginasique — Co ([3]). L'affinité du substrat pour l'enzyme ne varie donc pas en fonction de la teneur du milieu en métal, mais en celle du complexe protéidique actif. Il en a été ainsi dans des essais poursuivis en présence de $CoCl_2$ et de $NiCl_2$, les complexes de manganèse étant par ailleurs trop peu colorés pour faire l'objet de la même étude.

Cette interprétation implique que la lysine et l'ornithine, inhibiteurs de l'enzyme par concurrence avec le substrat ([4]), participent également à la formation de complexes du même type, alors que tel ne paraît pas être le cas de la valine dont le pouvoir inhibiteur s'exerce par un autre mécanisme. Or, l'addition des deux premiers acides aminés au complexe : protéine arginasique — Co augmente l'absorption à $\lambda = 5240$ Å et celle du troisième est à cet égard sans action (*fig.* 2).

Conclusions. — Dans les conditions expérimentales adoptées, la combinaison de l'arginase hépatique (réactivée par Co^{++}) à son substrat comporte la formation d'un complexe : apoarginase-cobalt-arginine. La lysine et l'ornithine, inhibiteurs concurrents de celle-ci participent à des complexes analogues, alors qu'il n'en est pas de même de la valine, dont l'action inhibitrice relève d'un autre mécanisme. Le constituant métallique interchangeable de l'arginase (Co, Mn, Ni) paraît jouer un rôle dans l'orientation du substrat par rapport au groupement actif de l'enzyme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la β-mercapto-éthylamine sur l'évolution des acides nucléiques de la rate après irradiation totale par les rayons* X. Note de MM. **Charles Gros**, **Paul Mandel** et **Jean Rodesch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Chez le Rat, l'injection de β-mercapto-éthylamine avant l'exposition aux rayons X, réduit la destruction des acides pentose- et désoxypentose-nucléiques de la rate, que l'on observe entre le 4e et le 14e jour après irradiation. On démontre ainsi que la β-mercapto-éthylamine exerce un effet protecteur à la fois au niveau du cytoplasme et du noyau.

Nous avons étudié antérieurement l'action des rayons X administrés en dose unique ([1]) ou en doses fractionnées ([2]) sur les acides nucléiques

([3]) Dans l'exemple cité, 1 mg de protéine enzymatique hydrolyse, dans des conditions standardisées, 60 mg de substrat en 10 mn, avec $CoCl_2$ 4.10^{-3}M et 22 mg avec 2.10^{-2} M du même sel [formation d'un complexe inactif en présence d'un excès de cobalt ([1])].

([4]) A. Hunter et C. E. Downs, *J. Biol. Chem.*, 157, 1945, p. 427.

([1]) Ch. M. Gros et P. Mandel, *J. Belge de Radiol.*, 35, 1952, p. 357.

([2]) Ch. M. Gros, P. Mandel et J. Rodesch, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse).

de la rate. Il nous a paru intéressant de rechercher les modifications éventuelles qu'apporte l'administration de β-mercapto-éthylamine (β. M. E.) aux variations des acides pentose-nucléiques (A.P.N.) et désoxypentose-nucléiques (A.D.N.) de la rate telles que nous les avons décrites. On sait en effet grâce aux travaux de Bacq et Hervé (3) et de Lambert (4), que la β.M.E. réduit considérablement la mortalité des souris et des rats ayant reçu une dose léthale de rayons X.

Nos essais ont porté sur 88 rats Wistar, d'un poids variant de 150 à 270 g. Ces rats étaient répartis en lots homogènes, du même sexe, issus d'une même portée et descendant de croisements répétés entre frères et sœurs à travers plusieurs générations. Les animaux ont reçu uniformément une dose de 700 r en irradiation corporelle totale. (Tension : 180 kV; Filtre : 1 Cu, Distance foyer-rat : 50 cm, Débit : 26 r/mn).

Deux à trois animaux de chaque portée ont reçu 10 mg de β-mercapto-éthylamine pour 100 g de poids animal 3 mn avant irradiation. Les autres ont subi une irradiation simple et ont servi de témoins. Les animaux ont été sacrifiés par saignée respectivement 1, 2, 4, 7, 10, 14 et 21 jours après irradiation. Sur les rates prélevées rapidement, nous avons dosé les acides pentose et désoxypentose-nucléiques selon la technique de Schmidt et Thann-Hauser légèrement modifiée (5).

Les résultats sont consignés dans le tableau et le graphique.

Durée après irradiation (jours).	Nombre d'animaux.		Poids moyen des animaux (g).		Quantités absolues de P. A. P. N. de la rate pour 100 g de poids animal (γ).		Quantités absolues de P. A. D. N. de la rate pour 100 g de poids animal (γ).	
	T.	I.	T.	I.	T.	I.	T.	I.
1......	11	10	165	169	143	142	110	110,9
2......	11	11	202	189	131,2	128	101,6	108,6
4......	6	7	215	231	84,6	147	57,5	96
7......	2	2	175	155	102	135	84	105
10......	2	2	197	205	142	182	126	157
14......	4	3	215	210	235	360	132	192
21......	9	8	268	248	627	570	570	543

T, témoins ayant reçu 700 r;

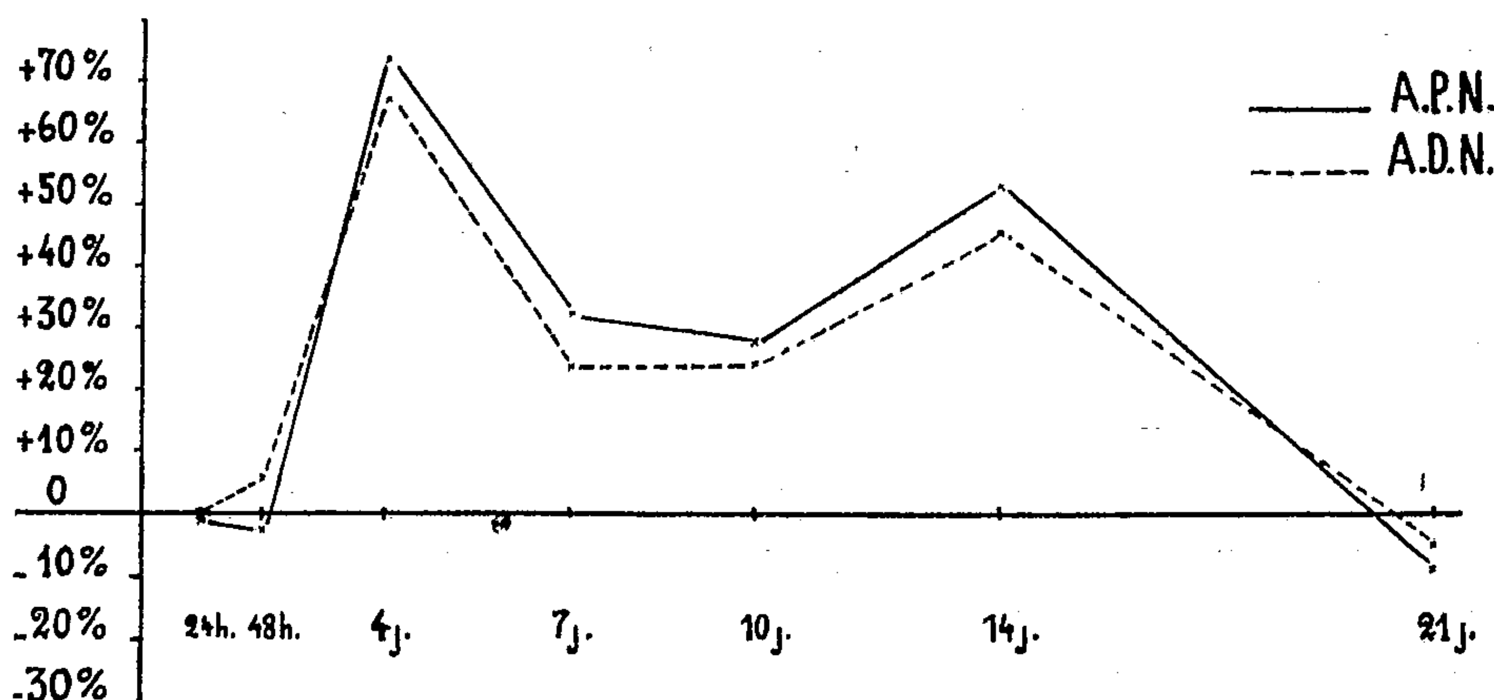
I, animaux traités à la β-mercapto-éthylamine et ayant reçu 700 r.

(3) Z. M. Bacq, A. Hervé, J. Lecomte et J. Blavier, *Archives internationales de Physiologie*, 59, 1951, p. 442.

(4) G. Lambert, J. Maisin et M. Mandart, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1434.

(5) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 83.

L'examen du tableau nous montre que dans la période comprise entre le 4ᵉ et le 14ᵉ jour, la quantité absolue de l'A.P.N. et de l'A.D.N. de la rate des sujets ayant reçu de la β.M.E. avant l'irradiation, est nettement supérieure à celle des témoins ayant reçu une dose identique de rayons X. La différence oscille entre 25 et 75 % en faveur des sujets traités, comme le montre le graphique.



Le graphique présente les différences en pour-cent entre les quantités absolues d'acides nucléiques de la rate des animaux traités à la β-mercapto-éthylamine et des témoins, à diverses périodes suivant l'irradiation.

Autrement dit, la destruction des acides nucléiques, consécutive à l'irradiation est nettement inférieure entre le 4ᵉ et le 14ᵉ jour suivant l'irradiation chez les rats ayant reçu la β.M.E. L'absence de différence au 1ᵉʳ et 2ᵉ jour après irradiation, montre que la réduction des acides nucléiques est, pendant ces périodes, identique chez tous les rats irradiés. L'effet protecteur ne paraît donc pas s'exercer à ce stade initial des lésions. L'égalité des valeurs entre animaux témoins et ceux ayant reçu la β.M.E., au 21ᵉ jour, s'explique par la réparation totale des lésions à cette période, comme nous l'avons rapporté antérieurement [1].

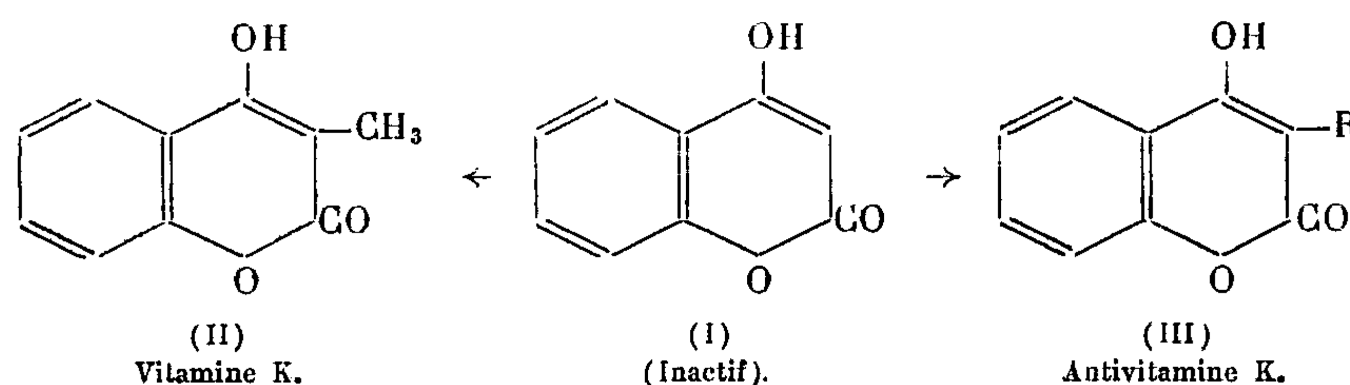
Ces faits prouvent que la β.M.E. exerce un effet protecteur contre la réduction des acides nucléiques durant la période qui s'étend entre le 4ᵉ et le 14ᵉ jour après l'irradiation.

Vu la localisation et la signification des acides pentose- et désoxypentose-nucléiques, on peut conclure de nos résultats que les pertes en cytoplasme et la destruction des noyaux, voire des cellules, d'un organe radiosensible tel que la rate, se trouvent notablement réduites par l'injection préventive de la β-mercapto-éthylamine.

PHARMACODYNAMIE. — *Action antivitaminique K de l'α-naphtyl-3-hydroxy-4 coumarine.* Note (*) de MM. **Jean Moraux**, **Paul Meunier** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le greffage en position 3 d'un reste α-naphtyle, confère à la molécule d'hydroxy-4 coumarine des propriétés hypoprothrombinémiantes qui peuvent être neutralisées par une vitamine du groupe K.

Au cours de recherches antérieures, deux d'entre nous ont montré que l'hydroxy-4 coumarine (I), corps dépourvu de propriétés physiologiques, peut être transformé à volonté, soit en substances du groupe des vitamines K (II), soit en antivitamines correspondantes (III). La nature de l'activité que nous pouvons ainsi faire apparaître dépend avant tout du substituant fixé à la place de l'hydrogène en position 3. Le groupement « méthyle » confère à la molécule un léger pouvoir coagulant *in vivo*, alors que d'autres substituants (par exemple R=Cl ou Br ou C_6H_5) engendrent l'action inverse. C'est ainsi que la phényl-3 hydroxy-4 coumarine [(III) : R=C_6H_5] est une antivitamine K faiblement active.



(II) Vitamine K. (I) (Inactif). (III) Antivitamine K.

Dès 1947, deux d'entre nous, en collaboration avec D. Molho ([1]), avaient réussi à exalter les propriétés de ce dernier composé par élimination de l'oxygène hétérocyclique en position 1. Nous venons maintenant de trouver que le remplacement dans l'hydroxy-4 coumarine de l'hydrogène en 3 par un reste α-naphtyle confère à la molécule un pouvoir hypoprothrombinémiant particulièrement prononcé. Ce n'est d'ailleurs pas la première fois qu'on observe, en pharmacodynamie, une augmentation de l'action en passant d'un composé benzénique à son homologue naphtalénique. L'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine a été synthétisée par chauffage de l'α-naphtyl-malonate d'éthyle en présence de phénol selon la méthode de G. Urbain et C. Mentzer ([2]). Ses propriétés physico-chimiques ont été récemment décrites ([3]). Vis-à-vis du Lapin,

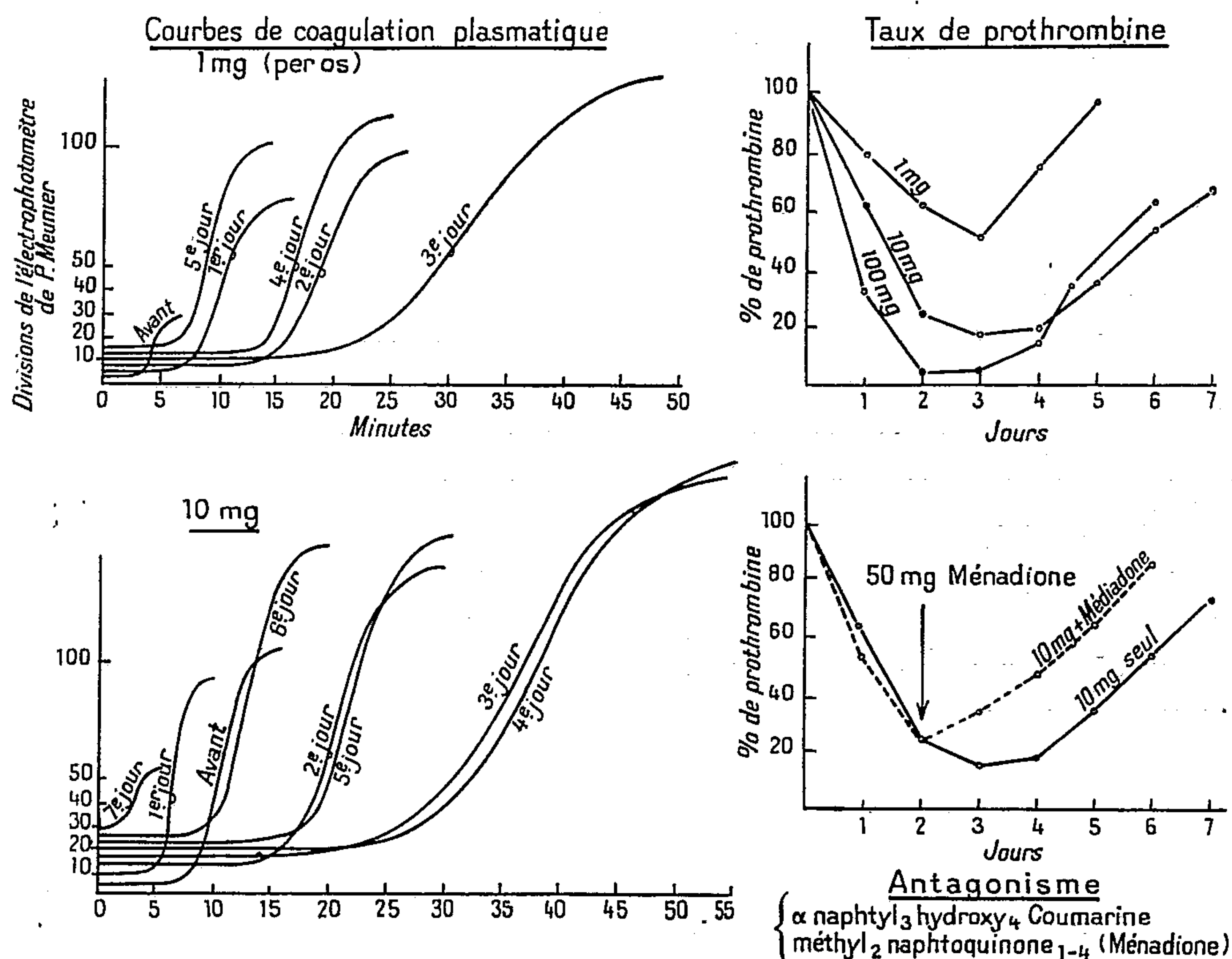
(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) P. Meunier, C. Mentzer et D. Molho, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1666.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, **10**, (5), 1943, p. 404.

([3]) P. Vercier, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1950, p. 1248.

c'est le composé le plus efficace que nous ayons jusqu'ici rencontré, puisqu'il agit à partir de 1 mg/kg, comme le montrent les figures ci-dessous.



Les courbes de coagulation plasmatique ont été obtenues suivant P. Meunier et le taux de prothrombine a été mesuré selon Quick, conformément aux techniques précédemment décrites ([4]). Il y a lieu de noter également que la durée d'action de ce nouveau dérivé peut être raccourcie par la méthyl-2 naphtoquinone-1.4; c'est donc une véritable antivitamine K aussi efficace que la méthylène-3-3'-*bis*-hydroxy-4 coumarine (dicoumarol), mais beaucoup moins toxique, étant donné que, chez le Lapin, une dose de 300 mg ne détermine aucun trouble, alors que 100 mg de dicoumarol provoquent la mort en 48 heures.

L'étude pharmacologique de cette substance fera l'objet d'un mémoire détaillé ([5]).

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

([4]) P. Meunier, C. Mentzer et Mme Lajudie, *Bull. Soc. chim. biol.*, **29**, 1947, p. 977.

([5]) J. Moraux, P. Meunier et C. Mentzer, *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, 1953 (sous presse).

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Pierre Jolibois**, Président du Comité National de Chimie, la délégation de la France à **l'Assemblée générale de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée**, qui se tiendra à Stockholm, du 29 juillet au 4 août 1953, est ainsi composée : MM. **Pierre Jolibois**, **Gustave Ribaud**, Membres de l'Académie; MM. **Georges Chaudron**, **Raymond Delaby**, **Georges Champetier**, **Paul Laffitte**, **André Borocco**, **Maurice Fréjacques**, **René Perrin**.

La séance est levée à 17 h 5 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *André Charrueau*, Sur certains systèmes de transformations :

Page 1529, 7e ligne en remontant, *au lieu de* I, I_0, I_1, I_{22}, ..., I_n, *lire* I, I_0, I_1, I_2, ..., I_n.

(*Comptes rendus* du 27 avril 1953.)

Note présentée le 20 avril 1953, de M. *Mortéza Rassa*, Décomposition thermique du carbonate de thallium monovalent :

Page 1674, 4e ligne, *au lieu de* au-dessous de 300°, *lire* à partir de 300°.

(*Comptes rendus* du 27 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Paillard*, Un aspect fonctionnel du système spécifique d'innervation des myofibrilles intrafusoriales, révélé chez l'Homme par électromyograplie :

Page 1702, *ajouter* la légende des figures :

Fig. 1. — Dispositif général d'exploration des réflexes par percussion mécanique (M) du tendon d'Achille, et par stimulation (S) du nerf sciatique au creux poplité. Réception électromyographique (R) au niveau du triceps. Contention de la jambe en C_1 et C_2.

Fig. 2. — Quatre exemples d'étude comparée des RT (déflexion simple) et des RE (double déflexion par précession de l'artefact de stimulation) évoquées alternativement à partir du triceps droit. Le trait indique pour chaque tracé la durée de la modification expérimentale : A, légère tension isométrique du triceps droit avec accroissement maintenu des RE, progressivement atténué des RT; en B, abaissement du pied droit avec augmentation considérable des RE et inhibition des RT durant la contraction, puis inhibition commune des RE et des RT à la cessation du mouvement; en C, contraction du triceps gauche avec effets sur les RT seulement; en D, stabilité des RE et augmentation des RT au cours d'une inspiration forcée. Temps en secondes. Amplitude 200 µV.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 27 MAI 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques hydrocarbures naphtacéniques, chlorés ou non.* Note (*) de MM. **CHARLES DUFRAISSE, ANDRÉ ÉTIENNE** et **JEAN JOLLY.**

On décrit la synthèse du mésodichlorodiphénylnaphtacène à structure antio, ainsi que certaines de ses propriétés chimiques et physiques (spectres). On donne également, parmi d'autres préparations, celle d'un nouvel hydrocarbure naphtacénique violet.

Nous avons préparé quelques corps naphtacéniques pour compléter certaines séries, en vue de recoupements ou de travaux ultérieurs.

Trois mésodichlorodiphénylnaphtacènes peuvent exister. Ayant décrit deux d'entre eux, le premier ([1]) à structure dia, I*b*, le second ([2]) à structure péri, II*b*, nous présentons le troisième à structure antio, III*b*.

La phénylation (phényllithium à 0°) de l'antiodichloronaphtacènequinone, IV*b*, décrite par Marschalk ([3]), donne le diquinol, V*b*, ($C_{30}H_{20}Cl_2O_2$), F_{inst} 305-306°, lequel est réduit par le trichlorure de titane en antiodichlorodiphénylnaphtacène, ($C_{30}H_{18}Cl_2$), III*b*, prismes rouge orangé (acide acétique), F_{inst} 206-207°. Les solutions de cet hydrocarbure chloré ont une fluorescence verte et présentent un spectre (*fig.* 1), qui se différencie, comme on devait s'y attendre, de celui de l'isomère péri, II*b*, mais qui est, au contraire, très voisin de celui de l'isomère dia, I*b*.

La similitude entre I*b* et III*b* se poursuit dans certaines propriétés chimiques, comme les cyclisations. Traité par la potasse à la fusion, le nouveau produit,

---

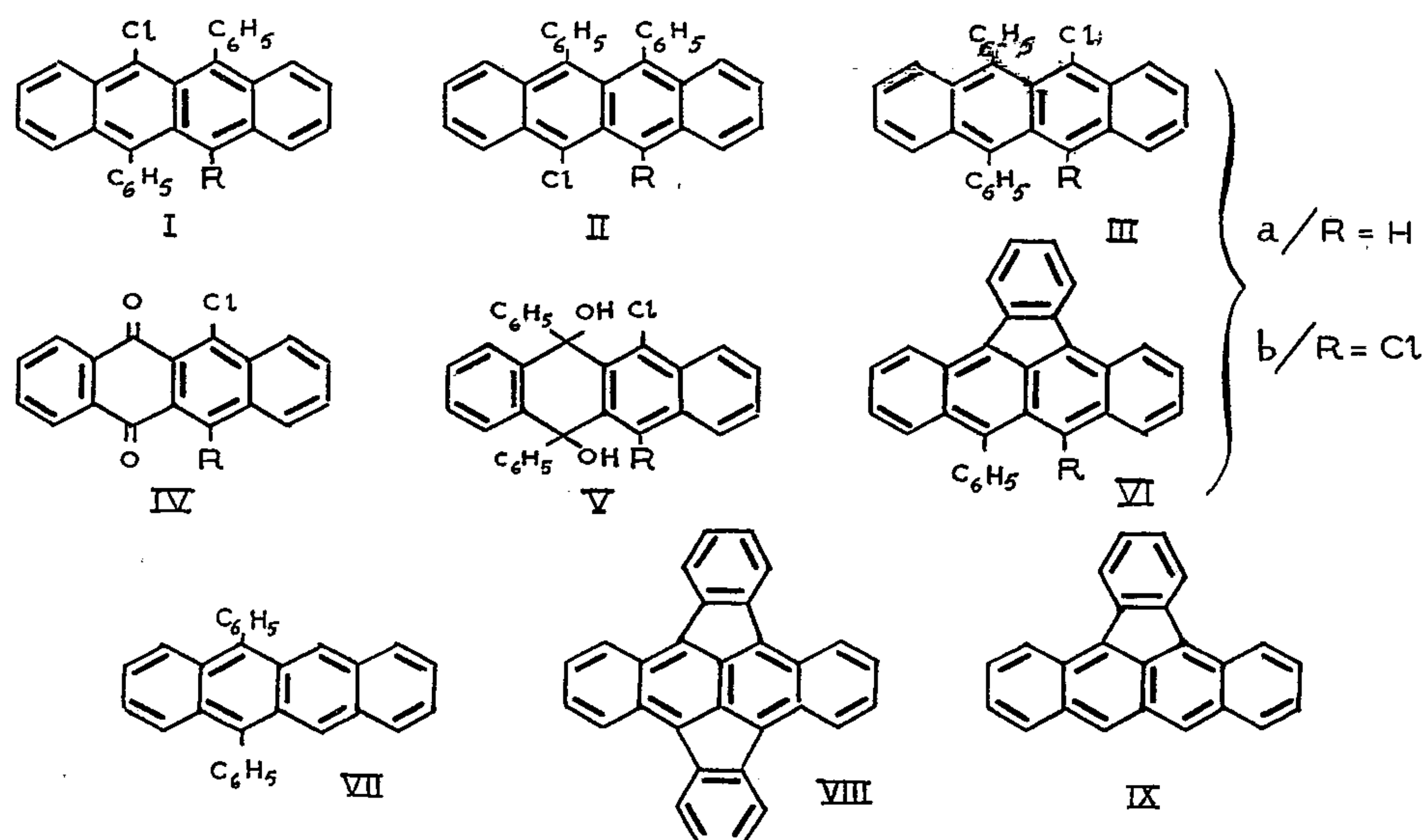
(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) CH. DUFRAISSE et R. BURET, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 962.

([2]) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 5.

([3]) CH. MARSCHALK et STUMM, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 418.

III*b*, se tranforme, comme l'ancien ([4]), I*b*, en phénylènephénylchloronaphtacène, VI*b*, puis en diphénylènenaphtacène, VIII.



Pour déterminer la position des deux phényles, on a réduit le corps III*b* par le couple zinc-cuivre en alcool, ce qui donne le diphénylnaphtacène antio, VII, déjà connu ([5]) et de structure certaine. Les positions des chlores se trouvent alors fixées par les réactions de cyclisation qui leur assignent la position péri par rapport aux phényles.

Nous n'avons pas manqué d'essayer d'obtenir, au passage, l'hydrocarbure monochloré, III*a*, terme intermédiaire vraisemblable de la déchloration de III*b*. Il n'est pas possible de s'arrêter, par réduction avec le couple zinc-cuivre, à ce corps monochloré, III*a*. On peut cependant en isoler par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique en présence d'acide chlorhydrique, mais les rendements sont trop variables pour que cette réaction soit pratique. Quand on dispose de chloronaphtacèneantioquinone ([6]), IV*a*, il est préférable de passer par le diquinol correspondant, V*a*, ($C_{30}H_{21}O_2Cl$), cristaux incolores, F_{inst} 230-231°, résultant de la phénylation par le phényllithium. Ce diquinol est réduit par le trichlorure de titane en antiodiphénylchloronaphtacène, III*a*, ($C_{30}H_{19}Cl$), composé orangé, F_{inst} 182-183°, dont le spectre (*fig.* 2), est très légèrement décalé vers le rouge par rapport à celui de son isomère péri, ([7]),

([4]) CH. DUFRAISSE, R. BURET et R. GIRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 782; CH. DUFRAISSE et R. GIRARD, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 1, 1934, p. 1359.

([5]) CH. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 3, 1936, p. 1894.

([6]) CH. MARSCHALK, *Voir* référence ([3]). M. Marschalk nous a procuré l'échantillon.

([7]) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. JOLLY, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1243.

II*a*, et sensiblement identique à celui de l'isomère dia, I*a*. Ce dernier, le diphénylchloronaphtacène, I*a*, ($C_{30}H_{19}Cl$), corps orangé, F_{Inst} 227-228°, a été obtenu par réduction ménagée du dichlorodiphénylnaphtacène, I*b*, au moyen du couple zinc-cuivre en alcool.

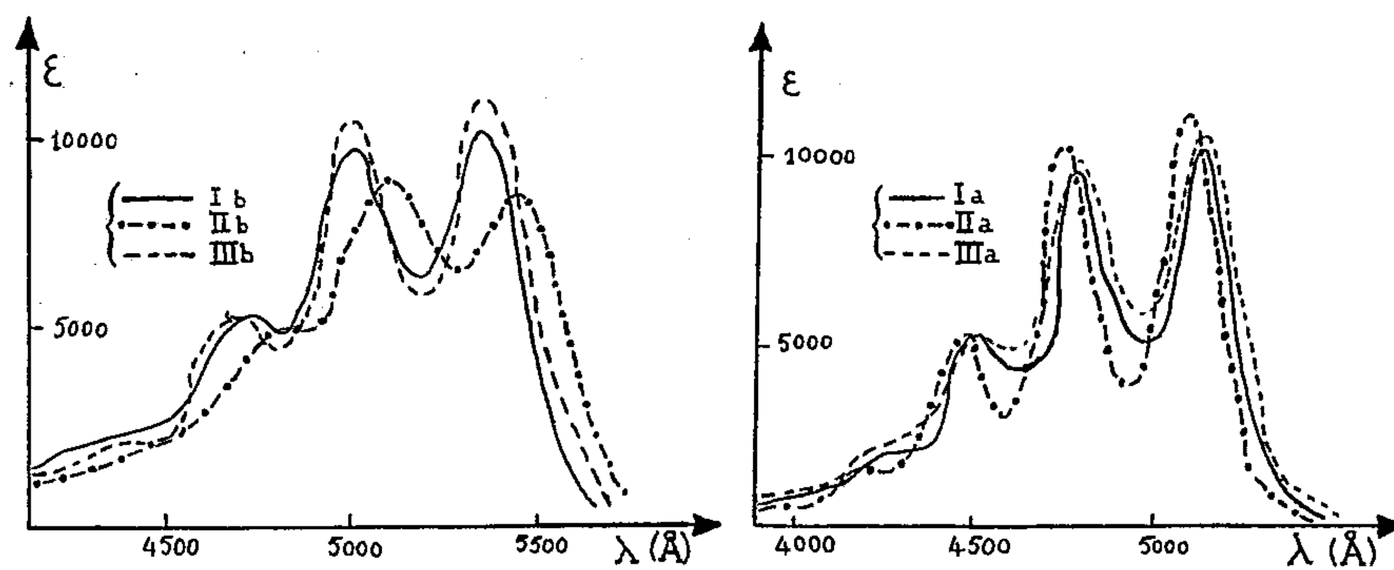


Fig. 1. Fig. 2.

Spectres d'absorption dans le benzène.

Ces deux diphénylchloronaphtacènes à structure dia, I*a*, et antio, III*a*, se transforment, par perte d'acide chlorhydrique, en un corps violet nouveau, le phénylphénylènenaphtacène, VI*a*, ($C_{30}H_{18}$), F_{Inst} 257-258°. Les solutions violettes de cet hydrocarbure sont photooxydables.

Pour achever les recoupements entre les constitutions de tout un groupe de corps antérieurement décrits, on a également préparé le même hydrocarbure violet, VI*a*, par déchloration du phénylènephénylchloronaphtacène ([4]), VI*b*.

En fait, sous l'action du zinc en acide acétique, VI*b* se transforme, non pas directement en corps violet VI*a*, mais en son mésodihydrure, $C_{30}H_{20}$, cristaux incolores (éther), F_{Inst} 227-228°, dont on ne sait pas pour le moment sur quel couple de mésosommets se trouvent les deux hydrogènes. La déshydrogénation en corps violet, VI*a*, s'opère par chauffage en nitrobenzène.

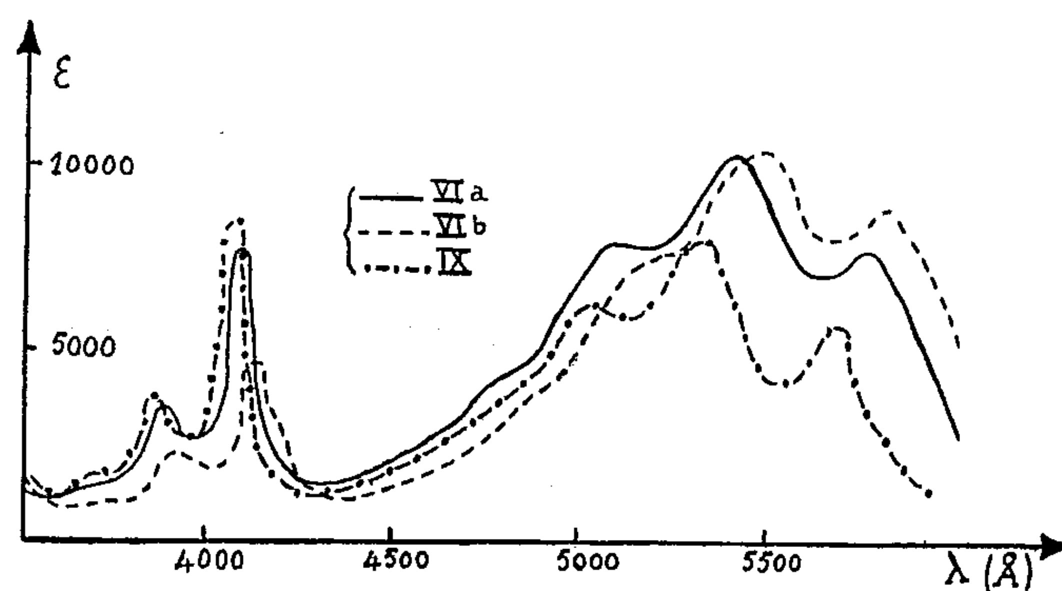


Fig. 3. — Spectres d'absorption dans le benzène.

Le spectre du nouveau corps violet, VI*a*, (*fig.* 3) comparé à celui de l'hydrocarbure violet chloré VI*b*, présente un décalage vers les faibles longueurs

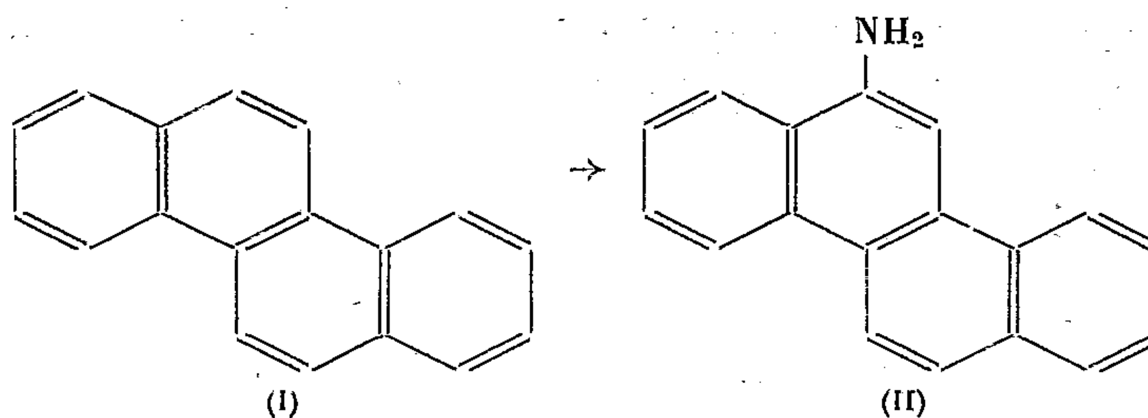
d'ondes, dû à l'absence de substituant sur un de ses mésosommets. Enfin, par la même occasion et pour comparaison, nous avons enregistré le spectre du phénylènenaphtacène ([8]), IX.

Il est intéressant de noter, pour ces trois hydrocarbures, la présence de nouvelles bandes d'absorption (vers 4 000 Å) que nous n'avons pas observées pour les corps naphtacéniques ne comportant pas de cyclisation en péri.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur quelques effets biologiques du 2-amino-chrysène.* Note de MM. **Georges Rudali**, **N. P. Buu-Hoï**, et **Antoine Lacassagne**.

Le 2-aminochrysène, substance non cancérogène et relativement peu toxique, agit comme un antagoniste du 20-méthylcholanthrène dans la cancérisation de la peau de la Souris. Il exerce aussi un degré d'inhibition sur le carcinome mammaire spontané de la Souris. Il produit l'atrophie de la rate chez la Souris et le Rat.

Nous avons montré, il y a une dizaine d'années, que des hydrocarbures polycycliques très peu cancérogènes, tels que le chrysène ([1]), peuvent se comporter comme antagonistes d'autres hydrocarbures fortement actifs (tels que le 20-méthylcholanthrène) dans la production et la transformation maligne de papillomes cutanés ([1]). Nous nous sommes proposé de rechercher si, par des modifications chimiques adéquates effectuées sur la molécule de ces hydrocarbures inhibiteurs, on ne pourrait pas faire disparaître complètement l'activité oncogène, et augmenter par contre le pouvoir antagoniste vis-à-vis de la cancérisation. A cet effet, des expériences ont été réalisées avec le 2-aminochrysène (II).



Cette substance a été préparée par réduction du dérivé nitré correspondant, et sa structure fixée par sa conversion en 2-acétaminochrysène

([8]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1401; *Voir* également E. Clar et D. G. Stewart, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4783.

([1]) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et G. Rudali, *Brit. J. exp. Pathol.*, 26, 1945, p. 5; A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Daudel et G. Rudali, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 282; A. Lacassagne, G. Rudali, N. P. Buu-Hoï et J. Lecocq, *Ibid.*, 139, 1945, p. 495.

(P. F. 301°) identique au produit de la transposition de Beckmann effectuée sur l'oxime du 2-acétylchrysène ([2]).

Recherche de la toxicité. — Le 2-aminochrysène est très peu toxique, une dose de 20 mg *per os* pouvant être tolérée par la Souris. Sa faible solubilité dans l'huile n'a pas permis de rechercher la dose létale minimale.

Recherche du pouvoir cancérogène. — *a. Par applications sur la peau.* — Dix souris mâles (jeunes adultes de la lignée NLC de l'Institut du radium) subirent, deux fois par semaine et pendant 30 semaines, l'application sur la région de la nuque, d'une goutte de solution acétonique à 0,3 % de 2-aminochrysène. Quatre moururent spontanément après 159, 164, 216 et 231 jours; les six dernières furent sacrifiées un an après le début du traitement. Il ne s'était produit ni épilation, ni tumeur. L'autopsie n'a permis de constater aucune modification des viscères (en particulier du foie et de la vessie), à part une notable atrophie de la rate chez la plupart des animaux.

b. Par injection. — Huit souris mâles de la lignée XVII reçurent, dans les muscles de la cuisse, 2 mg du produit dissous dans 0,1 cm^3 d'huile d'arachide. Aucune tumeur n'a été trouvée à l'autopsie de ces animaux morts spontanément ou sacrifiés *in extremis* après 128, 215, 223, 233, 334, 334 et 364 jours.

c. Par ingestion. — Douze rats mâles de deux mois environ, furent nourris pendant 240 jours avec un régime équilibré complet, additionné de 0,05 % de 2-aminochrysène (consommation par rat et par jour : $19,1 \pm 1,7$ g). Ni l'état général, ni la courbe de poids ne furent affectés. A la fin de l'expérience, les examens macro- et microscopique, des organes ne révélèrent pas d'altération ou de présence de tumeur. Dans une deuxième expérience ayant porté sur dix rats des deux sexes (poids initial de 100 g environ), le régime alimentaire à base de riz poli, additionné de 0,05 % de 2-aminochrysène, était carencé en protéines et en vitamines B et C (supplément de 2 % d'huile d'arachide, d'un peu de carotte et d'huile de foie de morue). Tous ces animaux, morts ou sacrifiés avant 112 jours, furent trouvés indemnes de lésions précancéreuses. La seule modification viscérale significative était, ici encore, une atrophie marquée de la rate.

Recherche du pouvoir inhibiteur de la cancérisation chimique. — *a. Chez des souris mises à un régime complet équilibré.* — Onze mâles (lignée NCL) ingérèrent pendant 150 jours 0,05 % de 2-aminochrysène avec leurs aliments (consommation $5,6 \pm 0,6$ g). Dix témoins furent nourris avec le même régime mais sans adjonction du produit. Les animaux

([2]) M. Newman et J. Cathcart, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 618.

des deux lots furent soumis, pendant les 100 premiers jours de l'expérience, à deux applications cutanées hebdomadaires d'une goutte de solution acétonique de 20-méthylcholanthrène à 0,3 %.

Le tableau I montre que le 2-aminochrysène retarde l'apparition des tumeurs provoquées par le cancérogène, empêche dans certains cas la transformation maligne des papillomes, et augmente la durée de survie.

TABLEAU I.

Nº de l'animal.	Régime équilibré + 0,05% de 2-aminochrysène.			Régime équilibré sans 2-aminochrysène.		
	Délai d'apparition des papillomes (jours).	Diagnostic de cancérisation (jours).	Durée de survie (jours).	Délai d'apparition des papillomes (jours).	Diagnostic de cancérisation (jours).	Durée de survie (jours).
1.............	67	164	203	53	63	133
2.............	70	105	275	62	101	140
3.............	71	164	275	62	101	164
4.............	79	105	134	62	105	170
5.............	101	128	134	65	128	142
6.............	101	140	186	79	101	127
7.............	101	203	275	88	88	119
8.............	101	0	181	88	105	133
9.............	105	0	134	88	122	122
10.............	116	0	134	101	116	133
11.............	116	199	275	–	–	–
Moyenne.....	93,45	151	201,1	74,8	103	138,3

b. Chez des souris à un régime carencé en protéines. — Dix mâles (dont un mort après quelques jours) reçurent une nourriture pauvre en protéines, additionnée de 0,08 % de 2-aminochrysène pendant 150 jours, ainsi que dix témoins (même régime mais sans ce produit). Tous subirent des applications de méthylcholanthrène pendant 100 jours, comme dans l'expérience précédente. Le tableau II montre que l'effet inhibiteur de la cancérisation a été encore plus marqué. Ici également, une atrophie importante de la rate fut observée.

RECHERCHE DU POUVOIR INHIBITEUR SUR L'ÉVOLUTION DU CARCINOME MAMMAIRE SPONTANÉ. — Vingt-huit souris appartenant à des lignées à incidence élevée en adénocarcinomes de la mamelle ont été mises, dès la constatation d'une tumeur, au régime carencé en protéines, additionné de 0,08 % de 2-aminochrysène (absorption journalière moyenne de 2 à 4 mg de produit par animal). Ce régime ne modifie guère l'état général, ni la durée de survie. Celle-ci, par rapport à 28 témoins (atteints de tumeur et soumis au même régime sans 2-aminochrysène) a été en moyenne

de 67,2 jours contre 67,6. Par contre, l'effet inhibiteur exercé par le produit sur la croissance de la tumeur fut manifeste : 10 des souris traitées présentèrent une régression partielle mais nette des dimensions de l'adénocarcinome, qui ne se manifesta chez aucun des témoins.

TABLEAU II.

	Régime carencé + 0,08% de 2-aminochrysène.					Régime carencé sans 2-aminochrysène.				
Nº de l'animal.	Apparition des papillomes (jours).	Diagnostic de cancer (jours).	Survie (jours).	Poids de l'animal (g).	Poids de la rate (mg).	Apparition des papillomes (jours).	Diagnostic de cancer (jours).	Survie (jours).	Poids de l'animal (g).	Poids de la rate (mg).
1.......	0	0	133	19,5	136	66	66	91	17	182
2.......	70	119	140	23	100	73	97	152	21	110
3.......	70	131	154	19	95	78	78	157	24	160
4.......	91	108	147	18,5	70	78	108	160	21	150
5.......	91	0	140	19,5	136	82	91	158	24	180
6.......	119	0	140	23	73	91	119	206	29	213
7.......	119	0	160	16	21	96	96	157	23,5	120
8.......	128	0	223	19,5	98	96	180	206	26	193
9.......	131	0	265	20,5	73	96	131	206	non pesés,	
10.......	–	–	–	–	–	108	131	171	morts spontanées	

En résumé, le 2-aminochrysène, composé non cancérigène, possède néanmoins une activité inhibitrice chez la Souris, vis-à-vis de la production d'épithélioma cutané par le 20-méthylcholanthrène, et de la croissance du carcinome mammaire spontané. Ce pouvoir inhibiteur s'accompagne d'une action atrophiante sur la rate. Ces effets biologiques se manifestent avec une particulière netteté chez les animaux recevant une nourriture carencée en protéines.

IMMUNOLOGIE. — *Sur le perfectionnement du vaccin et de la vaccination antivarioliques.* Note (*) de MM. **Gaston Ramon, Rémy Richou, Jean-Pierre Thiéry, Louis Salomon** et Mme **Léone Salomon.**

Depuis une vingtaine d'années on signale, notamment dans les pays nordiques, une recrudescence des complications de la vaccination jennerienne et singulièrement des accidents d'encéphalite post-vaccinale [1]. D'un autre côté n'est-il pas étrange, avons-nous écrit déjà, qu'après tant de progrès en microbiologie, on en soit encore réduit à utiliser comme vaccin la pulpe vaccinale obtenue par raclage de la peau de la génisse

(*) Séance du 18 mai 1953.

[1] G. Ramon, R. Richou et J. P. Thiéry, *La Presse Médicale*, 57, nº 19, 1949, p. 245.

soumise préalablement à l'inoculation, par scarification, de virus jennerien, cette « vaccine » ainsi préparée recélant une quantité plus ou moins abondante d'impuretés bactériennes de toutes sortes dont certaines peuvent se montrer pathogènes.

Aussi avons-nous, au cours de ces dernières années, attaqué de front ce double problème :

1° atténuer ou même abolir la virulence du virus de la vaccine sans nuire à ses propriétés immunisantes, de telle façon que les complications de la vaccination se trouvent ainsi diminuées de fréquence, sinon éliminées complètement;

2° obtenir un vaccin épuré bactériologiquement.

Tout d'abord nous avons pris comme base de départ de nos recherches en ce domaine des essais déjà anciens portant sur l'action simultanée du formol et de la chaleur ménagée, sur la vaccine ([2]). Lors de ces essais, nous avions constaté qu'il est possible, en appliquant le principe de la préparation des anatoxines et des vaccins anavirulents, d'aboutir à une atténuation du virus vaccinal allant jusqu'à la perte totale de sa virulence sans atteinte de son pouvoir immunisant, le virus jennerien se trouvant de cette manière transformé en « anavirus ». Un tel anavirus est capable, comme nous l'avons démontré expérimentalement, de provoquer chez le Cheval, au même titre que le virus non modifié et pleinement virulent, l'apparition et le développement rapide et abondant dans le sérum de cet animal, d'anticorps c'est-à-dire « d'antivirus » pouvant annihiler *in vitro* les propriétés infectieuses du virus en question et pouvant protéger *in vivo* l'animal d'épreuve (lapin) contre l'inoculation du même virus. Nous avons souligné à l'époque ([3]) l'importance doctrinale et aussi pratique des résultats acquis au cours de ces essais, résultats qui ont été confirmés dans des expériences similaires exécutées également chez le Cheval avec le virus et l'anavirus aphteux ([4]).

Dans nos recherches préliminaires, nous avons procédé par étapes, nous proposant en premier lieu d'obtenir un virus vaccinal simplement atténué dans une plus ou moins grande mesure, mais non tout à fait transformé en anavirus.

De ces expériences il ressortait que le formol agissant en très faible proportion (0,05 à 0,02 de la solution commerciale d'aldéhyde formique pour 100 cm^3 de suspension fine de pulpe vaccinale) et à la température

([2]) G. Ramon, P. Boquet et Richou, *Comptes rendus*, 211, 1942, p. 225.

([3]) G. Ramon, H. Bénard, P. Boquet, R. Richou, etc., *Bull. Acad. de Médecine*, 126, 1942, p. 314.

([4]) G. Ramon et collaborateurs, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 479; *Bull. Acad. Médecine*, 126, 1942, p. 480. *Voir* également G. Ramon, J. P. Thiéry et R. Richou, *Revue Pathol. comparée et Hyg. générale*, 49, 1949, *p*. 384.

de 15 à 20° pendant un temps variable, permet d'atténuer la virulence du virus jennerien et de provoquer une épuration bactériologique plus ou moins importante du vaccin (5).

Dans des expériences parallèles aux nôtres, Nélis et Lafontaine (6) se basant, eux aussi, sur nos premiers travaux de 1942 et les confirmant ont constaté que le formol, à très faibles concentrations, permet, en atténuant le virus vaccinal sans lui enlever ses propriétés vaccinogènes, de supprimer ou du moins de réduire le pouvoir « encéphalitogène » des souches de ce virus qui en sont pourvues.

Les premières applications à l'Homme de cette vaccine formolée ont donné des résultats intéressants et encourageants (Jean Ramon) (7).

Les données ainsi recueillies soit au cours de notre expérimentation soit lors des essais d'application pratique, jointes à celles que nous avions acquises en 1942, incitent davantage encore à la préparation et à l'utilisation pour la vaccination antivariolique d'un virus de virulence atténuée ou rendu totalement anavirulent.

Cependant, pour aboutir à l'obtention d'un tel vaccin et pour remédier aussi à certaines difficultés rencontrées en particulier dans la préparation de la vaccine formolée et simplement atténuée, nous avons eu l'idée de nous adresser non plus à la pulpe vaccinale produite chez la Génisse, d'après la technique en usage depuis plus d'un siècle, mais à la culture *in vitro* du virus jennerien dans des milieux artificiels analogues à ceux anciennement ou récemment préconisés (8), pour la culture du virus aphteux (9).

On conçoit les avantages que peut offrir la culture dans de telles conditions du virus jennerien. En voici quelques-uns : production très abondante, commode et économique du virus, obtention d'une suspension de virus d'emblée bactériologiquement pur, facilité soit d'atténuation limitée de ce virus, soit de sa transformation en anavirus intégral, possibilité d'utiliser le virus non modifié ou atténué ou bien encore l'anavirus, par la voie percutanée ou intradermique ou sous-cutanée, possibilité également de combiner selon la méthode des « vaccinations associées », l'une ou l'autre

(5) G. Ramon et R. Richou, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 458 et 882; *Revue Immunologie*, 12, 1948, p. 300.

(6) *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 145; *Revue Immunologie*, 12, 1948, p. 289; *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 597.

(7) J. Ramon, *Thèse*, Faculté de Médecine de Paris, 1951.

(8) *Voir* notamment M. S. Frenkel et G. M. Van Waveren, *Bull. Off. Internat. des Epizooties*, n° 9-10, 1935, p. 807; J. A. Thomas, J. P. Thiéry, L. Salomon, Mme L. Salomon et J. P. Thiéry, *Comptes rendus*, 233, 1951, 506.

(9) Afin de ne pas altérer les propriétés essentielles et notamment les qualités antigènes du virus de la vaccine, il nous a semblé préférable dans nos essais de culture *in vitro* de revenir aussi souvent que possible à la souche animale originale, au lieu de faire des passages répétés, en séries illimitées, dans les milieux artificiels.

des sortes de vaccin antivariolique ainsi obtenues à des vaccins anatoxiques (anatoxine diphtérique et anatoxine tétanique) ou à des vaccins anavirulents (anavaccin de la coqueluche, anavirus grippal, (10), etc.).

Tel est l'objet de nos nouvelles recherches actuellement en cours lesquelles ont pour but ultime le perfectionnement du vaccin et de la vaccination antivarioliques et par voie de conséquence la prophylaxie des complications post-vaccinales et notamment de l'encéphalite.

M. **Henri Humbert** fait hommage à l'Académie d'un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*), qu'il dirige : 152e *famille. Myrtacées*, par Henri Perrier de La Bâthie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Robert Courrier** : *Les groupes sanguins chez l'Homme. Étude sérologique et génétique*, par Jacques Ruffié. Préface de Arnaul Tzanck.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Gaston Julia**, **Arnaud Denjoy**, pour la Division des Sciences mathématiques; **Maurice Caullery**, **Marcel Delépine**, pour la Division des Sciences physiques; **Maurice de Broglie**, **Antoine Lacassagne**, pour la Section des Académiciens libres, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. *Justin Jolly*.

DÉSIGNATIONS.

La **Section de Chimie** est désignée pour représenter l'Académie à la Cérémonie qui aura lieu, le 15 octobre 1953 à la Faculté de Pharmacie, pour commémorer le Cent-cinquantième anniversaire des **Facultés de Pharmacie** et de l'**Académie de Pharmacie de Paris**.

(10) Pour la production du virus destiné à l'obtention du vaccin contre la grippe, nous avons également conseillé, tout dernièrement de s'adresser aux milieux de culture analogues à ceux que l'on commence à employer pour la production du virus aphteux (G. Ramon, *Bull. Acad. nat. de Méd.*, n° 11 et 12, 1953, p. 206).

PLIS CACHETÉS.

A la demande des Auteurs, les plis cachetés, acceptés en les séances des 2 décembre 1929 et 19 novembre 1951, et enregistrés sous les nos 10242 et 12892, sont ouverts par M. le Président. Le premier des documents qui en sont retirés sera soumis à l'examen de la Section de médecine et chirurgie, le second, présenté par M. **Tréfouël**, sera inséré dans les *Comptes rendus*.

CORRESPONDANCE.

MM. **Alexandre Dauvillier** et **René de Mallemann** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Jules Haag*.

Le Secrétaire général de l'**Union internationale pour la protection de la Nature** annonce à l'Académie qu'une Réunion de travail, organisée par cette Union, aura lieu à Salzbourg (Autriche), du 15 au 18 septembre 1953, dans le but d'étudier plus particulièrement : 1° les conséquences du tourisme; 2° la protection de la faune et de la flore dans les hautes altitudes.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Conseil des Académies de la R. P. F. Yougoslavie. *Bulletin scientifique*. Tome I, n° 1.

Il signale également un Ouvrage polycopié :

Organisation Météorologique Mondiale. Commission d'Aérologie. Groupe de travail de Météorologie Radio-électrique (Colloque mondial de parasites atmosphériques). *Acte final de la Réunion de Zurich*.

ALGÈBRE. — *Un exemple général d'anneau commutatif d'opérateurs linéaires tel que* $R'' \neq r(R, I)$. Note (*) de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit E un espace vectoriel à n dimensions sur un corps commutatif K, R un anneau commutatif d'opérateurs linéaires sur E, R' l'anneau des commu-

(*) Séance du 11 mai 1953.

tants de R, R'' l'anneau des commutants de R', $r(R, I)$ l'anneau engendré par R et l'opérateur I. Un exemple général d'anneau commutatif R tel que $R'' \neq r(R, I)$ consiste en un anneau qui, considéré comme système hypercomplexe sur K, admet une décomposition $R = R_1 + R_2$ vérifiant certaines conditions que nous allons préciser.

Soit E_1 un support de la composante R_1, c'est-à-dire un sous-espace de E tel que $R_1(E) = R_1(E_1) \subset E_1$, et E_2 un support de R_2 [on désigne par R(E) le sous-espace $\bigcup_{A \in R} A(E)$ et par $\overset{-1}{R}(o)$ le sous-espace $\bigcap_{A \in R} \overset{-1}{A}(o)$]. On suppose que :

1° $R_1(E_2) = R_2(E_1) = o$;

2° $\overset{-1}{R_2}(o) \cap E_2 = \overset{-1}{R}(o)$, $\overset{-1}{R_1}(o) \cap E_1 \subset \overset{-1}{R}(o)$;

3° R_1 et R_2 sont maximaux dans E_1 et E_2 respectivement, c'est-à-dire on a $R'_1 = r(R_1, I)$, $R'_2 = r(R_2, I)$ lorsqu'on considère R_1 et R_2 comme anneaux sur E_1 et E_2 respectivement.

Soit E'_1 le plus petit sous-espace contenant E_1 et $\overset{-1}{R}(o)$, $u_1, \ldots, u_\alpha$ un système maximal de vecteurs de E_1 linéairement indépendants modulo $R_1(E_1)$, $v_1, \ldots, v_\beta$ un système maximal de vecteurs de E'_1 linéairement indépendants modulo E_1, A_{ij} l'opérateur linéaire défini par $A_{ij} u_k = \delta_{ik} v_j$ (δ_{ik} symbole de Kronecker) et $A_{ij}(R_1(E_1)) = A_{ij}(E_2) = o$. Nous allons montrer que $R' = r(R, A_{11}, \ldots, A_{\alpha\beta}, I)$.

Soit $A \in R'$. E_2 est stable pour A car $E_2 = \overset{-1}{R_1}(o)$ comme il est facile de le vérifier à partir de 1° et 2°; dans E_2 on a donc $A = \mu I + A_2$ où $A_2 \in R_2$. De même $E'_1 = \overset{-1}{R_2}(o)$ est stable pour A, donc dans E'_1 on a $A = A'_1 \in S$ = anneau des commutants de R_1 considéré comme anneau sur l'espace E'_1. D'après la définition des A_{ij} on peut former $B = A'_1 + \sum_{ij} a_{ij} A_{ij}$ tel que $B(u_i) \in E_1$ ($i = 1, \ldots, \alpha$); de $B \in S$ résulte alors $B(E_1) \subset E_1$, ce qui montre que $B = \lambda I + A_1$ où $A_1 \in R_1$. En se plaçant dans le sous-espace $\overset{-1}{R}(o)$ on constate que $\lambda = \mu$, d'où finalement, compte tenu de 1° :

$$A = \lambda I + A_1 + A_2 + \sum_{ij} a_{ij} A_{ij} \in r(R, A_{11}, \ldots, A_{\alpha\beta}, I) = R'.$$

Comme R' est commutatif on aura également $R'' = r(R, A_{11}, \ldots, A_{\alpha\beta}, I) \neq r(R, I)$.

L'exemple le plus simple d'anneau commutatif du type précédent s'obtient en prenant un espace vectoriel à quatre dimensions rapporté à la base e_1, e_2, e_3, e_4 et en considérant les opérateurs

$$A = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad B = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad C = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad D = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

On peut prendre $R = r(A, B, C)$. On a $R = R_1 + R_2 = r(C) + r(A, B)$. Les sous-espaces $E_1 = (e_1, e_3)$, $E_2 = (e_1, e_2, e_4)$ sont des supports de R_1 et R_2 tels que 1°, 2°, 3° sont vérifiés. On a $E'_1 = (e_1, e_2, e_3)$ donc $R'' = r(A, B, C, D, I) \neq r(R, I)$.

Remarque. — Dans le cas où E est un espace à moins de quatre dimensions, il est facile de vérifier que l'on a toujours $R'' = r(R, I)$.

ALGÈBRE. — *Théorie relative des chaînes.* IV. *Normalités de Schreier et de Zassenhauss* (1). Note de M. **Julian Petresco**, transmise par M. Paul Montel.

Étude du problème de la normalité (sans considérations d'isomorphisme) suivant la méthode inaugurée par A. Uzkow : conditions nécessaires et suffisantes pour que le théorème de Schreier-Zassenhaus soit valable relativement à une relation N, à déterminer. Conditions nécessaires et suffisantes pour que le théorème soit valable, non seulement pour les chaînes normales, mais encore pour les chaînes principales.

Considérons une relation N entre les éléments A et A^* d'un treillis T; nous écrirons cette relation ANA^* et nous supposerons qu'elle est réflexive : ANA, et telle que : $ANA^* \rightarrow A \subseteq A^*$. Nous dirons qu'une chaîne est une N-*chaîne* si $A_{i-1}NA_i$, et une $N^{\cap}$-*chaîne* si de plus UNA_i (pour tout i). S'il existe une N-chaîne d'extrémités A et A^*, nous dirons que A est *N-enchaînable* à A^* et nous écrirons AMA^*.

Nous dirons par ailleurs que l'intervalle $|A \subseteq A^*|$ est $\cap$-*demi-correspondant* à $|B \subseteq B^*|$, ce que nous écrirons $|A \subseteq A^*|\, C_d^{\cap}\, |B \subseteq B^*|$, si $A \cap B = A^* \cap B$.

Nous dirons enfin que la relation N est une $S^{\cap}$-*normalité*, si quels que soient U, A, A^*, B, B^*, U^*

$$(s^{\cap}) \qquad \left.\begin{matrix} UMANA^*MU^* \\ UMBNB^*MU^* \\ UNU^* \end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix} 1.\ UNB^* \rightarrow B_A^{\cap} N B_A^{\cap *} \\ 2.\ UNB^* \rightarrow |A_B^{\cap} \subseteq A_B^{\cap *}|\, C_d^{\cap}\, |B_A^{\cap} \subseteq B_A^{\cap}| \end{matrix}\right.$$

$(s^{\cap})$ est intermédiaire entre les deux conditions :

$(s_0^{\cap})$. *Si* α *et* β *sont deux N-chaînes,* $\alpha_\beta^{\cap}$ *et* $\beta_\alpha^{\cap}$ *sont deux N-chaînes* $J^{\cap}$-*correspondantes.*

$(s_1^{\cap})$. *Si* α *et* β *sont deux N-chaînes,* $\alpha_\beta^{\cap}$ *et* $\beta_\alpha^{\cap}$ *sont deux N-chaînes* $J^{\cap}$-*correspondantes* (2).

---

(1) Cette Note fait suite à trois Notes antérieures, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 226 et 1087; **236**, 1953, p. 651. Dans les relations, $(SID^{\cap})$ de cette dernière Note, il faut permuter $Z_A^{\cap}$ et $Z_B^{\cap}$ de la deuxième ligne avec $Z^{\cup}$ de la troisième ligne.

(2) Le choix de la définition $(s^{\cap})$ est dicté par le double souci : (a) d'obtenir des résultats formellement aussi avancés que ceux de A. Uzkow (*Mat. Sbornik*, **4** (46), 1938, p. 31-43) et de V. Korinek (*Mém. Soc. Sci. Bohème*, n° **41**); (b) de ne pas introduire,

Nous considérons également les notions duales et notamment la définition de la $S^{\cup}$-*normalité* : $(s^{\cup})$, ainsi que le tableau de conditions suivant :

$$(\sigma)\qquad \left.\begin{matrix} UMANA^*MU^* \\ UMVMU^* \\ UNU^* \end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix} 1^{\cap}.\ UNV \rightarrow (V\cap A)N(V\cap A^*) \\ 1^{\cup}.\ VNU^* \rightarrow (V\cup A)N(V\cup A^*) \\ 2^{\cap}.\ VNU^* \rightarrow A\cup(A^*\cap V) = A^*\cap(A\cup V) \\ 2^{\cup}.\ UNV \rightarrow A^*\cap(A\cup V) = A\cup(A^*\cap V). \end{matrix}\right.$$

On a successivement :

$$(s^{\cap}.1) \rightleftharpoons [(\sigma.1^{\cap}) \quad \text{et} \quad (\sigma.1^{\cup})] \rightleftharpoons (s^{\cup}.1)$$
$$(s^{\cap}.2) \rightarrow (\sigma.2^{\cap})$$
$$(\sigma.1^{\cap}) \rightarrow [(\sigma.2^{\cap}) \rightarrow (s^{\cap}.2)]$$

ainsi que les duales des deux dernières relations et par conséquent :

Théorème de la normalité de Schreier. Il est équivalent de dire qu'une relation N est une $S^{\cap}$resp. $S^{\cup}$-normalité, ou qu'elle satisfait aux conditions $\sigma(1^{\cap}, 1^{\cup}, 2^{\cap})$ *resp.* $\sigma(1^{\cup}, 1^{\cap}, 2^{\cup})$.

$|U\subseteq U^*|$ étant un intervalle tel que UNU^*, considérons la relation $\frac{N}{U}$ définie par : $A\frac{N}{U}A^* \rightleftharpoons [UNANU^*, UNA^*NU^*]$, Nous disons qu'une relation N est une *S-normalité* si on a conjointement $(s^{\cap})$ et $(s^{\cup})$; il faut et il sufit pour cela qu'on ait (σ). Si maintenant $\frac{N}{U}$ est une S-normalité, quel que soit l'intervalle UNU^*, nous dirons que N est une $S^{\cap}$-*normalité parfaite* et on définira par la même condition une $S^{\cup}$-*normalité parfaite*. Considérons alors une chaîne α_0 d'extrémités U_0 et U_0^* et supposons qu'elle soit une $\frac{N}{U}$- chaîne; on a nécessairement $U\subseteq U_0$, $U_0^*\subseteq U^*$ et la chaîne $\alpha = \{U\subseteq\alpha_0\subseteq U^*\}$ est elle-même une $\frac{N}{U}$- chaîne. Toute $\frac{N}{U}$ - chaîne peut donc être remplacée par une chaîne α d'extrémités U et U^* et telle que UNA_iNU^*, pour tout i, et la condition que N soit une $S^{\cap}$-normalité parfaite s'écrit :

$(s_p^{\cap})$. *Si* α *et* β *sont deux* $\frac{N}{U}$ *- chaînes,* $\alpha_\beta^{\cap}$ *et* $\beta_\alpha^{\cap}$ *sont deux* $\frac{N}{U}$ *- chaînes J-correspondantes.*

On montre que :

Pour qu'une $S^{\cap}$ *ou une* $S^{\cup}$*-normalité N soit parfaite il faut et il suffit que :*

$$(p)\qquad \left.\begin{matrix} UNANU^* \\ UNBNU^* \\ UNU^* \end{matrix}\right\} \rightarrow \left\{\begin{matrix} (A\cap B)NU^* \\ UN(A\cup B) \end{matrix}\right.$$

à l'exemple de A. H. Livsic (*Mat. Sbornik*, 24 (66), p. 227-235), leurs conditions préliminaires.

Les théorèmes du type Schreier sont en fait relatifs, non pas à des N-chaînes, mais à des $N^{\cap}$-chaînes, et l'on verra dans une Note ultérieure, que si, dans les cas classiques, on peut les utiliser indifféremment, cela tient à la valabilité des conditions préliminaires de type Uzkow-Korinek.

Une discussion des résultats d'Uzkow, Korinek et Livsic sera faite une fois introduites les conditions d'isomorphisme.

Appelons $\frac{N}{U}$-élément, tout $A \in T$ tel que $UNANU^*$. On a, comme dans le cas des sous-groupes normaux d'un groupe G.

Si UNU^* *et si* N *est une* $S^{\cap}$*-normalité parfaite, l'ensemble des* $\frac{N}{U}$*-éléments est un sous-treillis strict modulaire de* T.

On obtient un développement en tout point analogue à celui exposé jusqu'ici, en remplaçant la relation M de N-enchaînabilité par la relation $\subseteq$ d'inclusion. $(s^{\cap})$ devient la définition de la $Z^{\cap}$*-normalité :* $z^{\cap}$).

$(z^{\cap})$ est plus générale que la condition reproduisant fidèlement l'énoncé du lemme de Zassenhaus :

$(z_0^{\cap})$. *Si* ANA^* *et* BNB^*, *alors* $A_B^{\cap} N A_{B^*}^{\cap}$ *et* $B_A^{\cap} N B_{A^*}^{\cap}$, *les intervalles* $|A_B^{\cap} \subseteq A_{B^*}^{\cap}|$ *et* $|B_A^{\cap} \subseteq B_{A^*}^{\cap}|$ *étant* $\cap$*-correspondants*, et qui correspond au cas étudié par V. Korinek et A. H. Livsic ([3]).

Le tableau de condition (σ) est remplacé par le tableau (ζ) dont la partie gauche est $U \subseteq ANA^* \subseteq U^*$, $U \subseteq V \subseteq U^*$, UNU^* et la partie droite est identique.

Pour qu'une relation N soit une $Z^{\cap}$— normalité il faut et il suffit que l'on ait $\zeta(1^{\cap}, 1^{\cup}, 2^{\cap})$ et, pour qu'elle soit parfaite, il faut de plus que l'on ait la même propriété (p); si UNU^*, l'ensemble des $\frac{N}{U}$-éléments est dans ce dernier cas un sous-treillis strict modulaire de T.

CALCUL SYMBOLIQUE. — *A propos d'une Note de M. Pierre Humbert.* Note de M. **Ratan Prakash Agarwal**, présentée par M. Henri Villat.

1. Dans une Note récente ([1]), M. Pierre Humbert a donné quelques intéressantes formules, obtenues au moyen du calcul symbolique, touchant la fonction de Mittag-Leffler

$$E_\alpha(x) = \sum_0^\infty \frac{x^m}{\Gamma(\alpha m + 1)}.$$

Ces résultats peuvent être aisément généralisés en considérant une fonction analogue à $E_\alpha(x)$, que l'on peut définir ainsi

$$E_{\alpha,\beta}(x) = \sum_0^\infty \frac{x^{m+\frac{\beta-1}{\alpha}}}{\Gamma(\alpha m + \beta)}$$

et qui se réduit à $E_\alpha(x)$ pour $\beta = 1$. On vérifie en effet facilement que l'on a symboliquement

$$E_{\alpha,\beta}(t^\alpha) \supset \frac{p^{\alpha-\beta+1}}{p^\alpha - 1}.$$

([3]) Les définitions de Korinek et Livsic portent en fait sur deux chaînes *sans extrémités communes;* elles équivalent cependant à la condition relative à deux intervalles : $(z_0^{\cap})$.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1467.

En opérant sur cette image comme le fait, dans la Note précitée, M. Humbert sur l'image de $E_\alpha(t^\alpha)$, et en utilisant le théorème classique du produit, on est conduit à diverses formules intégrales dont les principales sont

$$E_\alpha(t^\alpha) - 1 = \int_0^t E_{\alpha,\beta}(\lambda^\alpha) \frac{(t-\lambda)^{\alpha-\beta}}{\Gamma(\alpha-\beta+1)} d\lambda,$$

$$t = \int_0^t E_{\alpha,\beta}(\lambda^\alpha) \left[\frac{(t-\lambda)^{1-\beta}}{\Gamma(2-\beta)} - \frac{(t-\lambda)^{\alpha-\beta+1}}{\Gamma(\alpha-\beta+1)} \right] d\lambda,$$

$$E_\alpha(t^\alpha) = \int_0^t E_{2\alpha,\beta}(\lambda^{2\alpha}) \left[\frac{(t-\lambda)^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} + \frac{(t-\lambda)^{\alpha-\beta}}{\Gamma(\alpha-\beta+1)} \right] d\lambda.$$

Enfin, l'application d'une règle symbolique conduira à

$$t^{\frac{\beta}{2}} E_{\frac{\alpha}{2}, \frac{\beta+1}{2}}\left(t^{\frac{\alpha}{2}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty E_{\alpha,\beta}(\lambda^\alpha) e^{-\frac{\lambda^2}{4t}} d\lambda.$$

2. Remarquons que cette fonction est liée symboliquement à la fonction de Bessel généralisée introduite par E. M. Wright (²), et définie par

$$\Phi_{\beta,\alpha}(x) = \sum_0^\infty \frac{x^m}{\Gamma(\alpha m + \beta)\Gamma(m+1)}$$

qui se réduit à une fonction de Bessel ordinaire pour $\alpha = 1$.

On constate, en effet, que l'on peut écrire

$$\Phi_{\beta,\alpha}(t) \supset E_{\alpha,\beta}\left(\frac{1}{p}\right).$$

Si l'on a simultanément $\alpha = \beta = 1$, on retrouve la formule bien connue

$$I_0(2\sqrt{t}) \supset e^{\frac{1}{p}}.$$

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Étude des surfaces d'ordre $p - 2 + h (0 \leqq h < p)$ passant par une courbe canonique de genre p. Application à la classification des courbes algébriques de genre inférieur à* 11. Note de Mme **Paulette Lévy-Bruhl-Mathieu**, présentée par M. René Garnier.

La classification des courbes de genre 6 et 7 a été donnée par MM. Nollet et Jongmans, à l'aide de méthodes arithmétiques. Cette Note a pour but de donner une méthode géométrique applicable jusqu'au genre 11. Elle a pour base l'étude des surfaces F d'ordre $p - 2 + h (0 \leqq h < p)$ passant par la courbe canonique C de genre p prise pour modèle projectif des courbes de genre p non hyperelliptiques.

(²) *Journ. London Math. Soc.*, 8, 1933, p. 71.

Une courbe canonique C de genre p est d'ordre $2p-2$, gauche dans S_{p-1}. Une surface F, d'ordre $p-2+h(0 \leq h < p)$, passant par C est normale et contient le système linéaire $|R|$ des sections hyperplanes, dont le genre est au plus h : F est donc réglée, rationnelle, ou référable à une réglée.

A. F *est réglée.* — *a*. Les génératrices de F sont trisécantes à C : F est d'ordre $p-2$, rationnelle; C contient une série linéaire g_3^1. Inversement si C contient une g_3^1, C possède une infinité de trisécantes, qui sont génératrices de F, d'ordre $p-2$. Toute hyperquadrique Q contenant C contient F.

b. F est d'ordre supérieur à $p-2$; les génératrices de F sont cordes de C; F est de genre $q=(1/2)(h+1)$.

1° Si $h=1$, F est un cône elliptique; C contient une involution elliptique γ_2^1 définie par les génératrices qui déterminent une infinité elliptique de g_4^1, et réciproquement. Il existe une hyperquadrique Q ne contenant pas le cône F.

2° Si $h>1$, F est spéciale, d'ordre supérieur à $4q-2$. F est hyperelliptique, de directrice simple minima G, courbe canonique d'ordre $h-1$; la directrice associée est d'ordre $p-1$, gauche dans S_{p-1-q}. C possède une involution d'ordre 2, de genre q. Une hyperquadrique Q coupe G en un groupe de la série double minima complète de sa série canonique. Il existe $(3/2)(h-1)$ hyperquadriques Q linéairement indépendantes ne contenant pas F.

B. F *est rationnelle.* — F est à section de genre h ; il existe h hyperquadriques Q, linéairement indépendantes, ne contenant pas F. Réciproquement, si F est à section de genre h, les Q ne contenant pas F forment un système linéaire de dimension $h-1$, qui découpe sur F le système $|C^{2h-2}|$ adjoint à $|R|$. Les sections résiduelles de F par les hyperplans contenant C^{2h-2}, s'il en existe, sont elliptiques; si C^{2h-2} est gauche, elle est normale. F est régulière et rationnelle. La représentation plane de F est le système linéaire complet $|R'|$ adjoint à l'image C' de C.

C. F *est référable à une réglée.* — F irrégulière doit être à section de genre $h-j$ $(0 \leq j < h)$ et posséder un faisceau de courbes rationnelles d'ordre $(p-2+h)+(1/2)(p-h+j-s)$, $(0<s<j)$ ou d'ordre $(1/2)(p+h+j-s-z-1)$ $(0 \leq z < p)$; le système des Q ne contenant pas F doit être de dimension $h+j-s-1$. Il n'existe pas de telles surfaces.

Application à la classification des courbes de genre inférieur à 11. — Les espaces générateurs d'hypercônes Q dont le sommet contient des points de C déterminent des séries linéaires spéciales d'ordre $<p-1$ sauf si C est sur un cône elliptique. A la résiduelle d'une telle série est associé un modèle plan C' de C, dont l'adjoint $|R'|$ représente une surface F pour $p<11$. Si $p=6$, $h \leq 1$; si $p=7$, $h \leq 3$; si $p=8$, $h \leq 6$, mais une propriété des projections de C permet de se borner pour $p=8$ à $h \leq 4$, pour $p=9$ à $h \leq 6$, pour $p=10$ à $h \leq 9$. Nous donnons en exemple la classification pour $p=7$, et $p=8$.

Classification des courbes de genre 7.

Surfaces F passant par C.	C est référable au modèle plan.	Séries linéaires spéciales primitives appartenant à C.
F^5 rationnelle normale :		
a. à directrice C^1.........	$C^7(O^4 T_1^2 T_2^2)$	une g_3^1 (génératrices); $g_6^2 = 2 g_3^1$
b. à directrice C^2.........	$C^6(O^3)$	une g_3^1; $g_6^2 = 2 g_3^1$; une $g_6^2(C^3)$
F^6 cône elliptique..........	$C^8(O^4 A_1^2, \ldots, A_8^2)$	$\infty^1 g_4^1$ et g_6^2 composées (γ_2^1); $\infty^3 g_6^1$
F^6 de del Pezzo.............	$C^6(O_1^2 O_2^2 O_3^2)$	trois $g_4^1(C^2)$; deux $g_6^2(C^3)$; $\infty^3 g_6^1$
» à point double.	$O_i T_j$; $O_1 O_2 O_3$ alignés	deux g_4^1; une g_6^2; $\infty^3 g_6^1$
F^7 à section hyperelliptique.	$C^7(O^3 A_1^2, \ldots, A_5^2)$	une g_4^1; $\infty^1 g_5^1$; $\infty^3 g_6^1$
F^8 projection de F^{16} de S_{14}...	$C^7(O_1^2, \ldots, O_8^2)$	$\infty^1 g_5^1$; $\infty^3 g_6^1$; C à modules généraux
F^8 plan double avec C^4 de diramation..................	Courbe tracée sur le cône elliptique.	

Classification des courbes de genre 8.

F^6 rationnelle normale :		
a. à directrice conique....	$C^7(O^4 T^2)$	une g_3^1 (génératrices); $g_6^2 = 2 g_3^1$
b. à directrice cubique....	$C^7(O^4 A^2)$	une g_3^1; $g_6^2 = 2 g_3^1$; une g_5^1 (directrices)
F^7 cône elliptique..........	$C^9(O^5 A_1^2 \ldots A_{10}^2)$	$\infty^1 g_4^1$ et g_6^2 composées (γ_2^1); $\infty^4 g_7^1$ tels que $\vert C^4(O^2 A_1 \ldots A_{10}) \vert$ existe ∞^2
F^7 de del Pezzo.............	$C^6(O_1^2, O_2^2)$	deux $g_4^1(C^2)$; une $g_6^2(C^3)$; $\infty^4 g_7^1$
» à point double.	$C^6(O^2 T^2)$	une g_4^1; une g_6^2; $\infty^4 g_7^1$
F^8 projetable sur S_4 suivant F^4 de del Pezzo.............	$C^7(O^3 A_1^2 \ldots A_4^2)$	une $g_4^1(C^2)$; huit $g_5^1(C^3)$; huit $g_7^2(C^4)$ $\infty^2 g_6^1$; $\infty^4 g_7^1$
F^4 à 1 ou 2 points doubles.	$A_i T_j$; $A_i A_j A_k$ alignés	une g_4^1; sept, six, cinq ou quatre g_5^1; huit, six ou cinq g_7^2; $\infty^2 g_6^1$; $\infty^4 g_7^1$
F^9 recoupée par Q suivant deux coniques............	$C^8(O^4 A_1^2 \ldots A_7^2)$	une $g_4^1(C^2)$; huit g_5^1; $\infty^2 g_6^1$, $\infty^4 g_7^1$
F^9 recoupée par Q suivant C^4.	$C^7(A_1^2 \ldots A_7^2)$	sept $g_5^1(C^3)$; deux $g_7^2(C^4; C^5)$; $\infty^2 g_6^1$; $\infty^4 g_7^1$
	si $A_1 \ldots A_7$ sur C^2	une g_7^2 autorésiduelle
F^{10} représentée par	$\vert C^6(O^4 A_1 \ldots A_{10}) \vert$: la courbe est tracée sur le cône elliptique	
F^{10} contient une C_4 elliptique.	$C^8(O_1^3, O_2^3 A_1^2 \ldots A_7^2)$	quatorze g_5^1; $\infty^2 g_6^1$; $\infty^4 g_7^1$ courbe à modules généraux

Abréviation : T désigne un point infiniment voisin du point O ou A précédent.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la présence de* NH_2 *dans le spectre de la comète Honda-Bernasconi* (1948 g). Note (*) de M. **Paul Proisy**, présentée par M. André Danjon.

Pour déceler la présence des molécules NH et NH_2 dans les spectres de comètes, on a jusqu'à présent comparé ces spectres à ceux que donnent une

(*) Séance du 18 mai 1953.

décharge électrique dans NH_3 sous une pression de 2 à 5 cm de Hg ([1]) et la combustion de NH_3 dans O_2. Le spectre donné par une décharge électrique dans NH_3 sous une pression de 0,1 mm de Hg est assez différent des précédents ([2]) et conduit à une identification plus complète. Un exemple est fourni par la comète Honda-Bernasconi, dont le spectre a été étudié par Ch. Fehrenbach et G. Courtès ([3]).

Entre 5 700 et 6 400 Å, les auteurs ont trouvé les radiations reproduites dans le tableau ci-dessous. Comparant leurs spectres à celui de la flamme de NH_3, ils observent une bonne coïncidence des spectres pour 5 702, 6 183 et 6 298 Å, mais ils ne peuvent conclure à une identité plus complète. La comparaison au spectre de NH_3 sous une faible pression fait apparaître une bien plus grande contribution des molécules formées d'azote et d'hydrogène au spectre de la comète dans ce domaine spectral. Du tableau ci-dessous, il ressort que les émissions cométaires d'intensité ≥ 4 sont présentes dans le spectre de NH_3, sauf peut-être 5 834 et 6 113 Å, dont l'identification reste contestable.

Comète. [d'après ([3])].	Sw. [d'après ([3])].	NH_3. [d'après ([2])].
5702,3 (5)	02,7	5703,0 (4) à 06,9 (6)
32,7 (5)	31,5	5731,5 (4)
54 (1)	–	55,6 (3)
61 (1)	68	5766,2 (3)-69,0 (3)
78 (1)	89	5780,0 (4)
5811,9 (2)	–	5812,0 (5)
34,1 (5)	–	[34,5 (2)]
93,4 (1)	92,8	5892,6 (2) (ou NaI)
5918 (1)	–	[5915,1 (5)-26,0 (3,5)]
76,1 (30)	76,8	5276,4 (6) (de 72 à 78)
94,0 (20)	96,0	5994,8 à 95,8 (5)
6019 (5)	19,4	6018 (6) à 20,0 (6)
36 (3)	36,9	–
50 (4)	53,5	51,8 à 54,3 (4)
96,2 (20)	98,0	96,6 à 98,1 (5)
6113 (5)	10,2	[6107 à 09 (4)]
55,7 (1)	–	–
79,0 (4)	70,6	6070,5 (2) et
83,5 (5)	–	6178,8 (1) à 88,4 (6)
6245,8 (2)	–	6248,4 (1,5)
97,7 (50)	98,7	6297,7 (4) à 99,5 (6)
6333,7 (10)	33,4	6332,9 (4)
60,8 (2)	63,4	–

([1]) W. B. RIMMER, *Proc. Roy. Soc. London*, A **103**, 1923, p. 696.

([2]) P. PROISY, *Ann. Phys.*, 12e série, **8**, 1953, p. 5, et *Publications de l'Observatoire de Lyon*, **3**, n° **20**.

([3]) *Ann. Astrophys.*, **12**, 1949, p. 66.

Pour les radiations plus faibles, les coïncidences sont souvent moins satisfaisantes; mais les variations du spectre de la comète avec sa distance héliocentrique et la complexité certaine des spectres comparés rendent difficile une identification complète à partir des moyennes de mesures faites sur plusieurs spectres de comètes. J'ai signalé ailleurs cette observation ([4]) : on obtient de meilleurs résultats à partir de mesures individuelles.

La reproduction donnée dans ([3]) de l'enregistrement au microphotomètre enregistreur de l'un des spectres de la comète permet de confirmer cette observation.

La forte intensité de 5834,1(5) rend douteuse son identification avec 5834,5 de NH_3 et suggère plutôt une autre origine, cette radiation n'existe d'ailleurs pas toujours, elle est absente sur l'enregistrement; quant à 6113, cette émission est noyée dans un renforcement de l'aile rouge de 6096, et deux détails peuvent être relevés à 6109 et 6118 environ : après l'émission intense 6096-98, NH_3 présente trois raies un peu plus faibles à 6102, 6108 et 6120 Å ($i=4$).

Parmi les raies faibles, l'intensité de 5811,9(2) est trop faible par rapport à celle de 5702 et 5732(5), sur l'enregistrement l'intensité de ces trois émissions est comparable; 5893,4(1) peut être une faible émission de Na I; la coïncidence de 5761 et 78($i=1$) avec des raies du spectre de NH_3 n'est pas très bonne, sur l'enregistrement il n'y a rien à 5761, mais des détails correspondant à des longueurs d'onde que l'on peut estimer à 5771, 76 et 83; à la place de 5918(1) on observe de même quatre détails qui correspondent assez bien à des raies de NH_3, mais une identification certaine ne peut être faite sur des estimations aussi grossières. A la place de 6036 (3) enfin figure un paquet assez faible avec des détails à 6032, 6045 et 6051, on observe dans le spectre de NH_3 : 6029,7 à 32,6(5), 6044,9 à 47,8(5) et 6051,8 à 54,3(4) en bonne coïncidence.

Ainsi d'après l'enregistrement reproduit, seules les raies 6155,7(1) et 6360,8 (2) sont certainement absentes dans le spectre de NH_3, la comparaison des enregistrements des spectres montre en outre une contribution étrangère à 5736 Å environ. Mais dans son ensemble, le spectre de la comète dont l'enregistrement a été reproduit peut entre 5700 et 6400 Å être attribué aux molécules formées d'azote et d'hydrogène.

Au cours de cette comparaison, de nombreuses différences entre les spectres de comètes et de l'ammoniac ont été relevées, elles pourront servir inversement à interpréter ce dernier spectre.

([4]) Communication au Colloque International de Liége (septembre 1952) : *La Physique des Comètes*, p. 164, et *Publ. Obs. de Lyon*, 3, n° 21.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *La détermination des paramètres d'une loi expérimentale par la condition de moindre imprécision.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

Dans les cas simples où le paramètre peut être obtenu par une expression linéaire des données, l'incertitude expérimentale est moindre si les données y figurent toutes, au signe près, avec le même coefficient et si ces données, classées par le signe de leurs coefficients, sont groupées dans le plus petit nombre possible de paquets jointifs.

Pour exposer plus simplement les principes, nous nous limiterons au cas élémentaire d'une représentation polynomiale, les paramètres étant les coefficients A_i qui y figurent linéairement. Si les données y étaient en nombre juste suffisant, les A_i seraient des fonctions linéaires des données. Si, comme il se doit, elles sont très surabondantes, nous chercherons pour A_i une expression linéaire des y, et, comme nous l'avons déjà expliqué, nous définirons notre mode de calcul par la condition que les incertitudes expérimentales aient le moins d'influence possible sur la détermination de A_i; ce qui signifie, ici, que les y_i doivent figurer dans la formule linéaire donnant A_i avec les plus petits coefficients possibles : on y arrive, en général, en multipliant par le plus petit nombre possible une somme où les y ont pour coefficients l'unité positive ou négative. L'étude théorique du problème est grandement facilitée si les ordonnées sont assez nombreuses pour que l'on puisse remplacer une somme d'ordonnées par le quotient d'une intégrale définie par leur équidistance. (Une telle procédure a pour but d'obtenir des résultats généraux, mais il va de soi que dans la pratique on use de sommes discrètes, en étant guidé par ces résultats généraux.) L'intervalle expérimental étant censé s'étendre de 0 à 1, soient α, β, γ, ..., λ les bornes limitant les groupes d'ordonnées caractérisés par les signes successifs + et —. Tout coefficient est alors cherché sous la forme d'une expression

$$(1) \qquad B\left[\int_0^\alpha y\,dx-\int_\alpha^\beta y\,dx+\int_\beta^\gamma y\,dx-\ldots\pm\int_\lambda^1 y\,dx\right],$$

B étant le plus petit possible en valeur absolue.

Soit par exemple à chercher la valeur la moins imprécise possible du coefficient du terme en x^3 dans une loi du quatrième degré. Nous cherchons la suite α, β, γ, ... rendant B aussi petit que possible en nous imposant successivement que la quantité entre crochets soit nulle si y vaut 1, x, x^2 et x^4, n'étant différente de zéro que pour $y=x^3$. Ces quatre conditions nous imposent quatre bornes inconnues α, β, γ, δ; et nous en conservons quelques autres qui seront déterminées par la minimisation de B, car il n'est pas évident qu'il ne puisse être avantageux de répartir très finement les ordonnées à coefficient +1 et

celles à coefficient -1; autrement dit, il se peut que les deux groupes doivent constituer des sous-ensembles de structure compliquée : c'est un problème que nous avions soulevé au Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences de septembre 1952.

Donnons, à titre d'exemple, la recherche du coefficient du terme Ax^2 dans une loi représentative du second degré. Il y aurait à écrire la nullité de l'expression (1) pour $y=1$ et pour $y=x$, donc il nous faut au moins deux bornes intermédiaires α et β. Introduisons-en cinq α, β, γ, δ, ε, pour mieux chercher l'optimum.

En calculant le crochet (1) pour $y=1$ et $y=x$, on obtient les conditions

$$(2)\quad 2\alpha-2\beta+2\gamma-2\delta+2\varepsilon-1=0,\qquad 2\alpha^2-2\beta^2+2\gamma^2-2\delta^2+2\varepsilon^2-1=0.$$

Et le coefficient B, multipliant le crochet (1) portant sur les données expérimentales sera aussi petit que possible en valeur absolue si le crochet (1) portant sur $y=x^2$ est aussi grand que possible, c'est-à-dire si la quantité positive J définie par

$$(3)\qquad 2\alpha^3-2\beta^3+2\gamma^3-2\delta^3+2\varepsilon^3-1=6\,\mathrm{J}$$

est aussi grande que possible.

Les équations (2) définissent α et β comme fonctions de γ, δ, ε, et les dérivées partielles du premier ordre sont données par les six équations

$$\begin{array}{lll}\alpha'_\gamma-\beta'_\gamma+1=0, & \alpha'_\delta-\beta'_\delta-1=0, & \alpha'_\varepsilon-\beta'_\varepsilon+1=0,\\ \alpha\alpha'_\gamma-\beta\beta'_\gamma+\gamma=0, & \alpha\alpha'_\delta-\beta\beta'_\delta-\delta=0, & \alpha\alpha'_\varepsilon-\beta\beta'_\varepsilon+\varepsilon=0.\end{array}$$

Les trois dérivées partielles de J sont données de même par les relations

$$\mathrm{J}'_\gamma=\alpha^2\alpha'_\gamma-\beta^2\beta'_\gamma+\gamma^2,\qquad \mathrm{J}'_\delta=\alpha^2\alpha'_\delta-\beta^2\beta'_\delta-\delta^2,\qquad \mathrm{J}'_\varepsilon=\alpha^2\alpha'_\varepsilon-\beta^2\beta'_\varepsilon+\varepsilon^2.$$

En éliminant les dérivées de α et de β, on trouve finalement, pour la variation $d\mathrm{J}$ consécutive à des variations $d\gamma$, $d\delta$ et $d\varepsilon$:

$$d\mathrm{J}=(\gamma-\alpha)(\gamma-\beta)\,d\gamma-(\delta-\alpha)(\delta-\beta)\,d\delta+(\varepsilon-\alpha)(\varepsilon-\beta)\,d\varepsilon.$$

D'où il suit qu'on augmentera la valeur de J en augmentant γ et ε et diminuant δ.

Mais on peut diminuer δ jusqu'à sa limite inférieure γ. Dans ces conditions l'intégrale négative $-\int_\gamma^\delta$ disparaît et les deux intégrales positives $+\int_\beta^\gamma$ et $+\int_\delta^\varepsilon$, devenant contiguës, n'en constituent plus qu'une seule $+\int_\beta^\varepsilon$, γ n'ayant plus de définition. Il faut ensuite faire croître ε le plus possible, c'est-à-dire jusqu'à 1, ce qui fait disparaître l'intégrale négative $-\int_\varepsilon^1$. Les équations (2), où l'on fait $\delta=\gamma$ et $\varepsilon=1$ donnent $\alpha=0{,}25$ et $\beta=0{,}75$, et la partition se réduit aux sous-intervalles inévitables. $2\,\mathrm{J}$ vaut alors $1/16$, et le coefficient A

cherché est donné, dans la stylisation par intégrale, par la formule

$$A = 16\left[\int_0^{0,25} y\,da - \int_{0,25}^{0,75} y\,da + \int_{0,75}^{1} y\,da\right].$$

La plus haute précision dans le calcul du coefficient est ainsi obtenue en groupant les ordonnées voulues en le plus petit nombre possible d'intervalles partiels jointifs : un problème sur les ensembles, *a priori* difficile, est ainsi bien simplement résolu.

THERMODYNAMIQUE. — *Vitesse des ultrasons et rapport* γ *des chaleurs spécifiques relatives à l'argon et à l'azote sous pression.* Note (*) de MM. **André Lacam** et **Jack Noury**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans cette Note sont présentés des résultats concernant la vitesse des ultrasons et le rapport $\gamma = C/c$ des chaleurs spécifiques de l'argon et de l'azote pour un domaine de densités s'étendant de 10 à 110 amagats à la température de 25° à ± 0,01° C.
Les valeurs obtenues se raccordent convenablement avec celles calculées précédemment à des pressions plus élevées.

Dans le présent travail nous avons étendu aux pressions inférieures, les mesures antérieurement effectuées à des pressions élevées de la vitesse des ultrasons dans l'argon ([1]), ([2]) d'une part et dans l'azote ([3]), ([4]) d'autre part et nous en avons déduit le rapport de leurs chaleurs spécifiques.

Nous avons opéré dans un domaine de densités allant de 10 à 110 amagats.

Les vitesses ont été mesurées aux températures de 25°, 30° et 39° C pour l'azote, à 25° pour l'argon. Les valeurs de γ pour ces deux gaz ont été calculées pour la température de 25° C.

Comme précédemment la méthode employée était celle de la diffraction de la lumière par les ultrasons ([5]). La fréquence de ces derniers était de 584 kHz.

La précision des mesures de vitesse et des valeurs du rapport des chaleurs spécifiques $\gamma = C/c$ est du même ordre de grandeur que celle qui avait été donnée antérieurement (1 % pour les mesures de vitesse et 1,2 % pour les mesures de γ).

L'examen des courbes obtenues montre que le rapport γ des chaleurs spécifiques des deux gaz précités croît d'une façon sensiblement linéaire aux basses pressions. L'extrapolation aux très basses pressions permet de retrouver les valeurs théoriques (5/3 pour l'argon et 7/5 pour l'azote).

(*) Séance du 18 mai 1953.

([1]) A. Lacam et J. Noury, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 362.

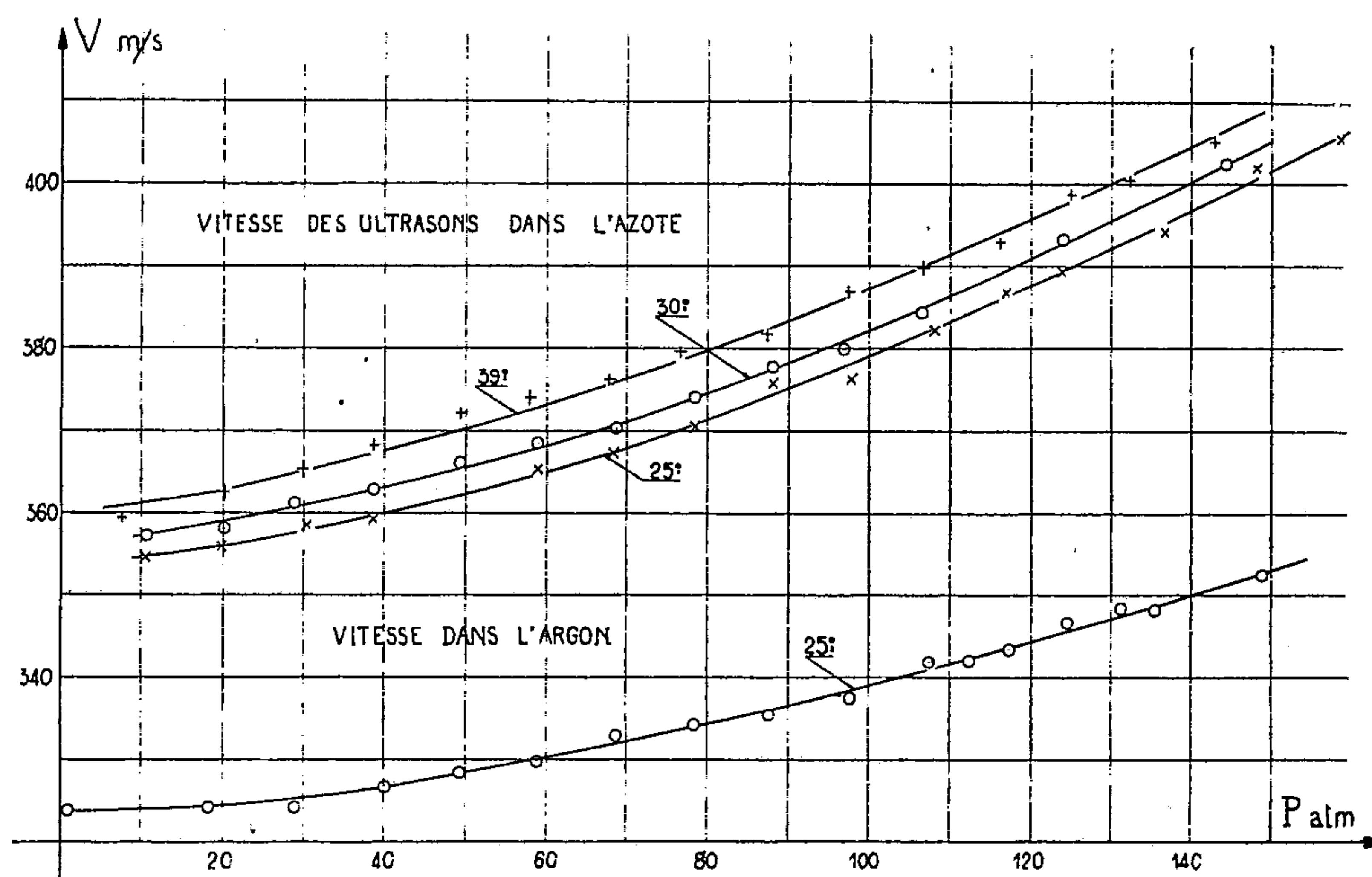
([2]) A. Lacam et J. Noury, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 589.

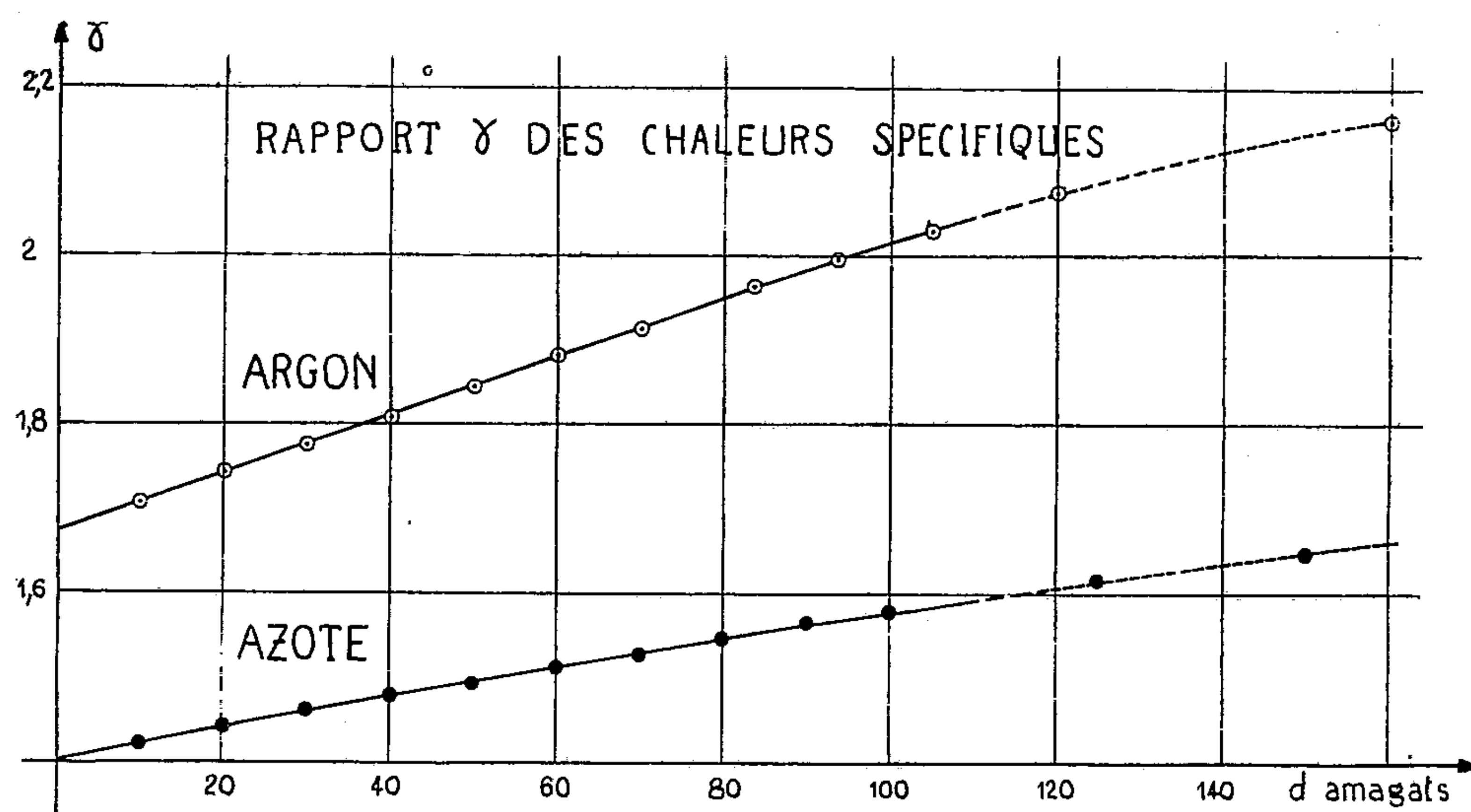
([3]) A. Lacam, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953.

([4]) A. Lacam, *J. Phys. Rad.*, juin 1953, (à paraître).

([5]) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 2132.

On peut noter que les dernières courbes obtenues à la fréquence 584 kHz se raccordent très exactement avec celles obtenues antérieurement à 900 kHz avec l'installation haute pression ce qui indique apparemment l'absence d'une dispersion tout au moins dans le domaine étudié.





D'autre part les valeurs de γ obtenues par cette méthode concordent avec celles obtenues à l'Institut Van der Waals ([6]), ([7]).

([6]) A. Michels, R. Lundbeck et G. Wolkers, *Communication of the Van der Waals fund*, n° 101.

([7]) A. Michels, R. Lundbeck et G. Wolkers, *Communication of the Van der Waals fund*, n° 115.

Ci-après sont données les valeurs obtenues pour la température de 25° C.

Argon.				*Azote.*			
ρ (amagats).	P (atm.).	V (m/s).	γ.	ρ (amagats).	P (atm.).	V (m/s).	γ.
10.......	10,6	324	1,72	10.......	12,4	354,8	1,42
20.......	21,5	324,6	1,74	20.......	22,6	356,3	1,44
30.......	31,9	325,6	1,77	30.......	32,9	358,3	1,46
40.......	42,2	326,7	1,80	40.......	43,4	360,6	1,47
50.......	52,9	328,8	1,84	50.......	54,3	363,2	1,49
60.......	63,4	330,8	1,88	60.......	65,3	366,4	1,51
70.......	73,7	333	1,91	70.......	76,2	369,8	1,52
74,5.....	78,4	334	1,93	80.......	87,4	373,9	1,54
83,6.....	87,6	336	1,96	90.......	98,6	378,4	1,56
93,6.....	97,7	338,5	1,99	100.......	110,5	382	1,57
105.......	110	341,5	2,03	125.......	138,5	395	1,61
120.......	124	345,6	2,07				

THERMODYNAMIQUE. — *Méthode de calcul de la tension de vapeur de l'eau entre* 0 *et* 100° C. Note de M. **Jean P.-E. Duclaux**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Les valeurs classiques de la tension de vapeur de l'eau entre 0 et 100° sont extraites des Wärmetabellen (Braunschweig, 1919); ces valeurs sont en fait un compromis entre les résultats expérimentaux de Holborn et Henning (1908) et ceux de Scheel et Heuse (1910); ce compromis était nécessaire puisqu'à 50° C, point commun de leurs mesures, ces auteurs trouvent respectivement pour tension de vapeur de l'eau 92,30 et 92,54 mm.

Cette différence ne peut être attribuée à la non-concordance des échelles de température; s'il en était ainsi, en effet, les températures que les auteurs donnent comme égales à 50° différeraient entre elles de 0,052°, ce qui est tout à fait invraisemblable.

Scheel et Heuse ainsi que Holborn et Henning ont étalonné leurs thermomètres en prenant pour température d'ébullition du soufre 445° au lieu de 444,6°; nous pouvons facilement corriger leurs résultats en tenant compte de la différence d'échelle des températures qui est la conséquence de cette erreur; naturellement les valeurs à 50° conservent la même différence.

Il semble que les Wärmetabellen aient été établies en prenant, de 0 à 50°, les chiffres de Scheel et Heuse corrigés; au-dessus de 80°, les chiffres de Holborn et Henning corrigés et qu'entre 50 et 80°, les valeurs aient été interpolées.

Nous avons tenu à attirer l'attention sur le fait que les nombres des Wärmetabellen sont le résultat d'un compromis car on a tendance à les considérer comme expérimentaux.

Ce compromis n'est pas satisfaisant; malheureusement il n'existe pas de mesures modernes, dans un intervalle un tant soit peu étendu de températures, entre 0 et 100°, si ce n'est au-dessus de 80° (Moser et Zmaczynski) et aux environs de 100° où les mesures sont nombreuses et remarquablement précises; les valeurs des Wärmetabellen ne coïncident pas avec celles de Moser et Zmaczynski et ni les unes ni les autres ne concordent avec les mesures exactes aux environs de 100°.

Divers auteurs se sont efforcés d'établir, par le calcul, à partir d'autres données thermodynamiques, les valeurs de la pression de l'eau entre 0 et 100° et de représenter par une fonction unique de la température ces valeurs calculées et les valeurs expérimentales au-dessus de 100°; ils ne se sont pas toujours préoccupés de faire coïncider les valeurs calculées avec les valeurs mesurées très exactes aux environs de 100°.

Le dernier essai dans ce sens est celui de Keyes [1]; cet auteur cependant arrive par le calcul à une formule qui donne des valeurs de la pression différant systématiquement des données qu'il considère comme expérimentales, celles des Wärmetabellen, et il la corrige par des termes empiriques pour rétablir l'accord; sa formule finale est donc, tout au moins en partie, empirique et ne permet pas de faire un choix entre des données non cohérentes; d'ailleurs elle n'est pas satisfaisante aux environs de 100°.

Nous avons repris le calcul par une méthode nouvelle, à partir des mêmes bases.

Nous pouvons écrire la formule de Clapeyron sous la forme

$$(1)\qquad \frac{1}{RT^2}LM\frac{V}{V-v}dT = \frac{dP}{P} - \frac{dP}{P}\left(1-\frac{PV}{RT}\right),$$

T, étant la température absolue dans l'échelle thermodynamique;
L, la chaleur de vaporisation par grammes;
M, la masse moléculaire;
V, le volume de la vapeur saturante;
v, le volume du liquide;
P, la tension de vapeur et R la constante des gaz.

Or, nous pouvons évidemment toujours poser :

$$(2)\qquad 1-\frac{PV}{RT} = Pf(P),$$

$f(P)$ étant une fonction de la tension de vapeur saturante P qui devrait, d'après Nernst, être une constante égale à l'inverse de la pression critique.

En remplaçant $[1-(PV/RT)]$ par la valeur (2) dans l'équation (1) et

(1) *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 602.

en intégrant, nous obtenons

$$(3) \qquad \int \frac{1}{RT^2} LM \frac{V}{V - v} dT = \operatorname{Log} P - \int_0^P f(P)\, dP + \text{const.}$$

La fonction $f(P)$ étant supposée connue, les valeurs de $LV/(V - v)$ étant supposées connues et données par une fonction empirique de T, une valeur de P étant supposée connue, l'équation (3) permet de calculer P en fonction de T par approximations successives.

Nous avons admis, *a priori*, que $f(P)$ était une fonction simple; l'examen des données expérimentales et en particulier celles de Keyes relatives à l'eau, nous a permis d'écrire

$$(4) \qquad 1 - \frac{PV}{RT} = P f(P) = \frac{5}{9} \left(\frac{P}{P_c}\right)^{\frac{2}{3}},$$

P_c étant la pression critique.

Dans ces conditions la formule liant la tension de vapeur aux autres données, prend la forme

$$(5) \qquad \int \frac{1}{RT^2} LM \frac{V}{V - v} dT = \operatorname{Log} P - \frac{5}{6} \left(\frac{P}{P_c}\right)^{\frac{2}{3}} + \text{const.}$$

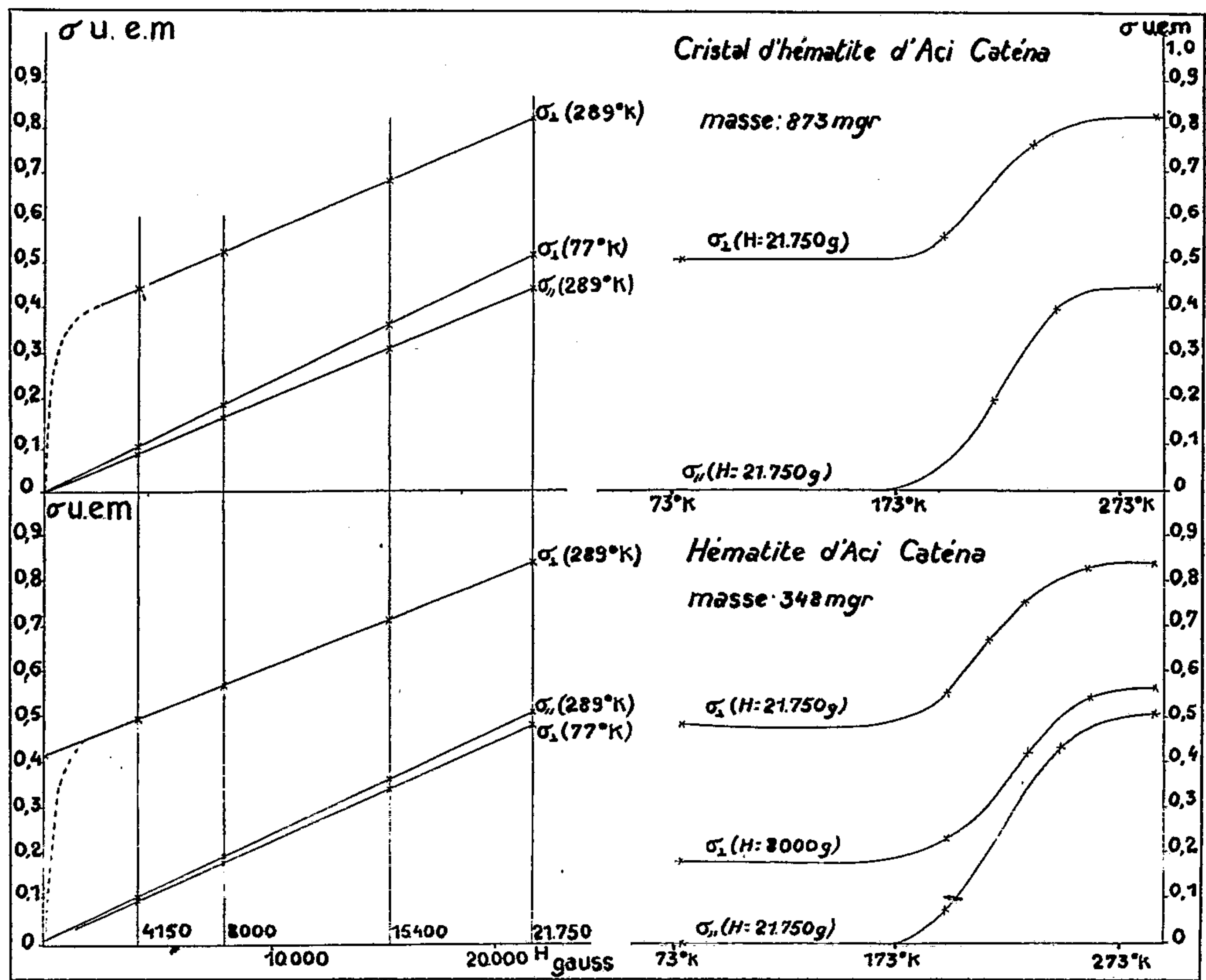
Dans une publication ultérieure, nous montrerons que cette méthode permet de calculer des valeurs de la pression de vapeur tout à fait satisfaisantes.

MAGNÉTISME. — *Propriétés thermomagnétiques de l'oxyde ferrique rhomboédrique*. Note de MM. **Henri Bizette**, **Raymond Chevallier** et **Belling Tsaï**, présentée par M. Gaston Dupouy.

L. Néel et R. Pauthenet [1] ont publié récemment les résultats de l'étude thermomagnétique d'un monocristal d'hématite dans l'intervalle de température 20-950° K. L'échantillon utilisé, provenant de l'île d'Elbe, présentait un important ferromagnétisme suivant l'axe ternaire, ce qui complique l'interprétation des mesures. Mais il existe des cristaux naturels d'hématite présentant suivant l'axe une susceptibilité indépendante du champ et seulement ferromagnétiques dans le plan normal à l'axe [Townsend Smith [2]] et il nous a paru intéressant de reprendre l'étude thermomagnétique sur un tel cristal. Nous avons choisi une lame a^1 provenant d'Aci Catena (Etna) dans laquelle nous avons taillé côte à côte deux parallélépipèdes de masse 348 et 873 mg pour les fragments 1 et 2 respectivement. Les résultats des mesures effectuées à Bellevue entre 73 et 293° K sont représentés sur la figure.

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2172.
(2) *Phys. Rev.*, (2), **8**, 1916, p. 721.

1° La transformation λ s'étale sur un large intervalle (173° K, 253° K) autour d'une température moyenne $T_\lambda = 218°$ K en accord avec les nombres de C. Guillaud ([3]).



2° Au-dessus de 253° K, le cristal présente suivant l'axe une susceptibilité indépendante du champ, il est ferromagnétique normalement à l'axe. L'aimantation spécifique ferromagnétique suit une loi linéaire entre 2 000 à 22 000 g :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi_\perp H.$$

Les coefficients d'aimantation $\chi_\parallel$ et $\chi_\perp$ sont indépendants de la température

	$10^6\chi_\parallel$.	σ_0.	$10^6\chi_\perp$.
Fragment 1	23,5	0,42	19,3
» 2	20,6	0,36	21,2
Moyenne	22,0	0,39	20,2

3° Au-dessous de 173° K, perpendiculairement à l'axe le ferromagnétisme a disparu, $\chi_\perp$ étant toujours indépendant de T et ayant les valeurs suivantes

([3]) *Colloque Int. Grenoble*, 1950, p. 341.

	$10^6\chi_\perp$.	
Fragment 1	22,3	$10^6\chi_\perp$ moyen = 22,9
» 2	23,5	

Suivant l'axe, le coefficient d'aimantation $\chi_{\parallel}$ est devenu nul, montrant que l'axe ternaire est la direction d'antiferromagnétisme spontané, en accord avec les résultats expérimentaux de diffraction des neutrons de Schull, Strauter et Wollan (4) et ceux de Néel et Pauthenet (1).

A noter que l'hématite utilisée contient un peu de fer ferreux (ni Ti_4^+, ni Mn_2^+). Or on sait qu'en général ces ions ferreux sont répartis inégalement dans le cristal (5), ce qui explique que les fragments 1 et 2 taillés côte à côte aient des constantes un peu différentes.

Les valeurs $10^6\chi_{\parallel} = 22,0$ au-dessus de 253° K et $10^6\chi_\perp = 22,9$ au-dessous de 173° K sont très proches. Pourtant les mesures les plus précises sur le plus gros fragment montrent que ces nombres ne sont pas rigoureusement identiques.

Au-dessous de 173° K, on peut calculer le coefficient d'aimantation d'une poudre à l'aide des coefficients d'aimantation principaux :

$$10^6\chi_{\text{moy}} = 10^6\left(\frac{2}{3}\chi_\perp + \frac{1}{3}\chi_{\parallel}\right) = 15,3.$$

Les nombres mesurés par F. J. Morin (6) et C. Guillaud (3) sont de l'ordre de 15 à 16 en accord avec la valeur calculée.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation des ondes électromagnétiques planes dans l'ionosphère.* Note de MM. **Raymond Jancel** et **Theo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie la propagation des ondes électromagnétiques planes dans un milieu ionisé caractérisé par un certain tenseur diélectrique : on en déduit la propriété de biréfringence d'un tel milieu et l'on calcule les indices de réfraction correspondant à deux cas particuliers. On obtient également une formule pour l'atténuation des ondes et leur vitesse de groupe.

1. Ecrivons les équations de Maxwell sous la forme :

$$\overrightarrow{\text{rot}\,\text{H}} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad \text{et} \quad \overrightarrow{\text{rot}\,\text{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}$$

Nous supposerons dans ce qui suit que la perméabilité magnétique du milieu considéré est égale à celle du vide. On peut donc écrire $\vec{B} = \vec{H}$ et,

(4) *Phys. Rev.*, (2), 83, 1951, p. 333.
(5) R. B. Sosman et J. C. Hostetter, *Trans. Amer. Inst. of Min eng.*, 58, 1918, p. 40.
(6) *Phys. Rev.*, (2), 78, 1950, p. 819.

en éliminant $\vec{H}$ entre les équations précédentes, il vient

$$\overrightarrow{\text{rot.rot}\,\text{E}} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \qquad (1)$$

où l'on a $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}$, $\vec{P}$ désignant la polarisation électrique du milieu. Nous supposerons que celui-ci est soumis à un champ magnétique constant parallèle à Oz et que ses propriétés électriques sont définies par les grandeurs K_1, K_2, K'_1 et K'^2_2 que nous avons déjà étudiées ([1]) ([2]).

Comme nous cherchons les ondes planes monochromatiques qui sont solutions de (1), les vecteurs $\vec{D}$ et $\vec{E}$ seront proportionnels à exp $[i\omega(t - \vec{N}.\vec{r}/u)]$ ($\vec{N}$ vecteur unitaire normal à l'onde); u est complexe, sa partie réelle représentant la vitesse de phase, et sa partie imaginaire l'atténuation des ondes. D'autre part $\vec{D}$ et $\vec{E}$ sont liés par une relation de la forme $D_\mu = \sum_\nu \varepsilon_{\mu\nu} E_\nu$ où $\varepsilon_{\mu\nu}$ représente le tenseur diélectrique complexe associé au milieu considéré ([2]). Selon nos résultats antérieurs, on a :

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = 1 - 4\pi\mu\left(K_2 + \frac{iK_1}{\omega}\right), \qquad (2)$$

$$\varepsilon_{xy} = -\varepsilon_{yx} = -4\pi\mu s\left(2K'_2 - \frac{iK'_1}{\omega}\right). \qquad (3)$$

Étant donné la forme du vecteur $\vec{E}$, on voit facilement que ([3]) l'équation (1) devient :

$$\left[1 - \left(\frac{u}{c}\right)^2 (\varepsilon)\right]\vec{E} - (\vec{N}.\vec{E})\vec{N} = 0 \qquad (4)$$

où (ε) représente l'opérateur associé au tenseur $\varepsilon_{\mu\nu}$. Nous supposerons que $\vec{N}$ est dans le plan yOz et fait un angle φ avec Oz, de sorte qu'il a pour composantes $(0, \sin\varphi, \cos\varphi)$. L'équation (4) représente un système de trois équations homogènes en E_x, E_y, E_z qui détermine les composantes de $\vec{E}$ et dont la condition de compatibilité permet de calculer u.

2. *Indice de réfraction.* — Le système (4) a une solution si son déterminant est nul; on obtient une équation bicarrée en c/u, soit :

$$\varepsilon_{xx}\left(\frac{c}{u}\right)^4 - (2\varepsilon_{xx}^2 + \sin^2\varphi\,\varepsilon_{xy}^2)\left(\frac{c}{u}\right)^2 + \varepsilon_{xx}(\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{xy}^2) = 0. \qquad (5)$$

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 788.

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1478. (Dans les équations (10), lire à la place de J et J', J_1 et J'_1 qui sont égales respectivement à $\int J\,dt$ et $\int J'\,dt$).

([3]) E. Åström, *Arkiv för Fysik*, **2**, 42, 1950, p. 443.

On a deux solutions en $(c/u)^2$ qui sont données par :

$$\left(\frac{c}{u}\right)^2 = \frac{2\varepsilon_{xx}^2 + \sin^2\varphi\varepsilon_{xy}^2 \pm \sqrt{\varepsilon_{xy}^4 \sin^4\varphi - 4\varepsilon_{xx}^2\varepsilon_{xy}^2\cos^2\varphi}}{2\varepsilon_{xx}}. \quad (6)$$

Le système (4) admet donc deux solutions correspondant aux deux indices possibles déterminés par (6) et qui montrent la biréfringence de l'ionosphère Nous donnerons les résultats pour deux cas particuliers :

a. Propagation le long du champ magnétique : on a dans ce cas $\varphi = 0$, d'où :

$$\left(\frac{c}{u}\right)_1 = \sqrt{\varepsilon_{xx} + i\varepsilon_{xy}} \qquad \left(\frac{u}{c}\right)_2 = \sqrt{\varepsilon_{xx} - i\varepsilon_{xy}}. \quad (7)$$

b. Propagation perpendiculaire au champ magnétique : on a alors $\varphi = (\pi/2)$, d'où

$$\left(\frac{c}{u'}\right)_1 = \sqrt{\varepsilon_{xx}} \qquad \left(\frac{c}{u'}\right)_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_{xx}^3 + \varepsilon_{xy}^2}{\varepsilon_{xx}}}. \quad (8)$$

3. *Atténuation*. — La grandeur c/u représente l'indice de réfraction complexe et on peut poser $(c/u)^2 = (n - ik)^2 = L - iM$ ce qui définit l'indice de réfraction réel n [tel que la vitesse de phase est $V = (c/n)$] et le coefficient d'atténuation $\beta = \omega k/c$. L'on a immédiatement $n^2 - k^2 = L$ et $2nk = M$ d'où

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{L + \sqrt{L^2 + M^2}}, \qquad k = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{-L + \sqrt{L^2 + M^2}} \quad (9)$$

Les grandeurs L et M se calculent directement en fonction de K_1, K_2, K'_1 et K'_2 à partir des équations (2) et (3).

4. *Vitesse de groupe et polarisation*. — La vitesse de groupe s'écrit avec les notations précédentes : $u = c\,d\omega/d(n\omega)$ et la connaissance de L et M détermine u.

On obtient la polarisation en résolvant les équations (4) pour une valeur donnée de c/u et en calculant le rapport des composantes de $\vec{E}$ évaluées dans le plan $(\vec{E}, \vec{H})$ par exemple. On obtient dans les deux cas particuliers étudiés : à $(c/u)_1$ correspond une polarisation circulaire gauche et à $(c/u)_2$ une polarisation circulaire droite. On verrait de même dans le deuxième cas que l'on a des ondes polarisées rectilignement.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sur une correspondance entre lentilles électroniques et quadripôles électriques*. Note (*) de M. **François Bertein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Une méthode récemment décrite [1] ramène l'étude des trajectoires en optique électronique à celle d'une ligne électrique artificielle; elle met à profit une analogie facile à préciser entre éléments d'optique et circuits.

(*) Séance du 18 mai 1953.

[1] P. Grivet et Y. Rocard, *Revue Scientifique*, 1949, p. 85; A. Hampikian, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1864.

Soit dans l'approximation de Gauss une lentille séparant deux milieux d'indices n, n'; désignons par r, u/n, r', u'/n', les paramètres géométriques définissant un incident quelconque et l'émergent correspondant (*fig.* 1). Ces paramètres sont liés par deux relations linéaires qui fixent entièrement les propriétés de chaque lentille particulière. Soit, d'autre part, un quadripôle électrique formé d'éléments réactifs (inductances, capacités) en régime sinusoïdal; désignons par v, ji, v', ji' ($j=\sqrt{-1}$) les amplitudes complexes des tensions et courants aux bornes d'entrée et de sortie. Si l'on établit la correspondance $r \rightarrow v$, $r' \rightarrow v'$, $u \rightarrow i$, $u' \rightarrow i'$, il existe pour chaque lentille un quadripôle équivalent, c'est-à-dire régi par les mêmes équations.

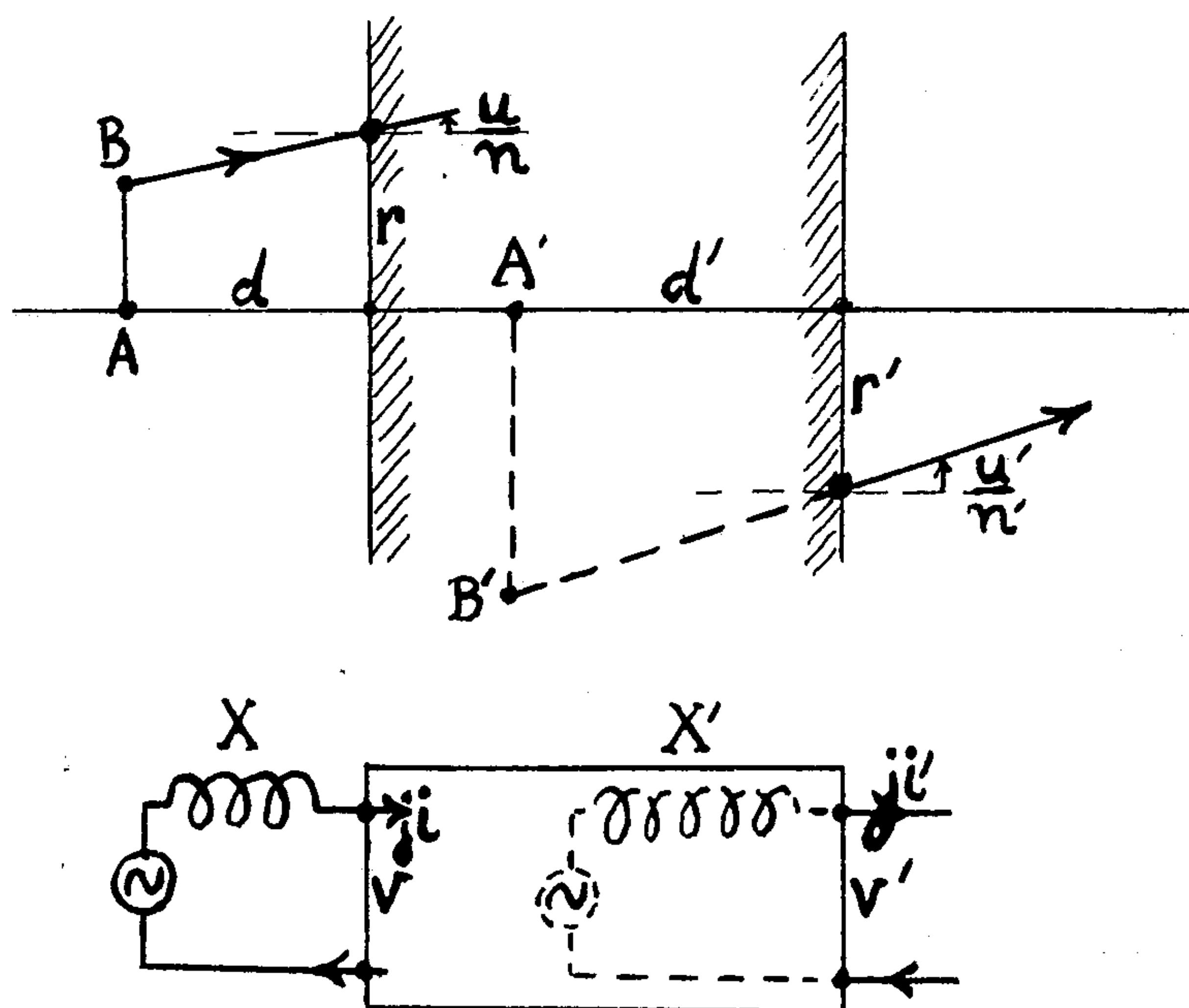


Fig 1.

Un point objet vu à la distance d équivaut en outre dans les mêmes conditions à une réactance $X = -(d/n)$ s'il est sur l'axe; s'il est en dehors de l'axe, il équivaut à un générateur ayant la réactance interne X; dans la figure 1, par exemple, d est négatif, de sorte que X est une inductance $L\omega$.

On peut par suite concevoir des équivalences pour des associations optiques dont la figure 1 donne l'exemple le plus simple : la réactance du générateur vu à travers le quadripôle est $X' = -(d'/n')$ où d' est l'abscisse image. L'existence des plans conjugués AB, A'B', exprime que X' ne dépend pas de la force électromotrice du générateur : c'est le théorème de Thévenin. La détermination de couples de points conjugués AA', points cardinaux, se ramène à des *mesures de réactances de sortie* X' du quadripôle équivalent connecté à des réactances X appropriées. Les pertes présentées pour les éléments de circuits n'occasionnent

pratiquement aucune erreur dans ces déterminations; on sait, en effet qu'elles n'introduisent que des corrections de second ordre dans les valeurs des réactances.

En optique électronique l'équivalence peut aussi bien s'établir en prenant les trajectoires réduites, c'est-à-dire les solutions de l'équation de Picht dans le cas électrostatique de révolution. C'est là l'objet de la méthode ([1]) dont ce qui précède permet en outre de voir l'extension aux *cathodes et miroirs électroniques*.

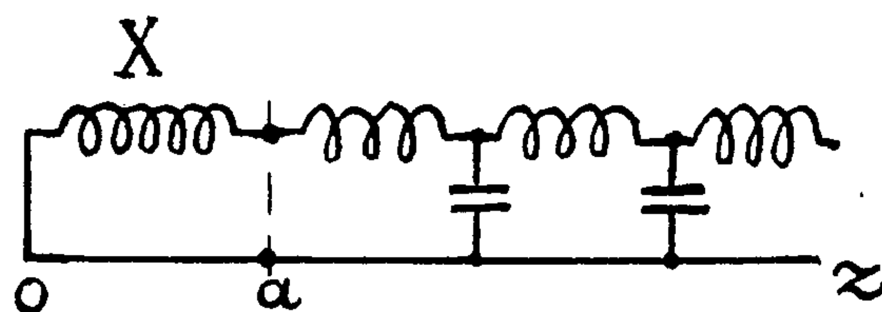


Fig. 2.

Dans ce dernier cas, le potentiel $\Phi(z)$ sur l'axe s'annule à l'origine $O(z=0)$ et par suite la fonction $(3/16)\,T^2(z)$ y devient infinie; il existe en conséquence au voisinage de O une petite région Oa où il n'est pas possible de construire la ligne artificielle. Les deux trajectoires fondamentales Γ_1, Γ_2 (centre et sommet) y sont toutefois connues avec une bonne précision, le potentiel se réduisant alors à $\Phi = Ez$; ce sont respectivement $r = z^{1/4}$ et $r = z^{3/4}$. A la sortie de Oa chacune de ces trajectoires fournit ainsi un point virtuel connu que l'on remplacera par sa réactance équivalente, soit respectivement X_1 et X_2. Il suffira d'y connecter la ligne associée au reste du système optique (*fig.* 2) pour obtenir l'équivalent électrique de la cathode ou du miroir dans leur totalité. Une autre méthode consisterait à substituer une fonction finie à la fonction $(3/16)\,T^2(z)$, ce qui est possible à l'aide d'un changement approprié sur la variable z [par exemple ([2])].

Une question importante au point de vue pratique sera examinée prochainement : celle de savoir si l'on peut établir une équivalence entre lentilles et quadripôles de résistances pures en courant continu.

SPECTROSCOPIE. — *Mesure de l'intensité des raies de vibration-rotation de l'oxyde de carbone.* Note (*) de Mme **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a mesuré les intensités relative et absolue des raies de la bande fondamentale de l'oxyde de carbone, et d'une manière indirecte, la largeur de ces raies. La variation de l'absorption avec la longueur de cuve se représente très bien par une formule assez simple.

([2]) M. Bernard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 606.

(*) Séance du 18 mai 1953.

La méthode de mesure a été exposée dans une Note précédente [1]. Nous l'avons appliquée aux raies de la bande fondamentale de l'oxyde de carbone, obtenues avec un spectrographe Perkin Elmer 12 C à prisme de fluorure de lithium.

1. Les spectres ont été enregistrés avec 11 cuves de longueurs comprises entre 0,25 et 80 mm, remplies de CO à la pression atmosphérique. Pour chaque raie nous construisons la courbe $y=(a/l)(1-T)$ fonction de l, où l est la longueur de cuve, a la largeur de fente dans le spectre et T la transmission minimum relative à cette raie. La valeur de y, extrapolée pour $l=0$, donne la valeur de l'intensité α de la raie. La courbe présente une courbure très forte au voisinage de $l=0$ et il est nécessaire, pour ne pas commettre d'erreur grossière sur l'intensité, d'atteindre des valeurs très petites de l. Nous avons mesuré de cette manière l'intensité des raies $+1$, $+2$ et $+15$ à 30 dans la branche R et de même dans la branche P; pour les autres, les plus intenses, il aurait fallu des cuves encore plus petites, de longueur inférieure à 0,1 mm. De chacune des valeurs ainsi trouvées, on peut déduire, par le calcul, l'intensité totale α_0 de la bande et cette valeur doit être la même pour toutes les raies si les intensités relatives mesurées sont conformes à la théorie. C'est bien ce que l'on observe et l'on trouve $\alpha_0 = 241\ \text{cm}^{-2}\ \text{atm}^{-1}$, valeur en excellent accord avec celle de Penner et Weber pour la bande globale, $237\ \text{cm}^{-2}\ \text{atm}^{-1}$, et bien inférieure à celle de Matheson $394\ \text{cm}^{-2}\ \text{atm}^{-1}$.

2. Des considérations théoriques simples nous ont donné la formule suivante pour représenter la variation de l'absorption avec la longueur de la cuve

$$z^2 = \frac{a_0 x}{2}\left[1 - e^{-\frac{2x}{a_0}}\right] \tag{1}$$

où $z=a(1-T)$, $x=\alpha l$ et où a_0 est une constante pour une pression et une température données. Pour la vérifier, nous avons placé sur un même graphique tous les points $z(x)$ pour toutes les raies étudiées; ils se placent effectivement, aux erreurs d'expérience près, sur une même courbe et, pour $x<7$, c'est-à-dire pour une absorption inférieure à 50% environ, cette courbe est très bien représentée par la formule (1). Celle-ci possède les caractères suivants : pour x petit, un développement en série du second terme permet de retrouver la formule théorique

$$z = \alpha - \frac{1}{2}\frac{\alpha^2 l}{a_0}, \tag{2}$$

point de départ de notre méthode de mesure [1]. Pour x assez grand (en pratique $>0,5$), on a

$$z^2 = \frac{a_0}{2} x. \tag{3}$$

Nous avons trouvé $a_0/2 = 0,100\ \text{cm}^{-1}$.

[1] J. VINCENT-GEISSE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2216.

La courbe $z(x)$ permet d'obtenir les résultats suivants :

a. les courbes $z(l)$ sont les mêmes, à l'échelle des l près. Donc, pour obtenir les intensités relatives de deux raies, il suffit de construire sur un même graphique, les courbes $z(l)$ relatives à ces raies et de tracer une parallèle à l'axe des l. Le rapport des abscisses des points de rencontre est égal à l'inverse du rapport des intensités. [Cette méthode est semblable à celle préconisée par Bourgin ([2]), avec des ordonnées différentes.]

b. une raie quelconque d'un spectre étant considérée, on connaît z et l, on en déduit α par lecture directe de la courbe $z(x)$ ou, pour x grand, par application de la formule (3). Nous avons déterminé de cette manière l'intensité des raies centrales pour lesquelles l'extrapolation à longueur nulle n'avait pu être faite.

3. Nous avons calculé la largeur des raies de plusieurs manières :

a. la constante a_0 de la formule (1) est reliée à la largeur des raies. Pour x petit, la formule (2) nous montre, ([1]), que a_0 est la largeur de la raie rectangulaire équivalente. Si Δ désigne la demi-largeur de raie de Lorentz, nous avons $a_0 = \pi\Delta$. Donc $\Delta = 0{,}064\,\text{cm}^{-1}$, valeur en accord satisfaisant avec celle, ($0{,}080\,\text{cm}^{-1}$), de Penner et Weber, trouvée par une tout autre méthode.

b. pour l petit, la valeur de a_0 nous est fournie par la tangente, pour $l = 0$, de la courbe $y(l)$. Si nous désignons par l_0 le point où cette tangente coupe l'axe des l, nous avons : $a_0 = \alpha l_0/2$.

c. pour l plus grand, la valeur de a_0 nous est fournie par le rapport $2z^2/x$.

4. De la valeur de α_0 on peut déduire celle de ε, charge fictive des atomes. On trouve $\varepsilon = 3{,}1.10^{-10}$ u. e. s. C. G .S. ou encore $\varepsilon = 0{,}65\,e$ où e est la charge de l'électron.

SPECTROSCOPIE. — *Sur une propriété générale de la théorie des perturbations du modèle métallique linéarisé.* Note (*) de M. **Serge Nikitine**, présentée par M. Jean Cabannes.

Si ν_{fg} est le nombre d'onde de la première bande d'absorption ([1]) (f, état occupé le plus élevé ; g, état vide le plus bas) d'une polyméthine et ν^*_{fg} celui de la même polyméthine dans laquelle on a substitué un azote au carbone central, la différence $\nu^*_{fg} - \nu_{fg} = \Delta\nu_{fg}$ est positive (effet hypsochrome) ou négative (effet bathochrome) suivant que le nombre des doubles liaisons conjuguées de la chaîne est pair ou impair.

([2]) *Phys. Rev.*, 29, 1927, p. 794.

(*) Séance du 18 mai 1953.

([1]) S. Nikitine, *J. Chim. Phys.* (sous presse), pour la bibliographie, *voir* S. Nikitine, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 175.

H. Kuhn ([2]) et indépendamment El Komoss ([3]) ont traité ce problème dans l'approximation du modèle métallique (M.M.), mais ont obtenu des résultats opposés, bien que les méthodes de calcul utilisées, approximatives dans un cas ([2]), plus rigoureuses ([3]) dans l'autre, aient été basées sur le même principe.

Nous allons montrer que la contradiction entre les résultats obtenus par ces deux auteurs est due à une propriété générale de la théorie des perturbations dans l'approximation du M.M. Nous nous limiterons aux perturbations du premier ordre. Supposons ([2]), ([3]) que le M. M. des deux molécules (polyméthine simple et polyméthine perturbée) comporte une boîte de potentiel $V = 0$, à bords imperméables et de longueur L, mais dans la molécule perturbée au centre de la boîte de potentiel, le potentiel sera constant et égal à $V \neq 0$ sur une longueur $a/2$ de part et d'autre du milieu. Dans le cas d'une substitution du carbone central par un atome d'azote la perturbation peut être schématisée par un puits de potentiel $V < 0$. Mais la théorie s'applique également au cas d'une perturbation par une barrière de potentiel $V > 0$. Les fonctions d'ondes de la molécule non perturbée sont

$$\psi = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{k\pi}{L} x \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots),$$

où x est la variable de position dans la boîte de potentiel et k le nombre quantique métallique. Si E_k est le niveau d'énergie correspondant, celui de la molécule perturbée est :

$$E_k^* = E_k + \varepsilon_k, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon_k = \frac{2V}{L} \int_{\frac{L-a}{2}}^{\frac{L+a}{2}} \sin^2 \frac{k\pi x}{L}\, dx.$$

Alors, si $k = n$ pour le niveau f et $k = n + 1$ pour le niveau g, on a

$$\Delta\nu_{fg} = \nu_{fg}^* - \nu_{fg} = \frac{1}{hc}(\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n).$$

On trouve que cette quantité est

$$\Delta\nu_{fg} = \frac{-V}{\pi hc}\left[\frac{(-1)^{n+1}}{(n+1)} \sin\left(\frac{\pi(n+1)a}{L}\right) - \frac{(-1)^n}{n} \sin\left(\frac{\pi n a}{L}\right)\right] \qquad \text{ou} \qquad \Delta\nu_{fg} = \frac{(-1)^n V}{\pi hc} S,$$

avec

$$S = \frac{1}{n+1} \sin\left(\frac{\pi(n+1)a}{L}\right) + \frac{1}{n} \sin\left(\frac{\pi n a}{L}\right),$$

S s'annule et change de signe une première fois pour

$$\frac{a}{L} = p \approx \frac{2n+1}{2n(n+1)};$$

([2]) *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 2371.

([3]) A paraître prochainement.

$S > o$ pour $a/L < p$ et $S < o$ pour $a/L > p$. Considérons une perturbation par un puits de potentiel, $V < o$. On distingue alors deux cas :

1° *n pair :*

$\Delta\nu_{fg} < o$ pour $a/L < p$ (Kuhn), l'effet est *bathochrome* ;

$\Delta\nu_{fg} > o$ pour $a/L > p$ (El Komoss), l'effet est *hypsochrome*.

2° *n impair :*

$\Delta\nu_{fg} < o$ pour $a/L > p$ (El Komoss), l'effet est *bathochrome* ;

$\Delta\nu_{fg} > o$ pour $a/L < p$ (Kuhn), l'effet est *hypsochrome*.

Pour une barrière de potentiel ($V > o$) les conclusions sont inverses.

Ainsi l'effet d'une perturbation par un puits de potentiel peut avoir des effets du même signe (bathochromes ou respectivement hypsochromes) pour des valeurs de n pair et impair, suivant la valeur que l'on admet pour a/L. Nous avons admis dans nos calculs que le nombre d'électrons π métalliques est égal au double du nombre des doubles liaisons (4) ($M - 1$ électrons, M nombre d'atomes donneurs d'électrons π). Kuhn admet qu'il y en a $M + 1$. Il résulte de ce que nous avons vu que l'on peut prévoir dans la théorie à $M - 1$ électrons avec $a/L > p$ les mêmes effets que Kuhn prévoit avec la théorie de $M + 1$ électrons avec $a/L < p$. La valeur plausible de a/L est délicate à prévoir. Une valeur un peu supérieure à p (El Komoss) paraît raisonnable, les valeurs prises par Kuhn étant probablement trop petites.

Le fait remarquable que, pour la même valeur de n, la théorie prévoit un effet hypsochrome ou bathochrome, suivant que a/L est plus grand ou plus petit que p, est en rapport avec la circonstance que la demi-longueur d'onde des F. O. des niveaux f et g est plus grande ou plus petite que a, la largeur de la perturbation.

Le cas de la barrière de potentiel sera discuté plus en détail ultérieurement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du radon inclus dans les microcristaux d'halogénures des émulsions photographiques pour recherches nucléaires.* Note (*) de MM. **Léopold Vigneron**, **Raymond Chastel** et Mme **Jeannine Génin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Une émulsion Ilford C_2, dont les grains d'halogénures ont un rayon voisin de 10^{-5} cm est imprégnée de radium, puis lavée 48 h après. Une partie du radon formé reste incluse dans les cristaux et, si toutefois il sort de ceux-ci, n'en sort que très lentement.

Nous avons précédemment signalé (1) que, dans une émulsion imprégnée de

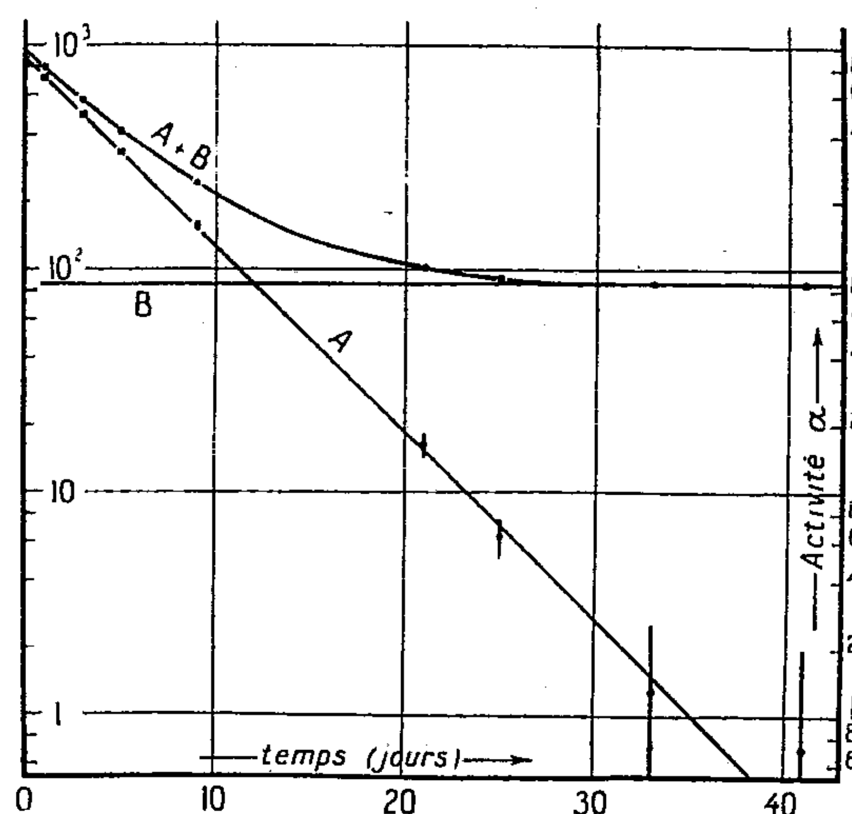
(4) S. Nikitine et S. G. El Komoss, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 798, *voir* également les publications suivantes des mêmes auteurs, *loc. cit.*

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) L. Vigneron, R. Chastel et Mme J. Genin, *Communication à la Société française de Physique*, séance du 27 mai 1953. *J. Phys. Rad.*, 1953 (sous presse).

radium, si l'on compare les nombres observés d'étoiles (α de Ra, Rn, RaA, RaC′) et de traces simples (α de Ra), on constate qu'environ la moitié des étoiles attendues manquent et sont remplacées par la trace solitaire d'un α du radium. Nous en avons donné l'interprétation suivante : si l'atome de radon termine son recul dans un cristal d'halogénure d'argent, il est prisonnier du réseau cristallin, ne diffuse pas et, s'il se désintègre ensuite, une étoile à quatre branches est observée; par contre, si l'atome de radon termine son recul dans la gélatine interstitielle, il diffuse dans celle-ci, gagne en quelques minutes la surface de l'émulsion, s'échappe et ne peut plus donner lieu à la formation d'une étoile.

Il nous a paru intéressant de mettre directement en évidence l'existence du radon « fixé ». Une plaque Ilford C_2, dont les microcristaux d'halogénures ont un rayon voisin de 10^{-5} cm a été imprégnée de radium, séchée et abandonnée 48 h. A cet instant, pris comme temps zéro de l'expérience, l'activité du radon, compte tenu du déficit voisin de 50 % que nous venons de rappeler, est environ 15 % de l'activité du radium introduit dans l'émulsion. Pour enlever le radium, la plaque est lavée 24 h à l'eau courante, elle est ensuite séchée sans être ni révélée, ni fixée.



L'activité de la plaque est alors suivie avec un compteur à étincelles à plusieurs fils, construit par M. Savel ([2]). La figure, dans laquelle les ordonnées sont logarithmiques, montre la courbe de décroissance observée (courbe A + B) qui se décompose en un terme décroissant (droite A) constituant, au temps zéro, environ 90 % de l'activité, et un terme constant (droite B) représentant environ 10 % de l'activité initiale. Le terme A correspond au radon inclus dans les cristaux, sa période de décroissance est $T = 3{,}6 \pm 0{,}25$ jours.

([2]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2596.

Le compteur utilisé, commode en ce qu'il ne compte que les particules α, donne, dans les conditions où nous l'avons utilisé, à l'air libre, des fluctuations qui dépassent d'environ 5 % les fluctuations statistiques, ce qui a limité la précision dans la détermination de la période T.

Si T est exactement 3,82 jours, période du radon, valeur compatible avec nos mesures, cela signifie que le radon ne sort pas des cristaux et qu'il se désintègre sur place.

Si nous admettons qu'il y a une différence réelle entre la période mesurée T et la période du radon, cela signifie que T est la résultante de deux périodes partielles : 3,82 jours, période radioactive et θ, correspondant à la diffusion du radon hors des grains (une fois sorti d'un grain, le radon diffuse dans la gélatine et s'échappe). On a

$$\theta = \frac{3{,}82\,\mathrm{T}}{3{,}82 - \mathrm{T}}.$$

Avec $\mathrm{T} = 3{,}6$ jours, on trouve $\theta = 62$ jours; à l'extrême limite, avec $\mathrm{T} = 3{,}35$ jours, on trouverait $\theta = 27$ jours. Nous pouvons donc affirmer que, si le radon sort des microcristaux, cette sortie, à une température voisine de 15°, s'effectue avec une « période » d'au moins 27 jours.

L'existence du terme constant, B, montre que tout le radium n'a pas été enlevé. Comme nous avons constaté qu'un lavage de 3 h enlève presque autant d'activité qu'un lavage de 24 h, il faut admettre que certains atomes de radium sont solidement liés, soit qu'ils entrent en combinaison avec des groupements acides de la gélatine, soit qu'ils s'adsorbent à la surface des grains de bromure d'argent.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contrôle conductimétrique de la séparation d'ions sur colonnes de résine échangeuse d'ions.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Baticle**, présentée par M. Pierre Jolibois.

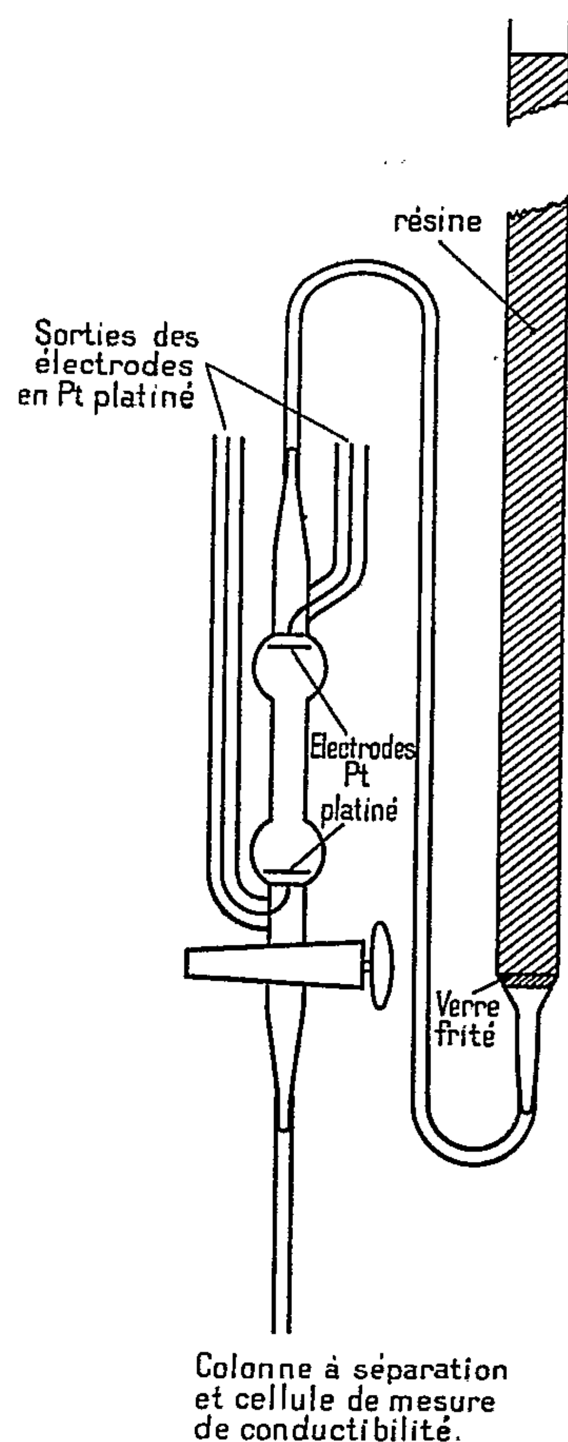
On sait que, en faisant passer une solution contenant plusieurs ions à travers une colonne remplie d'une substance d'échange, il est possible, par élution à l'aide d'un liquide approprié, d'obtenir une séparation de ces ions. Le plus souvent l'analyse des produits recueillis est faite par titrage chimique. Étant donné que ces séparations portent, en général, sur des substances électrolysables, nous avons pensé qu'il était possible de suivre l'élution par mesure continue de la conductivité à la sortie de la colonne. Le passage des cations dans l'éluat se traduit alors par une variation de conductivité qui, dans certains domaines, peut être regardée comme proportionnelle à la concentration des cations. En traçant les

---

(*) Séance du 20 avril 1953.

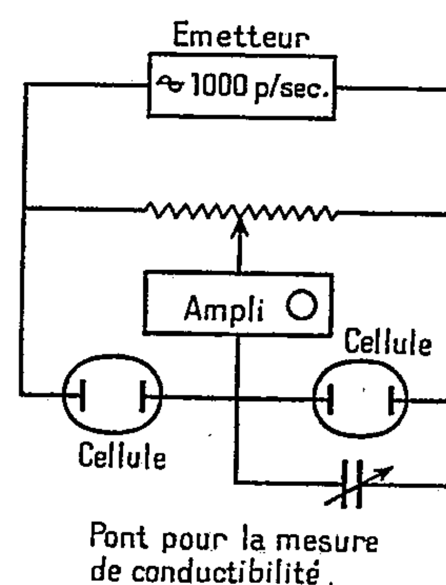
courbes de variation de conductibilité de l'éluat en fonction du volume du liquide écoulé, on obtient des courbes typiques d'élution.

Nous avons utilisé les dispositifs habituels de séparation sur résines. L'éluat à la sortie de la colonne passait dans une cellule de conductivité, construite spécialement pour permettre la mesure sur une très petite quantité (1 cm³ environ) de liquide. (Voir *fig.* 1, la colonne et la cellule.) L'éluat circulait dans la cellule et était recueilli dans des éprouvettes graduées.



Colonne à séparation et cellule de mesure de conductibilité.

Fig. 1.



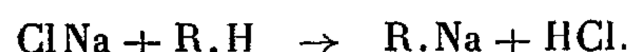
Pont pour la mesure de conductibilité.

Fig. 2.

La mesure de conductibilité doit donc être faite au moyen d'un pont de Kohlrausch à haute sensibilité construit à cet effet (*fig.* 2). Ce pont comprend deux cellules identiques, montées en différentiel. La cellule servant d'étalon est remplie d'éluant; dans l'autre circule l'éluat. Les deux cellules sont plongées dans un même bain de mercure, ce qui évite les erreurs dues aux variations de température. Le pont de conductibilité permet d'obtenir une précision de 10^{-3} à 10^{-4} suivant le domaine de résistance considéré. La grande valeur de la précision n'est obtenue que grâce

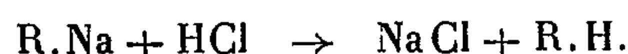
à certaines précautions, principalement il est nécessaire de faire une compensation du pont en capacité, aussi exacte que possible; la lecture se fait au moyen d'un trèfle cathodique.

Nous avons par ce procédé obtenu la séparation de différents cations : Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{++}. Pour cela, nous nous sommes servis de deux résines, Amberlite IR-100 et Dowex 50, qui ont donné toutes deux de bons résultats. Les diamètres des grains de résine variaient de 0,20 à 0,10 mm. Les colonnes employées avaient de 12 à 30 cm de hauteur et 8 mm de diamètre. Ces colonnes étaient au départ lavées avec l'éluant employé (HCl à différentes concentrations : N, N/2, N/4, N/5, N/10, etc.). Les cations à l'état de chlorures, en solutions voisines de N/2 dans l'éluant, HCl en l'occurence, introduits au sommet de la colonne, se fixent sur la résine suivant le schéma :



$$\mathrm{ClNa + R.H \rightarrow R.Na + HCl.}$$

Lorsqu'on fait passer, ensuite, l'éluant HCl à un débit donné, environ 60 cm³ à l'heure, ce dernier provoque dans la colonne un déplacement des différents ions préalablement fixés, conformément au schéma :



$$\mathrm{R.Na + HCl \rightarrow NaCl + R.H.}$$

Les différents cations se déplacent à des vitesses différentes, et à la sortie de la colonne ils apparaissent dans l'ordre Na, K, Rb, Mg. Lorsque

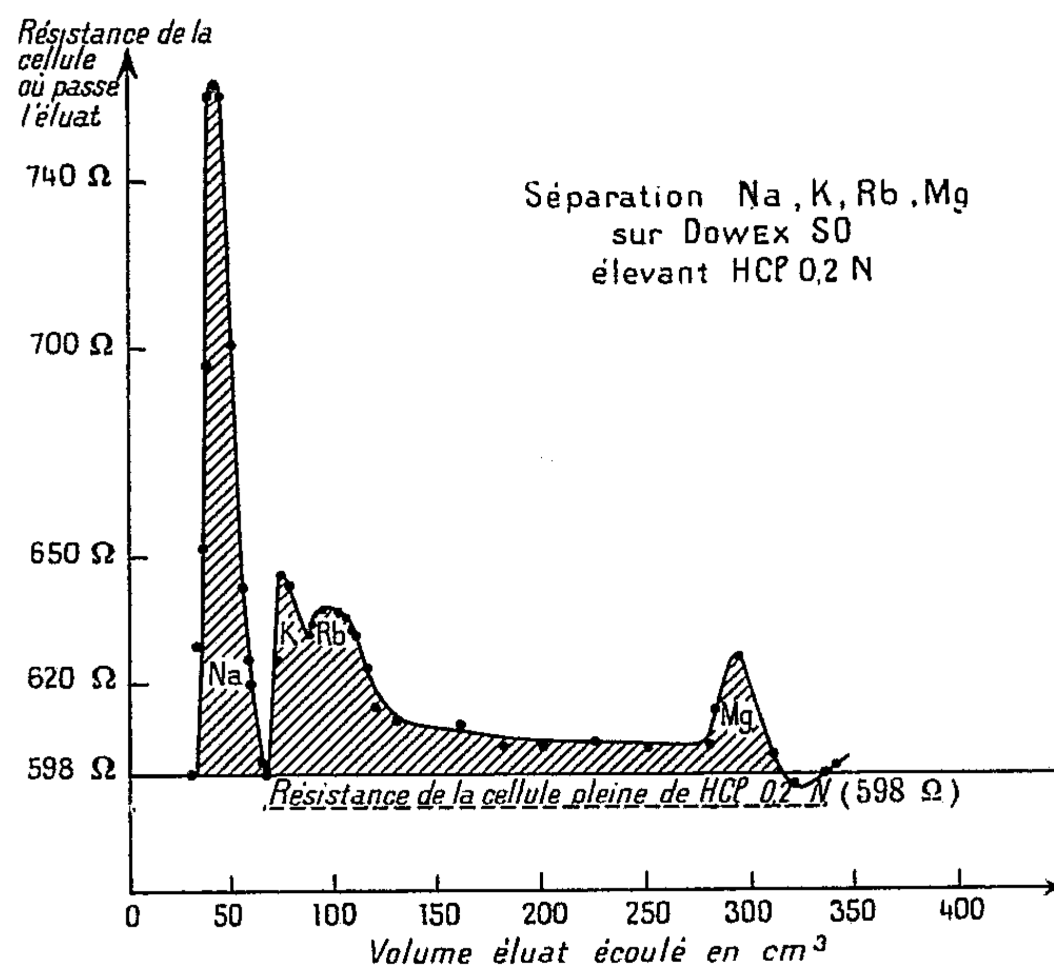


Fig. 3.

un cation est élué, la résine adsorbe un ion H de sorte que, en même temps que la concentration de l'éluat en cations croît, la concentration en ions H

diminue. La mobilité de tous les cations étant inférieure à celle de l'ion H, la conductibilité de l'éluat décroît et la résistance de la cellule de mesure croît. C'est cette résistance que nous avons mesurée et ses variations en fonction du volume du liquide écoulé donnent la courbe de la figure 3, dans le cas d'une séparation des ions Na, K, Rb, Mg, en solutions : NaCl 0,43 N, KCl 0,34 N, RbCl 0,41 N, $MgCl_2$ 0,46 N, éluant : HCl 0,2 N, sur une colonne de 12 cm de hauteur, 8 mm de diamètre, remplie de Dowex 50, séparation donnée à titre d'exemple.

Nous avons contrôlé d'autres séparations à l'aide de cette méthode, et vérifié les résultats obtenus par les voies chimiques ordinaires.

Ces premiers résultats mettent donc en évidence la possibilité d'analyser un éluat chromatographique par une méthode conductimétrique qui, convenablement adaptée à un problème doit donner des résultats beaucoup plus rapides que les méthodes utilisées couramment.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Surtension de cuivre en solution de* $(PO_4)_2Cu_3 + PO_4H_3$ *en présence d'alcool polyvinylique*. Note (*) de M. **Minko Balkanski**, présentée par M. Pierre Jolibois.

L'étude de la surtension du cuivre en solution de phosphate additionnée d'acide phosphorique a été effectuée au moyen du montage classique d'opposition. Le phosphate de cuivre étant insoluble dans l'eau nous avons dû ajouter de l'acide phosphorique pour augmenter la solubilité. Toutes les expériences ont été effectuées à l'air libre.

Les courbes de surtension en fonction de la densité de courant pour des solutions de $(PO_4)_2Cu_3$ M/10 et PO_4H_3 2M ont la même allure que les courbes que nous avons obtenues dans le cas de sulfate [1] et de nitrate [2] de cuivre. Ici on observe également un relèvement brusque de la courbe de l'intensité de courant en fonction de la surtension dans un domaine précédant l'intervention du phénomène de diffusion. On peut ainsi définir une surtension limite η_∞ qui correspond à une très faible énergie d'activation. Pour le cuivre en solution de $(PO_4)_2Cu_3$ M/10 + PO_4H_3 2M cette surtension limite est de 60 mV, du même ordre de grandeur que pour les solutions de $(NO_3)_2Cu$ M/10 ou SO_4Cu M/10 sans addition d'acide où $\eta_\infty \approx 58$ à 60 mV. Ce qui montre que dans les mesures de la surtension cathodique du cuivre dans des solutions de sels simples, seule intervient l'activité de l'ion Cu^{++} et qu'il n'y a pas d'effet d'anions. Ces résultats sont en accord avec la théorie de la surtension de R. Audubert [3]

(*) Séance du 18 mai 1953.

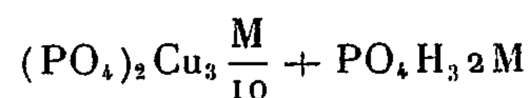
(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 921.

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1421.

(3) *Discr. far. Soc.*, n° 1, 1947.

et montrent que la formule que l'on en déduit est applicable aussi dans le cas du cuivre en solution de phosphate.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool polyvinylique dans la solution de



$$(PO_4)_2Cu_3\frac{M}{10} + PO_4H_3\,2M$$

on observe une diminution de la surtension ce qui correspond à un déplacement du relèvement de la courbe de surtension-intensité de courant vers les faibles surtensions (*fig.* 1).

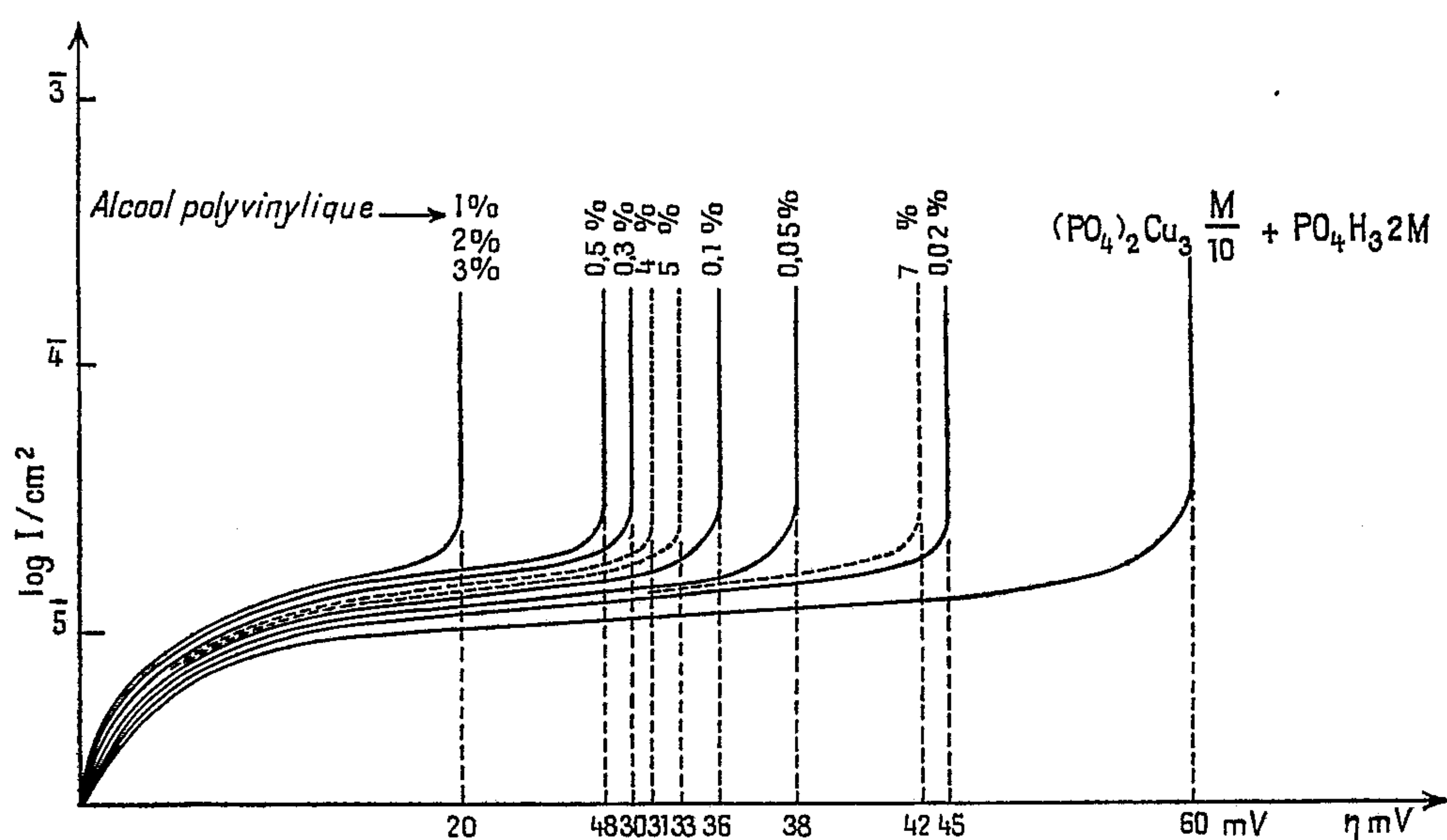


Fig. 1.

Cette diminution de η_∞ est proportionnelle à la concentration d'alcool polyvinylique ajouté : elle est considérable pour les très faibles concentrations, devient stationnaire pour des concentrations comprises entre 1 et 3 % et disparaît progressivement ensuite avec l'augmentation de la concentration.

Cet effet est exactement opposé à celui observé pour les solutions de sels de cuivre dans lesquelles nous n'avions pas ajouté d'acides minéraux. Dans ce dernier cas on pouvait parler d'une diminution de l'activité de l'ion Cu^{++} dans la solution du fait de la formation de complexes ternaires alcool polyvinylique-eau-électrolyte. Dans le cas des solutions de phosphate et acide phosphorique nous sommes en présence d'une augmentation de l'activité de l'ion Cu^{++}. La surtension pour laquelle l'énergie d'activation nécessaire pour le passage de l'ion solvaté à l'ion sec devient très faible, est plus petite pour les solutions avec alcool polyvinylique que pour les solutions de sel pur. En solution aqueuse les ions Cu^{++} et H^{+} sont hydratés de même que les ions PO_4^{---} dont la charge

totale est grande et dont le rayon doit être de l'ordre de 2,90 Å [4]. Dans une solution très riche en acide phosphorique (2M) presque toutes les molécules d'eau sont orientées dans le champ des ions et lorsqu'on ajoute de l'alcool

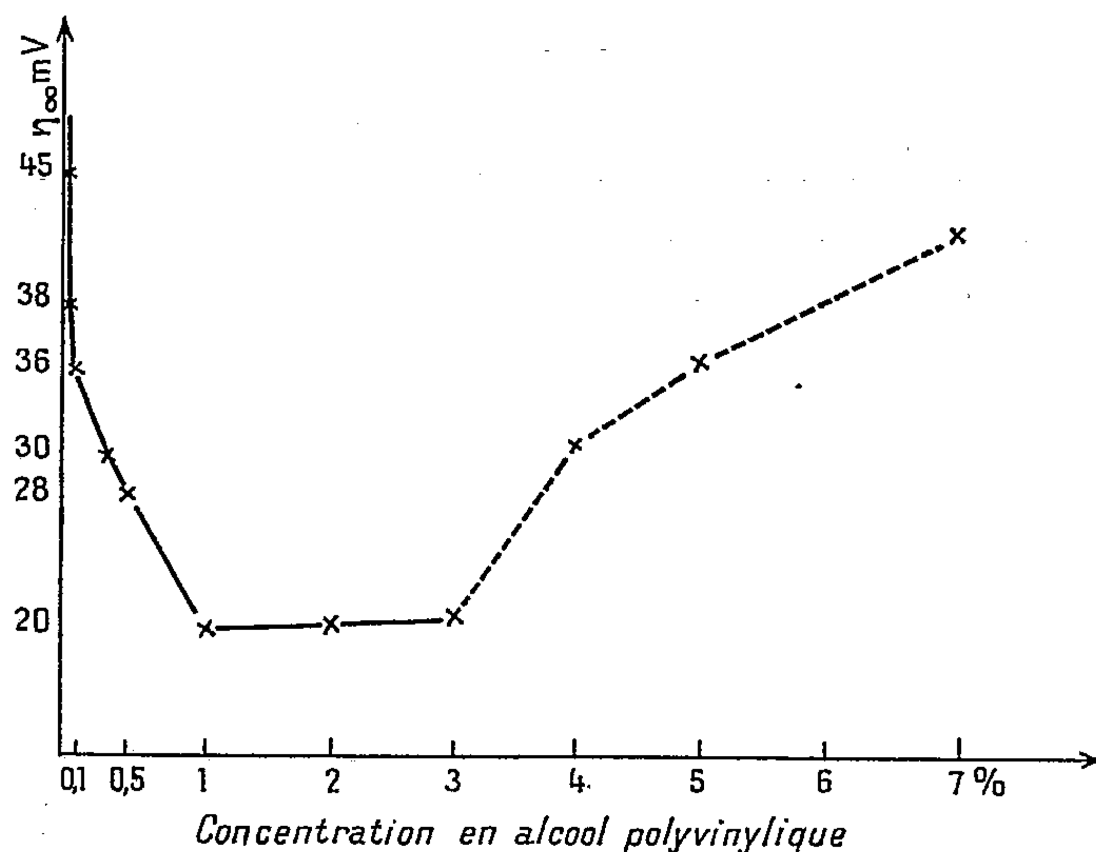
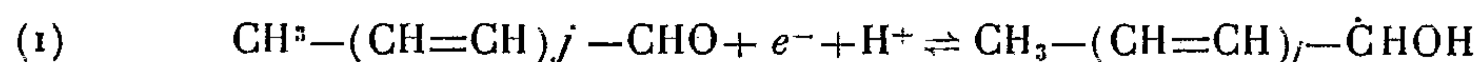


Fig. 2.

polyvinylique ce dernier s'hydrate en enlevant un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation de l'ion Cu^{++}. De ce fait l'activité des ions Cu^{++} augmente et l'énergie d'activation de la décharge diminue. Cette augmentation de l'activité se traduit par un déplacement de η_∞ vers les faibles surtensions. L'augmentation de l'activité de l'ion Cu^{++} est proportionnelle à la concentration de l'alcool polyvinylique et atteint un maximum au delà duquel cet effet semble diminuer.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une théorie quantique des réductions polarographiques.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault** et **Robert Pointeau**, présentée par M. Paul Pascal.

D. M. Coulson et W. R. Crowell supposent que la réduction polarographique d'aldéhydes polyéniques $CH_3-(CH=CH)_j-CHO$ s'effectue suivant le schéma ordinairement admis :



(1) $$CH_3-(CH=CH)_j-CHO + e^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3-(CH=CH)_j-\dot{C}HOH$$

Ils proposent un calcul du potentiel de demi-palier qui appelle certaines réserves [1].

---

(4) G. Sutra, *J. Chim. Phys.*, 43, 1946, p. 189.

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) Un développement de cette question paraîtra au « *Journal de Chimie physique* ».

Ils posent que ce potentiel $E^0_{(1/2)}$ est la différence entre l'énergie du radical libre formé et celle de la molécule (formule non homogène).

Ils calculent l'énergie du radical $E = h^2/8mL^2$ (L, longueur d'un groupe méthine; *m*, masse d'un électron), en l'assimilant au modèle métallique de Bayliss, Kuhn et Nikitine. Son expression est indépendante de la longueur du radical parce que, arbitrairement, les auteurs étendent le déplacement de l'électron célibataire sur une longueur $(2j+3)L$, en même temps qu'ils le supposent dans le niveau $2j+3$. Conformément aux travaux de Nikitine, on devrait écrire $E = h^2(j+2)^2/(8mL^2)(2j+2+\varepsilon)^2$ (ε se déterminant expérimentalement).

Ils calculent l'énergie de la molécule

$$E' = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{f}{2m}}\sqrt{\frac{1}{j+1}}$$

(f, force de rappel; *m*, masse d'un électron), en la considérant comme un oscillateur harmonique très particulier dont on ne connaît guère d'exemples d'application. D'où leur formule

$$E^0_{\frac{1}{2}} = \frac{K'}{L^2} - \frac{K}{\sqrt{j+1}}.$$

Les constantes K′ et K ne sont pas calculées à partir des constantes fondamentales, mais remplacées par les valeurs très différentes tirées de cinq points expérimentaux. On a ainsi

$$E^0_{\frac{1}{2}} = 0,406 - \frac{1,800}{\sqrt{j+1}},$$

formule en parfait accord avec l'expérience.

La théorie proposée par Coulson et Crowell soulève de nombreuses objections. Cependant, elle rend compte excellemment de l'expérience (col. 2 et 3). La question se pose donc de savoir dans quelle mesure la vérification expérimentale d'une formule entraîne la validité de la théorie d'où elle découle. Par cinq points aussi rapprochés (col. 2), on peut faire passer bien des courbes. Ils sont rigoureusement sur une ellipse (col. 4) d'équation :

$$\left(E^0_{\frac{1}{2}}\right)^2 - 0,1844\,j\,E^0_{\frac{1}{2}} + 0,01916\,j^2 + 2,1242\,E^0_{\frac{1}{2}} - 0,2757\,j + 1,1868 = 0$$

dans laquelle $(0,0922)^2 - 0,01916$ est si petit qu'une parabole d'équation

$$\left(E^0_{\frac{1}{2}}\right)^2 + 0,2798\,j\,E^0_{\frac{1}{2}} + 0,0196\,j^2 + 3,1498\,E^0_{\frac{1}{2}} - 0,3256\,j + 2,5279 = 0$$

peut lui être substituée sans dommage pour la précision (col. 5). Il est évident, mathématiquement, qu'une hyperbole voisine serait aussi satisfaisante. On trouverait d'autres courbes encore répondant à la question avec la précision désirable dans la polarographie de ces corps. En particulier, en supposant que

l'énergie consommée dans la réaction (I) est l'énergie nécessaire pour placer l'électron fourni par le circuit polarisant dans le premier niveau énergétique libre, nous écrirons

$$E^0_{\frac{1}{2}} = A - \frac{h^2}{8meL^2}\frac{(j+2)^2}{(2j+2+\varepsilon)^2} \quad \text{ou} \quad E^0_{\frac{1}{2}} = A - 19{,}06\frac{(j+2)^2}{(2j+2+\varepsilon)^2}.$$

Les valeurs expérimentales donnent finalement

$$E^0_{\frac{1}{2}} = 4{,}790 - 19{,}06\frac{(j+2)^2}{(2j+3{,}506)^2} \quad \text{(col. 6)}.$$

Il ne faudrait pas en conclure, pour autant, que le modèle métallique est une image satisfaisante qui rend bien compte des phénomènes. Cependant la théorie que nous avons ébauchée et qui repose sur son utilisation pourrait être raisonnablement adoptée si les équations auxquelles elle conduit se trouvaient vérifiées dans un large domaine de potentiel et sans l'introduction de constantes nouvelles. Les travaux en cours sur les potentiels de demi-palier des vagues polarographiques d'un grand nombre de composés aromatiques de structures très différentes permettront de vérifier ou d'infirmer cette théorie.

1 Aldéhydes polyéniques.......	2 $E^0_{\frac{1}{2}}$ exp.	3 $E^0_{\frac{1}{2}}$ cal.	4 $E^0_{\frac{1}{2}}$ cal.	5 $E^0_{\frac{1}{2}}$ cal.	6 $E^0_{\frac{1}{2}}$ cal.
$CH_3-(CH=CH)_1-CHO_{j=1}$...	−0,867	−0,866	−0,867	−0,867	−0,868
$CH_3-(CH=CH)_2-CHO_{j=2}$...	−0,636	−0,635	−0,636	−0,636	−0,623
$CH_3-(CH=CH)_3-CHO_{j=3}$...	−0,494	−0,495	−0,494	−0,494	−0,484
$CH_3-(CH=CH)_4-CHO_{j=4}$...	−0,393	−0,398	−0,393	−0,398	−0,393
$CH_3-(CH=CH)_5-CHO_{j=5}$...	−0,329	−0,329	−0,329	−0,329	−0,329

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les fréquences* CH_2 *dans la série cyclopentadiène, indène, fluorène, benzofluorènes.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Nelson Fuson**, présentée par M. Paul Pascal.

Au cours d'une étude théorique du cyclopentadiène, de l'indène et du fluorène, Pullman et Berthier (1) ont montré que l'hyperconjugaison du groupe méthylénique est fonction de la taille de la molécule et décroît quand celle-ci augmente. Une analyse infrarouge préliminaire, à l'aide d'un prisme de chlorure de sodium, faite par Bergmann (2) sur le cyclopentadiène et le diphénylméthane n'ayant pas réussi à distinguer les fréquences de valence CH_2 de ces corps, nous avons repris cette étude en utilisant un prisme de fluorure de lithium.

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) *Bulletin Société Chimique de France*, 15, 1948, p. 551.

(2) E. D. Bergmann et Coll., *Bulletin Société Chimique de France*, 18, 1951, p. 661.

Résultats expérimentaux. — Tous les spectres ont été examinés en solution dans le tétrachlorure de carbone sur des échantillons mis à notre disposition par M. Bergmann. Sauf pour le cyclopentadiène, les deux bandes d'absorption correspondant aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupe méthylène sont simples et clairement résolues; elles ont pour fréquence : indène, 2 776 cm^{-1} et 2 893 cm^{-1}; fluorène, 2 795 cm^{-1} et 2 898 cm^{-1}; 2.3-benzofluorène, 2 795 cm^{-1} et 2 895 cm^{-1}; 1.2-benzofluorène, 2 786 cm^{-1} et 2 889 cm^{-1}. Pour le cyclopentadiène, on observe un dédoublement des bandes; cependant une comparaison de spectrogrammes montre que l'absorption générale est centrée vers 2 730 cm^{-1} et 2 890 cm^{-1}.

Discussion. — Si l'on prend comme terme de comparaison, en première approximation, la moyenne arithmétique des deux longueurs d'onde symétrique et antisymétrique ([3]), on obtient la série des fréquences « Linnett » suivantes : cyclopentadiène, 2 807 cm^{-1}; indène, 2 833 cm^{-1}; fluorène, 2 845 cm^{-1}; 2.3-benzofluorène, 2 844 cm^{-1}; 1.2-benzofluorène, 2 837 cm^{-1}.

L'examen de ces résultats montre que les fréquences infrarouges CH_2 augmentent asymptotiquement avec la taille de la molécule à condition qu'il n'y ait pas d'angle, cette variation de la fréquence CH_2 est en accord avec l'évolution de l'hyperconjugaison calculée par Pullmann et Berthier ([1]) et avec leur acidité croissante ([4]). Notons aussi qu'une diminution de fréquence par effet d'angle s'observe pour le 1.2-benzofluorène (2837 cm^{-1}) comparé à son isomère 2.3 (2844 cm^{-1}).

Les détails d'une étude comparée des fréquences CO, NH et CH_2 dans les trois séries indone ([5]), indole ([6]), indène seront publiés ailleurs. Nous soulignerons cependant dès maintenant le comportement différent des fréquences CH_2. Tout d'abord, abstraction faite de l'effet d'angle, les fréquences CO et NH décroissent avec la taille de la molécule tandis que les fréquences CH_2 croissent avec elle. D'autre part, si l'on compare les fréquences « Linnett » CH_2 dans le diphénylméthane (2879, moyenne pour 2847 et 2912) et le fluorène (2845), la fréquence CO dans la benzophénone (1664) et la fluorénone (1720), la fréquence NH dans la diphénylamine (3433) et le carbazole (3483), on voit que la cyclisation diminue la fréquence CH_2 tandis qu'elle augmente les fréquences CO et NH. Ces deux dernières remarques renforcent, nous semble-t-il, la validité des considérations faites par Clemo et Felton ([7]) dans leur étude de ces mêmes composés dans le domaine ultraviolet.

([3]) J. W. LINNETT, *Transaction Faraday Society*, **41**, 1945, p. 223.

([4]) J. B. CONANT et G. W. WHELAND, *Journal of American Chemical Society*, **54**, 1932, p. 1212.

([5]) M. L. JOSIEN et N. FUSON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1879.

([6]) M. L. JOSIEN et N. FUSON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1958.

([7]) *Journal of Chemical Society*, 1952, p. 1658.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la tension superficielle des alliages liquides fer-carbone*. Note (*) de MM. **Paul Kozakévitch, Serge Chatel** et **Max Sage**, présentée par M. Albert Portevin.

La tension superficielle des alliages Fe — C a été mesurée par la méthode des gouttes reposant sur un support. Les gouttes étaient chauffées dans un four et leurs images formées par un faisceau de rayons X. Les résultats sont représentés par la droite $\gamma = 1600 - 100(C\ \%)$, valable entre 0,1 et 5 % de C. Nos résultats montrent que les relations de mouillage à l'interface laitier/métal ne dépendent pas de la teneur en carbone de la phase métallique.

Lors d'une étude sur la cinétique de la désulfuration des fontes par des laitiers, nous fûmes amenés à mesurer la tension superficielle (γ) des systèmes Fe—C et Fe—C—S et la tension interfaciale à la surface de séparation de différents laitiers avec les alliages ci-dessus. La présente Note contient nos résultats pour le système Fe—C.

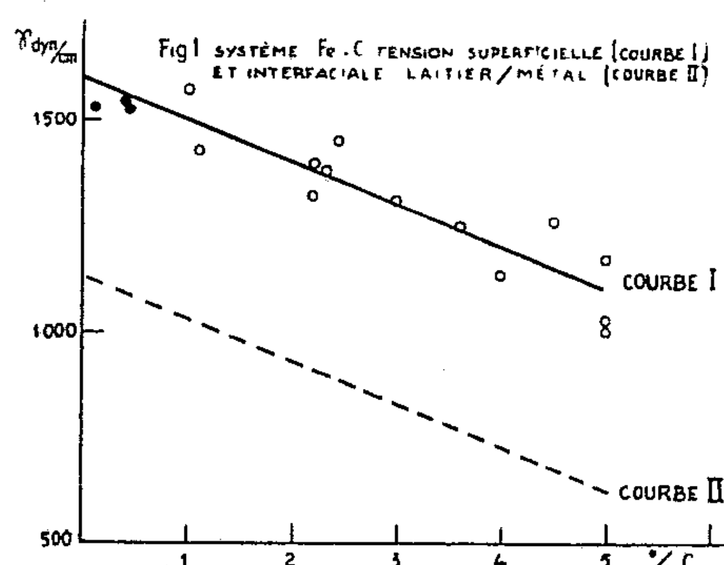
Un fer très pur a été mis à notre disposition par le docteur Sloman du National Physical Laboratory. Il contenait 0,0025 % de C, 0,003 % de Si, 0,0046 % de S, 0,001 % de P, 0,007 % de Ni, 0,001 % de Cr, 0,005 % de Cu, 0,004 % de Al, 0,001 % de O_2, 0,001 % de N_2, 0 % de H_2 et moins de 0,005 % de Mn, la somme des impuretés ne dépassant pas ainsi 0,035 %. La saturation en C s'effectuait dans l'argon pur à l'aide de graphite très pur du Commissariat à l'Énergie Atomique. Cette opération n'entraînait aucune augmentation décelable de la teneur en S, élément que nous avons trouvé très tensio-actif.

γ a été mesuré par la méthode des gouttes (1,2 g de métal fondu) reposant sur une surface concave (fond d'un creuset en RA 84 de Norton, U.S.A). L'ombre de la goutte placée dans le four était projetée sur un film photographique par un faisceau des rayons X (flou $\sim$ 0,2 mm), puis agrandie 8 fois sur plaque 9×12. Les mesures sur le profil des gouttes se faisaient suivant une méthode analogue à celle de Dorsey à l'aide d'un quadrillage millimétré, tracé sur verre, portant un angle de 90° et un angle de 60° dont les côtés étaient rendus tangents à la méridienne de la goutte, tandis que leur sommet était placé sur l'axe de révolution soit au-dessus, soit au-dessous du pôle. Pour le calcul, on utilisait des tables déduites de celles de Bashforth et Adams, à l'exclusion de toute équation empirique. On évitait ainsi la mesure peu précise de la distance du pôle au plan équatorial. On vérifiait chaque fois que la goutte était de révolution en répétant la prise de vue après avoir fait tourner de 90° le creuset contenant la goutte à l'aide d'un dispositif spécial. Les dimensions absolues des gouttes étaient déterminées à l'aide d'une bille-témoin. La masse

(*) Séance du 18 mai 1953.

spécifique des alliages liquides a été calculée d'après les données de C. Benedicks, N. Ericsson et G. Ericson.

Le creuset avec son couvercle était mis dans un creuset en graphite pur également pourvu d'un couvercle, le tout étant placé sur un support en graphite pur dans un tube vertical de silice à fermeture hydraulique. Ce support pouvait pivoter autour de son axe vertical. Pour le passage des rayons X, le four à propane et air comprimé était percé de deux trous latéraux munis de tubes de silice fermés par de minces fenêtres en aluminium. Le tube à rayons X (anode en tungstène, foyer apparent $0,5 \times 0,5$ mm, tension 80 kV), le four et le porte-film formaient un ensemble rigide. Un courant d'argon était maintenu dans l'espace-laboratoire et il s'avéra que la teneur du métal en carbone ne variait pratiquement pas durant une opération. Le dosage du C se faisait toujours sur la matière première et sur la goutte elle-même. La température était mesurée dans la chambre de combustion à l'aide d'un pyromètre Ribaud en visant le fond d'une gaine. La différence entre cette température et celle de l'intérieur du creuset a été déterminée à l'aide de thermocouples Pt/PtRh. On opérait à 1450° dans le creuset, mais dans le cas des alliages contenant moins de 1 % de C on montait jusqu'à 1530° C environ, la tension superficielle variant peu avec la température. γ n'a pas été mesuré sur le fer pur avec l'appareillage actuel; un autre appareillage destiné à améliorer notablement la netteté des images et contrôle de l'atmosphère est prévu dans ce but.



La droite I (*fig.* 1) représente nos résultats entre 0,1 et 5 % de C. La dispersion maxima est ± 7 %. Les points correspondant aux teneurs en C, inférieures à 1 % (marqués par des points noirs), nous paraissent moins sûrs que les autres, ces valeurs de γ étant peut-être systématiquement abaissées par les restes d'oxygène certainement présents dans l'atmosphère de l'espace-laboratoire sous forme de CO et CO_2 ainsi que par la valeur plus élevée de la température (*voir* plus haut).

L'équation de notre droite est $\gamma = 1600 - 100(C\,\%)$, notre valeur de γ extra-

polée pour le fer pur étant ainsi nettement supérieure à celle de G. Becker, F. Harders et H. Kornfeld [1].

Notre droite est rigoureusement parallèle à celle que S. I. Popel, O. A. Esine et You P. Nikitine [2] ont obtenue pour la tension interfaciale laitier/alliages Fe-C (*fig.* 1, courbe II). En formant, d'après W. D. Harkins [3], l'expression $S = \gamma_{\text{métal}} - \gamma_{\text{laitier}} - \gamma_{\text{métal/laitier}}$ et en y introduisant nos valeurs numériques et celle de O. A. Esine, $\gamma_{\text{métal/laitier}} = 1125 - 100\ (C\%)$, on trouve que la valeur initiale du coefficient d'étalement $S = 475 - \gamma_{\text{laitier}}$ est constante pour un laitier donné. Ainsi, les relations de mouillage à l'interface laitier/alliages Fe-C dépendent bien du laitier mais pas de la teneur en C de la couche métallique. Pour un laitier à 39 % de SiO_2, 48 % de CaO et 13 % de Al_2O_3, nous avons trouvé $\gamma_{\text{laitier}} = 515$ dynes/cm ce qui donne $S < 0$. La tension superficielle des laitiers de haut fourneau variant peu avec leur composition, on en déduit qu'en général ces laitiers ne mouillent pas les fontes liquides, quelle que soit leur teneur en carbone. Cette conclusion n'est évidemment valable qu'en absence de corps tensioactifs. Nous avons trouvé que le soufre, par exemple, en réduisant fortement la valeur de $\gamma_{\text{métal}}$ modifie profondément ces relations de mouillage.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétochimique de nitriles organiques.* Note de MM. **Georges Sauret** et **Robert Lalande**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié une série de nitriles aliphatiques et aromatiques pour rechercher une éventuelle conjugaison entre la liaison nitrile et le cycle aromatique.

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées avec une balance de Pascal, le corps de référence étant l'eau ($\overline{\chi}_{\text{eau}} = -0{,}72.10^{-6}$). Les susceptibilités magnétiques ont été calculées par la systématique de Pascal récemment révisée. ($\chi_{CH_2} = 11{,}4$; $\overline{\chi}_C = 7{,}4$; $\overline{\chi}_H = 2{,}0$; $\overline{\chi}_N = 9{,}0$; $\Lambda_{\text{benzène}} = 15{,}1$, $\Lambda_{\text{anthracène}} = 49{,}4$ au facteur -10^{-6} près pour les susceptibilités nécessaires ici).

Le tableau réunit les composés, leur formule, leur masse moléculaire, leurs susceptibilités magnétiques mesurées $\overline{\chi}$ et calculée $\overline{\chi}_C$ et le coefficient $\Lambda = \overline{\chi} - \overline{\chi}_C$. Pour ces calculs l'incrément de la liaison $C \equiv N$ a été pris égal à 4,0, valeur déduite du propionitrile, composé dans lequel les interactions de bout de chaîne sont les moins importantes. La précision des mesures est de l'ordre de 1 %.

---

(1) *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 20, 1949, p. 363-367.

(2) *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 83, 1952, p. 235-255.

(3) *The Physical Chemistry of Surface Films* (Reinhold Publishing Corp.), New-York, 1952, p. 172-183.

I Composés.	II Formule.	III M.	IV $-\chi \cdot 10^{-6}$.	V $-\chi_C \cdot 10^{-6}$.	VI $\Delta \cdot 10^{-6}$.
Acétonitrile	C_2H_3N	41	28,0	26,6	−1,4
Propionitrile	C_3H_5N	55	38,5	38,0	−0,5
Butyzonitrile	C_4H_7N	69	49,4	49,4	0
Benzonitrile	C_7H_5N	103	64,2	65,4	1,2
Toluonitrile	C_8H_7N	117	76,4	76,8	0,4
α-Naphtonitrile	$C_{11}H_7N$	153	103,3	103,1	−0,2
β-Naphtonitrile	$C_{11}H_7N$	153	101,0	103,1	2,1
Phénanthréno-nitrile	$C_{15}H_9N$	203	139,0	140,8	1,8
Anthracéno-nitrile	$C_{15}H_9N$	203	142,1	144,9	2,8
Anthracéno-dinitrile	$C_{16}H_8N_2$	228	154,6	155,3	0,7

Les écarts Δ entre les susceptibilités mesurées ne sont pas très significatifs et l'on vérifie sur cette série de composés que la loi d'additivité des susceptibilités magnétiques est observée à 2 % près environ, comme dans la plupart des séries de composés organiques. On retient + 4,0 pour valeur de l'incrément de la triple liaison $C \equiv N$.

Compte tenu de la très petite marge existant entre la précision des mesures et la précision avec laquelle la loi d'additivité se vérifie, une interprétation de chaque résultat particulier est interdite. Cependant, il est permis de faire une remarque d'ensemble : Δ est plus grand dans les composés aromatiques que dans les composés aliphatiques [1]. Un changement d'échelle maintiendrait naturellement cette observation très générale.

Or, parallèlement à cette diminution du diamagnétisme on constate dans certains nitriles aromatiques, tel $C_6H_5-C \equiv N$, une diminution de la fréquence Raman (2227 cm^{-1} au lieu de 2250 cm^{-1} dans $R-C \equiv N$ saturé) un effet bathochrome et une augmentation du moment dipolaire. Tous ces résultats conduisent à penser que les électrons de la triple liaison sont plus ou moins conjugués avec ceux du cycle.

On remarquera cependant que l'effet magnétique résultant est très faible pour ce genre de composés.

CHIMIE THÉORIQUE. — *La théorie du complexe activé et le pouvoir cancérogène des molécules aromatiques.* Note de Mme **Alberte Pullman**, MM. **Bernard Pullman** et **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie électronique de l'activité cancérogène des molécules aromatiques propose de lier cette activité à certains indices électroniques

(1) Avec les valeurs adoptées Δ est positif dans les composés aromatiques et négatif dans les composés aliphatiques.

de la région K de ces molécules ([1]). Dans tous les calculs effectués jusqu'ici on n'étudiait toutefois que les caractéristiques de cette région dans la molécule isolée ([2]). Or dans l'hypothèse, aujourd'hui très plausible, de la formation d'un composé d'addition entre l'hydrocarbure et un récepteur cellulaire, ce sont plutôt les propriétés de cette région dans le *complexe activé* qu'il convient de prendre en considération. Les indices dynamiques, caractéristiques de la molécule réagissante, sont donnés par les *énergies de polarisation* ([3]) et le tableau présente les résultats d'un calcul de ces quantités (en unités β) pour la région K des méthylbenzanthracènes [calculs effectués par la méthode des orbitales moléculaires à l'aide d'un procédé de perturbation ([4])]. Dans l'hypothèse *hyperconjugaison seule* les énergies de polarisation des carbones sont indépendantes de la nature de la polarisation. Dans l'hypothèse *effet inductif seul* nous ne reproduisons que les énergies de polarisation électrophile; en effet : *a.* les calculs excluent un mécanisme d'action nucléophile et *b.* l'effet inductif seul n'influe pas, en première approximation, sur l'énergie de polarisation radicalaire des carbones 3 et 4 ni sur l'énergie de polarisation de la liaison 3—4.

Position du méthyle.	Énergies de polarisation (hyperconjugaison seule).				Énergies de polarisation électrophile (effet inductif seul).		
	Carbone 3.	Carbone 4.	3 + 4.	Liaison 3-4.	Carbone 3.	Carbone 4.	3 + 4.
Sans méthyle....	1,6615	1,6667	3,3282	1,9476	1,6615	1,6667	3,3282
1'............	1,6598	1,6667	3,3265	1,9468	1,6601	1,6667	3,3268
3'............	1,6598	1,6667	3,3265	1,9468	1,6601	1,6667	3,3268
8.............	1,6615	1,6633	3,3248	1,9459	1,6615	1,6639	3,3254
6.............	1,6615	1,6633	3,3248	1,9459	1,6615	1,6639	3,3254
7.............	1,6546	1,6667	3,3213	1,9444	1,6559	1,6667	3,3226
5.............	1,6546	1,6667	3,3213	1,9444	1,6559	1,6667	3,3226
2'............	1,6615	1,6530	3,3146	1,9408	1,6615	1,6555	3,3170
4'............	1,6615	1,6530	3,3146	1,9408	1,6615	1,6555	3,3170
9.............	1,6615	1,6530	3,3146	1,9408	1,6615	1,6555	3,3170
10............	1,6339	1,6667	3,3006	1,9378	1,6390	1,6667	3,3057
3.............	–	1,6122	–	–	–	1,6222	–
4.............	1,5994	–	–	–	1,6108	–	–

Il résulte de ce tableau que :

([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 140; *Bull. du Cancer*, 33, 1946, p. 120; 34, 1947, p. 245; A. Pullman et B. Pullman, *Acta Int. Cancer*, 6, 1948, p. 57.

([2]) *Voir* néanmoins A. Pullman, G. Berthier, et B. Pullman, *Acta Int. Cancer*, 7, 1950, p. 140.

([3]) Les auteurs anglo-saxons les nomment souvent « localisation énergies ». Pour la définition exacte et modes d'évaluation *voir*, par exemple B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

([4]) D'après M. J. S. Dewar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3357.

1° Il existe un parallélisme complet entre les énergies de polarisation des carbones 3 et 4, évaluées dans les approximations : hyperconjugaison seule et effet inductif seul. La somme des énergies de polarisation des carbones 3 + 4 évolue aussi parallèlement à l'énergie de polarisation de la liaison 3—4.

2° L'ordre décroissant de ces énergies (carbones 3 + 4, liaison 3—4) est en bon accord avec l'ordre de l'activité cancérogène croissante. Les seules exceptions sont les dérivés substitués en 2′ et 4′. Ces résultats sont donc meilleurs que tous ceux qui furent obtenus jusqu'ici. Ils sont, en particulier, très différents des résultats de Greenwood ([5]) obtenus également par la méthode des o. m., mais qui se limitaient à l'étude des indices électroniques de la région K dans la molécule isolée.

3° Un avantage appréciable de notre procédé réside aussi dans le fait qu'il utilise un indice unique pour caractériser la région K dans les hydrocarbures non-substitués et dans leurs dérivés, ce qui n'était pas possible lorsque l'on faisait appel aux indices statiques.

Le procédé peut s'étendre facilement aux autres types de dérivés substitués. Ainsi, par exemple, dans les benzacridines l'effet le plus important est l'effet inductif de l'azote. Comme cet effet est de signe contraire à celui du méthyle on voit immédiatement que les benzacridines devraient être moins actives que le benzanthracène et que la 5.6-benzacridine devrait être moins active que la 7.8. De plus, le procédé pourrait même rendre compte de l'activité des composés tels que le cyano-10 benzanthracène : dans ce corps, l'effet inductif du groupe CN agit comme celui de l'azote des benzacridines mais il s'y trouve en opposition avec son effet de conjugaison qui agit de la même manière que l'effet d'hyperconjugaison des méthyles. La prédominance éventuelle de ce dernier effet cadrerait bien avec l'hypothèse que le mécanisme de la cancérisation n'est pas franchement hétérolytique mais d'un caractère plus neutre ([6]).

CHIMIE MINÉRALE APPLIQUÉE. — *Sur la prise en masse du sel* $Cl_2Mg, 2CO_3Mg, Mg(OH)_2, 6H_2O$. Note de Mme **Léone Walter-Lévy**, M. **Pieter Maarten de Wolff** et Mme **Irène Soleilhavoup**, transmise par M. Paul Pascal.

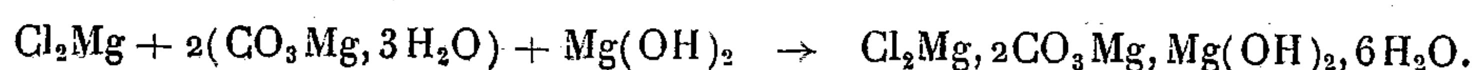
Nous avons précédemment montré que le chlorocarbonate basique de magnésium $Cl_2Mg, 2CO_3Mg, Mg(OH)_2, 6H_2O$, prenait naissance dans les solutions concentrées de chlorure de magnésium portées à l'ébullition, par action du carbonate de potassium ou du bicarbonate de potassium ou de

([5]) H. H. Greenwood, *Brit. J. of Cancer*, 5, 1951, p. 441.

([6]) *Voir* C. A. Coulson, *Adv. Cancer. Res.*, 1, 1953, p. 1.

magnésium (¹), et qu'il se formait aussi par carbonatation à l'air d'un des constituants du ciment Sorel, le chlorure $Cl_2Mg, 3\,Mg(OH)_2, 8\,H_2O$ (²). Ce sel peut aussi se préparer à la température ordinaire par action sur les solutions de chlorure d'un mélange de solutions de carbonate de potassium et de potasse, ou encore d'un mélange de carbonate trihydraté $CO_3Mg, 3\,H_2O$ et de magnésie anhydre ou hydratée.

Dans ce dernier cas, la réaction se produit soit à partir de solutions concentrées de chlorure, soit à partir de l'hexahydrate pulvérisé; elle peut se formuler :



$$Cl_2Mg + 2(CO_3Mg, 3\,H_2O) + Mg(OH)_2 \rightarrow Cl_2Mg, 2\,CO_3Mg, Mg(OH)_2, 6\,H_2O.$$

Les diagrammes de rayons X accusent la présence du chlorocarbonate au bout de 10 mn à partir des sels solides, de 30 mn à partir d'une solution à 4,5 mol/l et respectivement de 6 h, 24 h, 4 jours à partir des solutions à 4-3-2, 25 mol/l. La réaction ne se produit plus si la dilution dépasse 2,25 mol/l.

Le mélange des réactifs effectué suivant les proportions correspondant à la formule du chlorocarbonate basique, donne lieu à une prise en masse rapide. Celle-ci se produit en moins de 15 mn pour le chlorure hexahydraté solide, au bout de 30 mn pour la solution de chlorure à 4,5 mol/l, elle est ralentie par dilution. Il se forme un véritable ciment. Au cours de la prise en masse, la solution mère s'appauvrit en chlorure; quand la teneur descend au-dessous de 2,25 mol/l, la formation du chlorocarbonate cesse; elle reprend par évaporation à l'air, ce qui explique le durcissement lent du ciment. Le rapport du chlorure libre, séparé par dissolution dans l'alcool, au chlorure total, diminue de 0,5 au moment de la prise, à 0,03 après durcissement.

Au bout de 3 mois, la dureté-rayure du ciment se situe entre celle du gypse et de la calcite, sa dureté Brinnel est de 9,6 kg/mm².

Le ciment préparé à partir de la solution à 4,5 mol/l a une densité apparente (déterminée par mesure du volume et du poids) de 1,33. Sa densité réelle, obtenue après dégazéification par la méthode du flacon, est à peu près celle du chlorocarbonate pur (1,88 au lieu de 1,92). La densité apparente varie avec la teneur en eau du mélange initial, elle peut atteindre 1,77 si l'on part de l'hexahydrate solide.

La porosité totale du ciment de densité 1,33 est de 29,2 %. La porosité définie suivant les normes habituelles (³) (augmentation de poids du ciment, d'abord séché 2 jours à 80°, puis plongé 2 jours dans l'eau à 12-15°) varie avec cette

(¹) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1943.

(²) L. Walter-Lévy et P. M. de Wolff, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1077.

(³) Les essais de porosité, de dureté, de résistance à la compression et à la traction ont été effectués au Conservatoire des Arts et Métiers sous la direction de M. Dupont.

densité. Elle augmente de 1,5 % pour les mélanges de densité 1,77 à 30 % pour les mélanges de densité 1,33.

Comme le ciment Sorel, le nouveau ciment est altéré par immersion dans l'eau. D'après les diagrammes de rayons X le résidu d'hydrolyse est identique au sel précédemment défini ([4]), $5CO_3Mg$, $Mg(OH)_2$, 8 ou $9H_2O$.

La résistance à la compression des briquettes cubiques de 5 cm de côté est de l'ordre de 300 kg/cm² au bout de trois mois, la résistance à la traction des éprouvettes en huit de 2,25 cm² de section est de l'ordre de 20 kg/cm² après trois mois.

L'adhérence du ciment au verre, au sable, aux métaux est remarquable. L'incorporation de 10 % de laine de verre augmente la résistance à la traction jusqu'à 50 kg/cm². Le ciment se moule aisément, donne des surfaces très polies et reproduit des détails fins.

Nous avons donc pu mettre en évidence un ciment magnésien d'un type nouveau à base de chlorocarbonate basique de magnésium, Cl_2Mg, $2CO_3Mg$, $Mg(OH)_2$, $6H_2O$, formé par action du chlorure de magnésium sur un mélange de carbonate trihydraté de magnésium pulvérisé et de magnésie anhydre ou hydratée.

MÉTALLURGIE. — *Sur la variation de l'énergie interne des métaux déterminée par l'écrouissage.* Note de M. **Félix Eugène**, transmise par M. Pierre Chevenard.

L'étude calorimétrique de la coupe des métaux m'a conduit à rechercher quelle fraction de l'énergie mécanique, consommée par la machine-outil, se retrouve dans une variation de l'énergie interne du métal déterminée par l'écrouissage du copeau. Les données publiées à ce sujet sont, en effet, passablement discordantes. Pour Charbonnier et Gally Ache ([1]), cet effet représente près de 1 cal/g de métal écroui; il est voisin de 0,6 cal/g pour Taylor et Quinney ([2]), tandis que Clarebrough et Hargreaves ([3]) trouvent 0,3 cal/g.

Dans mes expériences relatives au plomb, à l'acier doux et au cuivre, l'énergie est fournie par la chute d'un mouton type Ruelle et les éprouvettes sont des cylindres de diamètre 15 mm et de hauteur 22 mm. La vitesse d'impact, que les frottements ne permettent pas d'identifier à la vitesse théorique de chute, est mesurée par strobocinématographie à la cadence de 600 images par seconde.

([4]) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 510.

([1]) *Mémorial de l'Artillerie de Marine*, 27, 1900, p. 477-554.

([2]) *Proc. Roy. Soc.*, série A, 143, 1933, p. 307.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, série A, n° 1125, 1952, p. 507.

La chaleur sensible après le choc est calculée à partir de la température, mesurée par un couple thermoélectrique très sensible, et de la chaleur spécifique préalablement vérifiée quasi identique à celle du métal recuit. Les indications du couple sont cinématographiées, ce qui fournit la courbe température-temps nécessaire au calcul des corrections calorimétriques. Le résultat de chaque expérience est caractérisé par l'écart $(T_c - Q)/T_c$ entre l'énergie mécanique fournie et la chaleur récupérée.

Six expériences concordantes, pour chacun des trois métaux, ont donné :

Métal.	Écart $\frac{T_c - Q}{T_c}$ (%).
Plomb	1,52
Acier doux	1,22
Cuivre	1,92

Les écarts sont du même ordre de grandeur pour les trois métaux. Comme le plomb, dont la température finale atteint 45°, n'est pas susceptible d'écrouissage dans ces conditions, l'écart qui le concerne est totalement imputable aux pertes de chaleur. Il fournit ainsi la limite inférieure de la correction à faire subir aux écarts relatifs à l'acier et au cuivre.

Cette correction faite, on trouve, pour la variation d'énergie interne provoquée par l'écrouissage, 0,011 cal/g pour l'acier et 0,010 cal/g pour le cuivre, valeurs de beaucoup inférieures à celles qu'ont indiquées la plupart des auteurs. Encore, les deux chiffres ci-dessus sont-ils approchés par excès, car l'acier et le cuivre étant meilleurs conducteurs thermiques que le plomb, les pertes de chaleur, *a priori* plus grandes, eussent légitimé une plus forte correction. Il faut donc conclure que, pour ces métaux au moins, la *variation d'énergie interne causée par l'écrouissage est très petite.*

Une vérification indirecte a été fournie en utilisant la méthode dynamique du mouton pour mesurer la chaleur spécifique des métaux. Les nombres ainsi obtenus pour l'étain, le zinc et l'aluminium sont en excellent accord avec les résultats classiques contenus dans le *Recueil des Constantes* publié par la Société française de Physique : les écarts individuels sont toujours inférieurs à 1 % et n'ont aucun caractère systématique.

Mon intention est de perfectionner encore la technique de mes expériences, en ce qui concerne principalement la réduction des pertes. Il faut souhaiter, d'autre part, que la variation d'énergie interne déterminée par écrouissage soit l'objet de nouvelles investigations, soit en comparant la chaleur de dissolution du métal recuit et du métal écroui dans un acide ou dans un bain métallique, soit encore en étudiant la force électromotrice de leur couple galvanique, après abrasion des surfaces à l'abri de l'air.

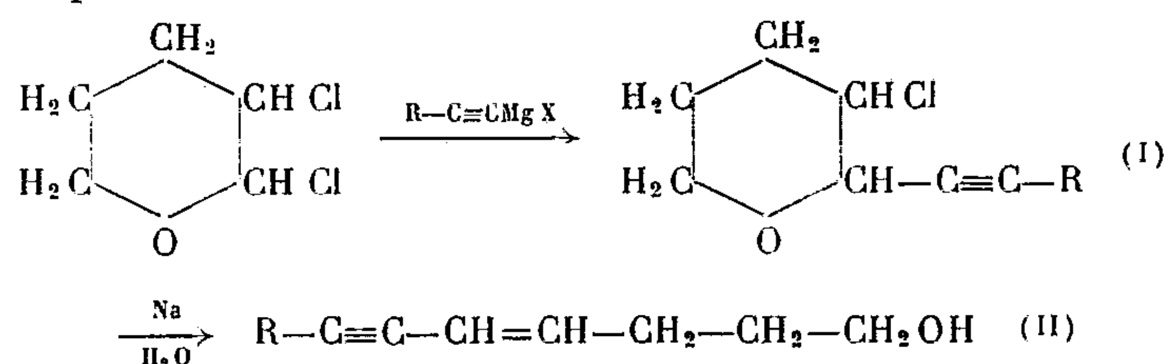
Enfin, la méthode dynamique appliquée à la mesure des chaleurs spécifiques paraît propre à déterminer les chaleurs de transformation, quand

il s'agit de réactions physicochimiques susceptibles d'être déclenchées par l'écrouissage, telle que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ de certains alliages austénitiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcynyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes : application à la préparation d'alcools primaires ényniques*. Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des organomagnésiens acétyléniques sur le dichloro-2.3 tétrahydropyranne permet de fixer en α de l'oxygène pontal des chaînes acétyléniques très variées. En faisant agir le sodium sur les produits résultants, on obtient des alcools primaires ényniques.

Poursuivant l'étude de la réaction qui nous a permis de préparer avec d'excellents rendements à partir du dihydropyranne, les alcools γ-éthyléniques ([1]), ([2]) et diéthyléniques ([3]), nous avons essayé d'obtenir par la même méthode, des alcools renfermant une liaison éthylénique conjuguée avec une liaison acétylénique



$$\xrightarrow[H_2O]{Na} R-C\equiv C-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2OH \quad (II)$$

Au cours de la préparation des dérivés du type (I), nous n'avons pu mettre en évidence l'existence des deux isomères *cis* et *trans* comme dans le cas des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes. Avec les dérivés magnésiens de l'hexyne, de l'heptyne, du phényl-éthyne et du méthoxy-3 propyne-1 nous n'avons obtenu qu'un seul des deux isomères possibles. Ce sont des liquides peu mobiles dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

$$\underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CHCl-CH}_{O}-C\equiv C-R$$

R.		E.	d_4.	n_D.	Cl % trouvé.	Cl % calculé.	Rendt. à partir du dihydropyranne (%).
C_4H_9	($C_{11}H_{17}OCl$),	134°/13	1,038/10°	1,4887/10°	17,50	17,71	60
C_5H_{11}	($C_{12}H_{19}OCl$).	150°/14	1,010/11°	1,4865/11°	16,10	16,50	50
C_6H_5	($C_{13}H_{13}OCl$).	146°/4	1,150/9°	1,5775/9°	16,30	16,10	70
$-CH_2-O-CH_3$	($C_9H_{13}O_2Cl$).	140°/17	1,144/18°	1,4929/18°	19,10	18,84	40

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) R. Paul et O. Riobé, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 474.

([2]) O. Riobé, *Ann. Chimie*, **4**, 1949, p. 593.

([3]) O. Riobé, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1312.

L'ω-*hydroxypropynyl-2 chloro-3 tétrahydropyranne* [formule (I), R = $HOCH_2$—] (É$_6$ 148°; d_4^{16} 1,215; n_D^{16} 1,5143; $C_9H_{11}O_2Cl$, trouvé %, Cl 20,52; calculé %, Cl 20,34] a été préparé avec un rendement de 30 % (compté à partir du dihydropyranne) en hydrolysant par l'acide chlorhydrique dilué le produit brut de la condensation du dichloro-2.3 tétrahydropyranne avec le magnésien du *propynoxy-2 tétrahydropyranne* (É$_{23}$ 84°; d_4^{16} 1,013; n_D^{16} 1,4600). Celui-ci a été obtenu en condensant le dihydropyranne avec l'alcool propargylique, selon les indications de R. Paul ([4]), ([5]).

Le sodium réagit sur les alcynyl-2 chloro-3 tétrahydroyrannes beaucoup plus lentement que sur les alcoyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes. Cependant, après 48 h la réaction est presque achevée; nous avons isolé ainsi à partir des alcynyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes correspondants, et avec des rendements de 50 % :

L'undécyne-6 ène-4 ol-1 [formule (II), R = C_4H_9], $C_{11}H_{18}O$; É$_{16}$ 137°; n_D^{13} 1,4932; d_4^{13} 0,914.

Le dodécyne-6 ène-4 ol-1 [formule (II), R = C_5H_{11}], $C_{12}H_{20}O$; É$_{12}$ 147°; n_D^{13} 1,4940; d_4^{13} 0,906.

Le phényl-7 heptyne-6 ène-4 ol-1 [formule (II), R = C_6H_5], $C_{13}H_{14}O$; É$_{17}$ 177°; n_D^7 1,5947; d_4^7 1,038.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alcools γ-acétyléniques vrais.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **René Gelin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les alcools primaires γ-acétyléniques vrais ont été préparés en réduisant les esters d'acides γ-acétyléniques vrais soit par l'hydrure de lithium-aluminium, soit par l'hydroborure de potassium; les alcools secondaires, par réduction des cétones γ-acétyléniques vrais au moyen de l'isopropylate d'aluminium et les alcools tertiaires par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les esters et les cétones précédents.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons signalé que le chlorure de propargyle réagit avec les esters acétylacétiques avec formation d'esters (I) dédoublables en cétones (II); nous avons aussi constaté, qu'au cours de la propargylation des esters monoalcoylacétylacétiques, il se produisait un dédoublement conduisant aux esters du type (III).

Les esters (III) sont réduits en alcools primaires γ-acétyléniques vrais soit par l'hydrure double de lithium et d'aluminium en solution éthérée, soit par l'hydroborure de potassium en présence de chlorure de lithium

([4]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, **1**, 1934, p. 973.
([5]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 419.

(*) Séance du 18 mai 1953.
([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 633.

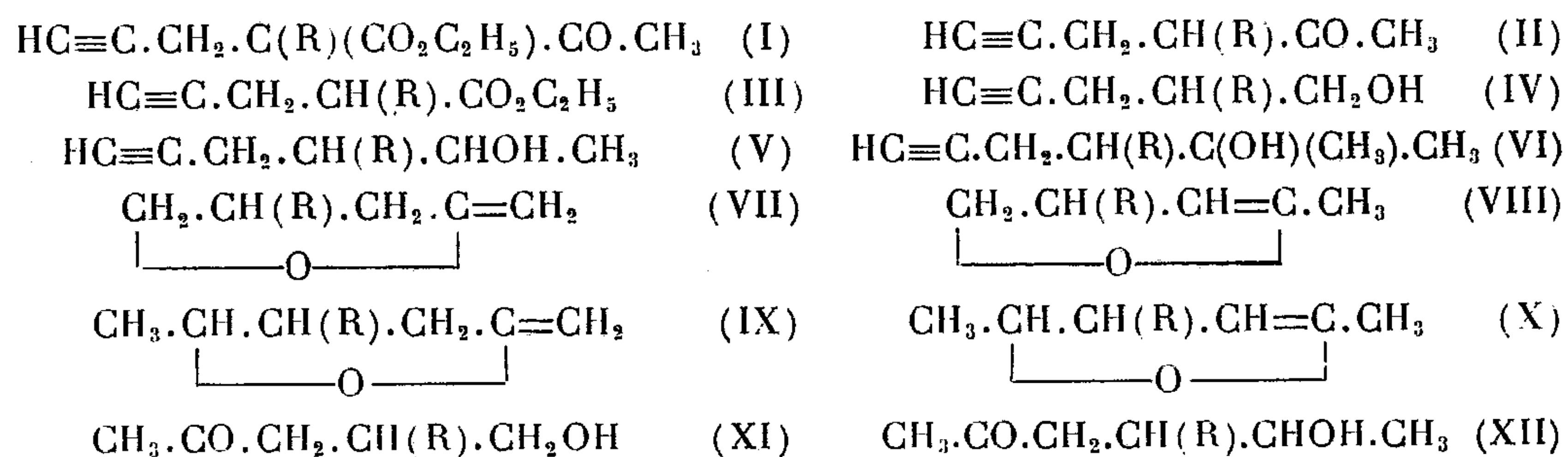
et en solution tétrahydrofurannique; les *alcoyl-4 pentyne-1 ol-5* (IV) sont obtenus avec des rendements de l'ordre de 70 %.

Les cétones (II) ont été réduites par l'isopropylate d'aluminium et l'alcool isopropylique selon Ponndorf; on obtient les alcools secondaires γ-acétyléniques vrais ou *alcoyl-4 hexyne-1 ol-5* (V), alors que la réduction des mêmes cétones par le sodium et l'eau conduit à des mélanges renfermant principalement les alcools secondaires γ-éthyléniques correspondants.

Enfin, par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les cétones (II) ou sur les esters (III), on obtient les alcools tertiaires γ-acétyléniques ou *méthyl-5 alcoyl-4 hexyne-1 ol-5* (VI).

Le pentyne-1 *ol-5* excepté, tous ces alcools sont des composés nouveaux.

La fonction acétylénique vraie a été dosée par addition d'une liqueur de nitrate d'argent à un poids connu d'alcool, suivie d'un titrage conductimétrique de l'acide nitrique libéré; les résultats sont en excellent accord avec la théorie.



$HC{\equiv}C.CH_2.C(R)(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$ (I) $HC{\equiv}C.CH_2.CH(R).CO.CH_3$ (II)

$HC{\equiv}C.CH_2.CH(R).CO_2C_2H_5$ (III) $HC{\equiv}C.CH_2.CH(R).CH_2OH$ (IV)

$HC{\equiv}C.CH_2.CH(R).CHOH.CH_3$ (V) $HC{\equiv}C.CH_2.CH(R).C(OH)(CH_3).CH_3$ (VI)

$CH_2.CH(R).CH_2.C{=}CH_2$ (cycle par O) (VII) $CH_2.CH(R).CH{=}C.CH_3$ (cycle par O) (VIII)

$CH_3.CH.CH(R).CH_2.C{=}CH_2$ (cycle par O) (IX) $CH_3.CH.CH(R).CH{=}C.CH_3$ (cycle par O) (X)

$CH_3.CO.CH_2.CH(R).CH_2OH$ (XI) $CH_3.CO.CH_2.CH(R).CHOH.CH_3$ (XII)

Les alcools primaires (IV), distillés en présence de 3 à 5 % d'amidure de sodium, s'isomérisent en un mélange d'*alcoyl-4 méthylène-2 tétrahydrofuranne* (VII) et de *méthyl-2 alcoyl-4 dihydro-4.5 furanne* (VIII); dans les mêmes conditions, les alcools secondaires (V) conduisent à des mélanges de *méthyl-5 alcoyl-4 méthylène-2 tétrahydrofuranne* (IX) et de *diméthyl-2.5 alcoyl-4 dihydro-4.5 furanne* (X). Ces mélanges s'enrichissent de plus en plus en composés (VIII) et (X) par distillations répétées, ce que l'on reconnaît à l'abaissement du point d'ébullition et, après trois distillations, on n'a plus que les composés dihydrofuranniques. Cette isomérisation a déjà été signalée pour le pentyne-1 ol-5 par R. Paul (2).

Par l'action des acides dilués, les dihydrofurannes (VIII) donnent les cétones-alcools primaires (XI) et les dihydrofurannes (X) les cétones-alcools secondaires (XII).

Le tableau ci-dessous donne les constantes des composés préparés, les détails seront communiqués dans un Mémoire ultérieur.

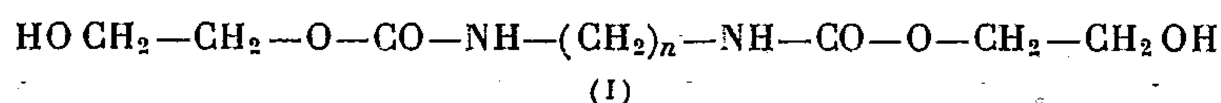
---

(2) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1873.

Alcools préparés.	Point d'ébullition.	d_{20}^{20}.	n_D^{20}.
Pentyne-1 *ol*-5 ([3])	154°/760	0,915	1,4494
Méthyl-4 pentyne-1 *ol*-5	159°/760	0,901	1,4450
Éthyl-4 pentyne-1 *ol*-5	174°/760	0,903	1,4481
Hexyne-1 *ol*-5	152°/760	0,892	1,4426
Méthyl-4 hexyne-1 *ol*-5	164°/760	0,903	1,4442
Ethyl-4 hexyne-1 *ol*-5	176°/760	0,903	1,4402
Méthyl-5 hexyne-1 *ol*-5	67°/20	0,890	1,4447
Diméthyl-4.5 hexyne-1 *ol*-5	77°/20	0,909	1,4474
Méthyl-5 éthyl-4 hexyne-1 *ol*-5	88°/22	0,910	1,4436
Dihydro-4.5 furannes.			
Méthyl-2 ([1])	82°/760	0,907	1,4328
Diméthyl-2.4	97°/760	0,874	1,4330
Méthyl-2 éthyl-4	113°/760	0,872	1,4345
Diméthyl-2.5	92°/760	0,870	1,4248
Triméthyl-2.4.5	102°/760	0,843	1,4091
Diméthyl-2.5 éthyl-4	118°/760	0,861	1,4240

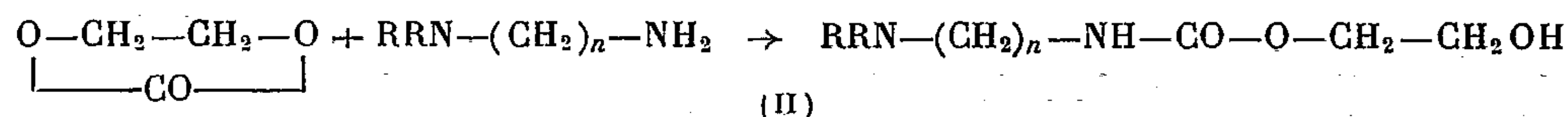
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'interaction du carbonate de glycol et des diamines primaires-tertiaires.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Robert Damiens** et Mme **Gérard d'Huytéza**, présentée par M. Marcel Delépine.

En collaboration avec P. Chabrier et H. Najer ([1]) l'un de nous a montré récemment que les diamines biprimaires s'additionnaient aisément au carbonate de glycol, en donnant des polyméthylène *bis*-carbamates de β-hydroxyéthyle (I), composés parfaitement définis et stables en milieu non alcalin :



$$HOCH_2-CH_2-O-CO-NH-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2-CH_2OH \quad \text{(I)}$$

Au carbonate de glycol, nous venons, à présent, d'opposer des diamines primaires-tertiaires, dans le dessein d'obtenir des *aminocarbamates de β-hydroxyéthyle* (II), selon la réaction :



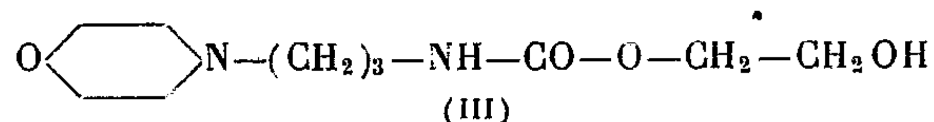
$$\underbrace{O-CH_2-CH_2-O}_{CO} + RRN-(CH_2)_n-NH_2 \rightarrow RRN-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2-CH_2OH \quad \text{(II)}$$

On met en œuvre les quantités stoechiométriques des deux constituants. Rapide parfois à la température ordinaire, la réaction exige souvent un chauffage vers 50-80° durant 24 h. Elle aboutit à des liquides très visqueux plus ou moins décomposables à la distillation, dès que l'on atteint environ 130-140°, même sous pression réduite à quelques millimètres.

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1473.

([1]) R. Delaby, P. Chabrier et H. Najer, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 376.

Les produits de cette décomposition furent presque tous déterminés dans le seul cas du morpholinopropyl carbamate de β-hydroxyéthyle (III) :



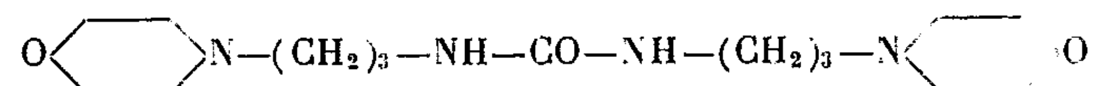
La distillation sous 6 mm fournit quatre fractions :

a. un dégagement gazeux : anhydride carbonique et oxyde d'éthylène;

b. avant 80° : un liquide formé en majeure partie de glycol éthylénique, caractérisé par son *p*-nitrobenzoate, F 140°;

c. entre 150 à 160°, une fraction intermédiaire peu importante;

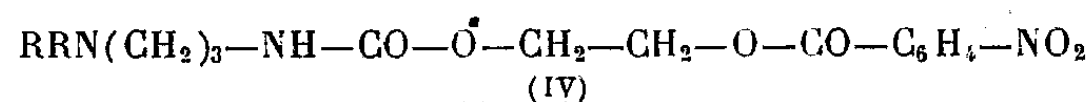
d. à 197-198°, un liquide se solidifiant rapidement en une masse blanche solide, recristallisable dans le benzène. Analyses, constantes (F 80°) et dérivés permettent de l'identifier à la *bis*-(morpholino-propyl) urée



dont le dichlorhydrate, recristallisé dans le butanol, est fusible à 142°, et le diiodoéthylate se présente en poudre cristalline, hygroscopique.

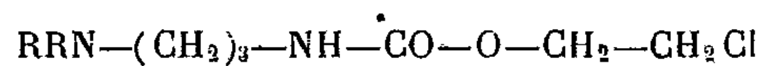
Cette décomposition thermique est fréquente au cours des tentatives d'isolement par distillation, même sous pression réduite, des alcoylcarbamates de β-hydroxyéthyle. Elle n'est cependant pas une règle absolue, puisque nous avons pu rectifier, sans pyrolyse notable, le benzylcarbamate (E_4 195°). Nous nous sommes donc demandé si la fonction amine tertiaire n'était pas en cause dans l'instabilité thermique des carbamates (II) dérivés d'amines primaires-tertiaires. En fait, l'addition d'une amine tertiaire (diméthylbenzylamine) au benzylcarbamate de β-hydroxyéthyle ci-dessus a provoqué, à la distillation, une décomposition de ce dernier, avec formation de produits gazeux, de glycol éthylénique, et de N, N'-dibenzylurée (F 169°). Dès lors, on peut avancer que, dans les carbamates (II), le groupe amine tertiaire joue un rôle catalytique, facilitant la pyrolyse de ces composés.

En tout cas, ces aminocarbamates de β-hydroxyéthyle (II) sont caractérisables soit à l'état de sels (principalement *chlorhydrates*, souvent hygroscopiques et incristallisables), soit mieux encore à l'état de dérivés. Parmi ceux-ci, citons les *p-nitrobenzoates* (IV) que nous avons obtenus par action à froid, sans milieu intermédiaire, de chlorure de *p*-nitrobenzoyle

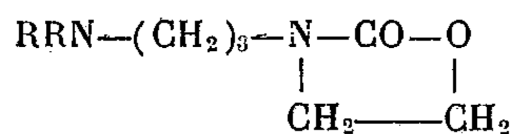


et les *p-aminobenzoates* (V) résultant de la réduction du groupe NO_2 des précédents par l'hydrogène, à froid, sous une légère pression (20 kg) et en présence de nickel de Raney. Nous avons aussi transformé les chlorhydrates des carbamates (II) en *dérivés chlorés* (VI), à l'aide du chlorure de thionyle à froid et sans milieu intermédiaire. Ceux-ci traités par l'éthylate de sodium

conduisent aux *oxazolidones* (VII) par élimination des éléments de l'acide chlorhydrique.



(VI)



(VII)

Sont indiqués ci-après quelques points de fusion de ces dérivés :

RRN.	$(CH_3)_2N$—.	$(C_2H_5)_2N$—.	O< >N—.
p-nitrobenzoates (IV).............	liquide	liquide	77°
Chlorhydrates de (IV)............	104°	102-103°	177-178°
p-aminobenzoates (V)............	60°	huileux	128°
Dér. chlorés (VI) (chlorhydrates)...	80°	»	huileux
Oxazolidones (VII) (chlorhydrates).	117°	crist. hygrosc.	crist. hygrosc.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Relation entre la structure et le rapport des constantes de dissociation* (ΔpK) *des diamines ramifiées*. Note de MM. **Léon Petranker** et **Zoltan Welvart**, présentée par M. Marcel Delépine.

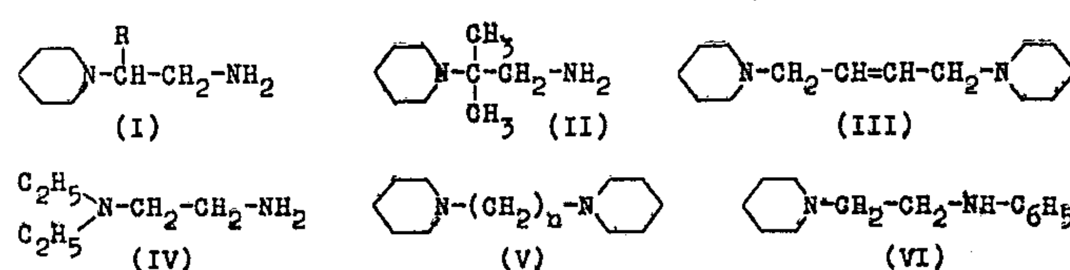
L'étude du ΔpK des diamines simples et ramifiées montre que dans ces composés, cette grandeur dépend principalement de la distance des deux fonctions. Le ΔpK peut servir également à déterminer la configuration *cis* ou *trans* des composés éthyléniques.

L'étude de la relation entre les propriétés physicochimiques et biologiques présente un intérêt considérable. Dans certains cas, la propriété biologique est directement conditionnée par une propriété physicochimique déterminée. Dans d'autres cas, où les deux propriétés ne sont pas en rapport direct, une telle étude est susceptible de donner des renseignements sur les facteurs structuraux responsables de la propriété biologique envisagée. L'étude de la relation entre les propriétés pharmacologiques et la structure de certaines diamines nous a incités à examiner le rapport des constantes de dissociation ($\Delta pK = \log K_1/K_2$) de tels composés. En effet cette grandeur qui est fonction de la structure, peut rendre compte de l'existence d'une analogie structurale entre des composés apparemment différents. Ainsi la comparaison du ΔpK [environ 0,9 ([1])] des α-ω *bis*-(alcoylamino) octanes et décanes et celui de l'émétine [0,87 ([2])] confirme l'analogie structurale de ces composés, l'analogie dont dépend la communauté de leurs propriétés biologiques (amoebicide) ([3]).

Les facteurs structuraux responsables du ΔpK ont déjà été étudiés dans les

(1) Rometsch, Marxer et Miescher, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 1611.
(2) Calculé à partir des pK de Kolthoff, *Biochem. Z.*, 162, 1925, p. 289.
(3) Goodson et coll., *Brit. J. of Pharmacology*, 3, 1948, p. 49.

diacides ([4]) et les diamines ([1]), ([5]). Dans les *diacides* et *diamines simples*, on a montré que pour la même distance réelle entre les deux fonctions le ΔpK est de même ordre de grandeur, mais qu'il dépend également d'autres facteurs ([5]), ([6]) dont l'influence est cependant relativement faible. Par contre, dans les *diacides ramifiés* ces autres facteurs deviennent tellement importants que le ΔpK ne peut plus être considéré comme dépendant uniquement de la distance entre les deux fonctions ([7]), ([8]). Une telle étude de la relation entre la structure et le ΔpK n'avait pas encore été effectuée pour les *diamines ramifiées*; elle fait l'objet de la présente Note.



Composé	*	pK_1	pK_2	ΔpK	Composé	*	pK_1	pK_2	ΔpK
I, R = H	a	9,6	6,0	3,6	II	a	9,8	5,6	4,2
I, R = CH_3	a	10,1	6,3	3,8	III	c	9,7	7,9	1,8
I, R = C_2H_5	a	10,0	5,9	4,1	IV	a	9,9	6,4	3,5
I, R = n-C_3H_7	d	10,4	6,4	4,0	V, n = 2	a	9,4	6,0	3,4
I, R = i-C_4H_9	b	9,7	5,8	3,9	V, n = 3	a	9,9	7,7	2,2
I, R = n-C_6H_{13}	b	9,6	5,8	3,8	V, n = 5	c	10,4	8,8	1,6
I, R = C_6H_5	b	9,2	6,0	3,2	VI	c	9,2	2,8	6,4
I, R = 2-furyle	d	8,8	5,7	3,1	pipérazine				4,3

(*) Titrations (électrodes antimoine-calomel) en solution aqueuse (a,c) ou hydro-alcoolique (b,d) 0,01M (a,b) ou 0,005M (c,d).

Nous avons constaté (*voir* le tableau, dans lequel le noyau pipéridinique est représenté par un hexagone azoté) :

1° Dans les séries homologues le ΔpK diminue avec la longueur de la chaîne séparant les deux fonctions ([1]), (V, $n=2$ à 5). Il ne varie pratiquement pas quand les deux fonctions sont différemment substituées (I, R = H ; IV ; V, $n=2$) il augmente par contre [piperazine ([2])] quand les deux fonctions sont rapprochées par la formation d'un cycle.

2° L'introduction d'un aryle sur la fonction amine la plus faible (VI) diminue encore sa basicité et augmente ainsi le Δ pK, ceci montre que dans les diamines étudiées contenant une fonction amine tertiaire et primaire (I ; II ; IV) la fonction tertiaire est la plus basique.

3° L'introduction d'un radical en position α de l'amine tertiaire ne provoque

([4]) BJERUM, *Z. Phys. Chem.*, 106, 1923, p. 220.
([5]) SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 15, 1932, p. 1468; 16, 1933, p. 522.
([6]) GANE et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1928. p. 1594 et 2267.
([7]) WESTHEIMER et SHOOKHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 555.
([8]) ASHTON et PARTINGTON, *Trans. Faraday. Soc.*, 30, 1934, p. 598.

qu'une variation faible du Δ pK, variation qui dépend de la nature des substituants. Les radicaux aromatiques (I, R = C_6H_5 ; 2-furyle) diminuent davantage la basicité de la fonction la plus proche ([9]), cette fonction étant dans le cas présent la plus basique, il en résulte une diminution du Δ pK. Par contre les radicaux aliphatiques (I, R = aliphatique) augmentent légèrement le Δ pK.

4° Le Δ pK des diamines comme celui des diacides ([8]) ne reflète pas les effets polaires intramoléculaires : le Δ pK de (III) ne correspond pas à celui de (V, $n = 2$), dont il est le vinylogue, mais est intermédiaire entre ceux de (V, $n = 3$) et (V, $n = 5$), il dépend donc de la distance entre les deux fonctions.

5° Le Δ pK permet de déterminer la configuration *cis* ou *trans* des diamines éthyléniques, en effet la comparaison du Δ pK du (III) avec ceux ([8]) des acides fumarique (1, 3) et maléique (4, 8) montre qu'il s'agit d'un composé *trans*. La transformation des carbures éthyléniques dihalogénés en diamines correspondantes permet ainsi de déterminer leur configuration spatiale ([10]).

Il découle de toutes ces constatations que l'influence de divers facteurs structuraux sur le Δ pK est très différente dans les *diacides* et les *diamines ramifiés*. Cette valeur dans les diacides ramifiés ne peut, quelquefois, plus servir, même en première approximation pour le calcul de la distance ([11]) tandis que dans les diamines, elle en dépend principalement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action l'o-chlorocyclohexanol et de l'oxyde de cyclohexène sur le magnésien du bromure de phényle.* Note de M. **Voukitch M. Mitchovitch** et Mlle **Aleksandra Stojiljković**, présentée par M. Marcel Delépine.

Godchot et Mlle Cauquil ([1]) ont constaté les premiers que par action de l'*o*-chlorocycloheptanol sur les magnésiens de l'iodure de méthyle ou du bromure de phényle on n'obtient pas l'*o*-méthyl- ou l'*o*-phénylcycloheptanol, mais le méthyl- ou le phénylcyclohexylcarbinol par une régression du cycle en C_7 au cycle en C_6.

Vavon et Mitchovitch ([2]) ont trouvé qu'en faisant agir l'*o*-chlorocyclohexanol ou l'oxyde de cyclohexène sur le magnésien du chlorure de cyclohexyle il se forme le cyclopentylcyclohexylcarbinol par suite de passage du cycle en C_6 au cycle en C_5.

([9]) Hall et Sprinkle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3469.

([10]) La configuration *trans* du 1-4-dibromobutène-2 (F 54°) [Prévost, *Ann. Chem.* (10), 10, 1928, p. 407] duquel dérive la diamine (III) (F 48°) est ainsi confirmée.

([11]) Phalnikar et Bhide, *Chem. Abstr.*, 37, 1943, p. 561[7].

([1]) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 375 et 955.

([2]) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 702.

Godchot et Bedos ([3]) indiquent qu'il est vraisemblable que dans la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur l'*o*-chlorocyclohexanol se forment le méthylcyclohexanol et le méthylcyclopentylcarbinol.

L'action de l'*o*-chlorocyclohexanone sur les magnésiens des halogénures d'éthyle ([4]), de butyle normal ([5]) et de méthyle ([6]) conduit à deux cétones isomères : l'*o*-alkylcyclohexanone et l'alkylcyclopentylcétone. Par contre, l'*o*-chlorocyclohexanone réagit avec le magnésien du bromure de phényle sans rupture et régression du cycle ([7]). Pour cela nous avons étudié si cette réaction se fait de la même manière avec l'*o*-chlorocyclohexanol et l'oxyde de cyclohexène.

En faisant agir l'oxyde de cyclohexène sur le magnésien du bromure de phényle, Bedos ([8]) a obtenu une petite quantité d'*o*-phénylcyclohexanol, différent de celui décrit par Braun et Gruber ([9]).

En reprenant cette réaction et n'obtenant pas l'*o*-phénylcyclohexanol Cook, Lawrence et Hewett ([10]) ont supposé qu'il se produit dans ce cas une régression du cycle.

Nous avons établi que l'action de l'*o*-chlorocyclohexanol ou de l'oxyde de cyclohexène sur le magnésien du bromure de phényle donne dans les deux cas le même alcool identique au phénylcyclopentylcarbinol que nous avons préparé en faisant réagir le benzaldéhyde sur le magnésien du chlorure de cyclopentyle. Les phényluréthanes de trois alcools ainsi que leur mélange fondent à 80°. En plus ces alcools oxydés par mélange sulfochromique donnent une cétone identique à la phénylcyclopentylcétone. Les oximes ainsi que leur mélange fondent à 108°.

L'explication du mécanisme de la régression a fait l'objet de nombreux travaux ([11]).

Partie expérimentale :

A. *Phénylcyclopentylcarbinol* : a été préparé par la méthode habituelle (action

---

([3]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **43**, 1928, p. 521.

([4]) VAVON et MITCHOVITCH, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **43**, 1928, p. 809.

([5]) VAVON et GUÉDON, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **47**, 1930, p. 904.

([6]) VAVON et Mme PERLIN-BORREL, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **51**, 1932, p. 994.

([7]) GOLDSCHMIDT et VEER, *Rec.*, **67**, 1948, p. 504; NEWMAN et FARBMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 1550.

([8]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **39**, 1926, p. 292.

([9]) *Ber.*, **55**, 1922, p. 3670

([10]) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 71-80.

([11]) TIFFENEAU, *Comptes rendus*, **159**, 1914, p. 771; BEDOS, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 255; TIFFENEAU et Mlle TCHOUBAR, *Comptes rendus*, **199**, 1934, p. 360; **198**, 1934, p. 941; BARLETT et BERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1934, p. 2683; TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, **3**, 1936, p. 1942; MITCHOVITCH, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 1601; TIFFENEAU, Mlle TCHOUBAR et TELLIER, *Comptes rendus*, **216**, 1943, p. 856; DARZENS et MEYER, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1234.

du benzaldéhyde sur le magnésien du chlorure de cyclopentyle). $É_{16}$ 148°; $É_9$ 140°; d_{20}^{20} 1,0314; n_{20}^{D} 1,53686; M. R. trouvée, 53,42; calculé pour $C_{12}H_{16}O$ 53,38.

La phényluréthane, cristallisée dans l'alcool dilué, fond à 81° (trouvé %, C 77,17; H 6,98; N 4,94; calculé % $C_{19}H_{21}O_2N$; C 77,28; H 7,11; N 4,74).

Oxydé par le mélange sulfochromique, cet alcool donne la *phénylcyclopentylcétone*. $É_{12}$ 140°; $É_9$ 137°; d_{20}^{20} 1,0404; n_{20}^{D} 1,54335; M. R. trouvé %, 52,75; calculé pour $C_{12}H_{14}O$ 52,97.

Son *oxime*, cristallisée dans l'alcool dilué, fond à 180° (trouvé %, C 76,13; H 7,87; N 7,48; $C_{12}H_{15}ON$ calculé %, C 76,18; H 7,93; N 7,40).

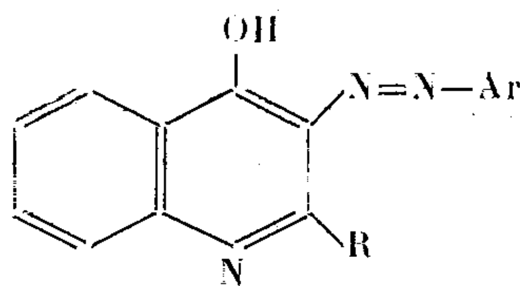
Edwards et Reid ([12]) ont obtenu de la même façon un alcool qui se décompose partiellement dans la distillation sous vide et dont la phényluréthane est liquide.

B. *Alcool obtenu par action de l'o-chlorocyclohexanol ou de l'oxyde de cyclohexène sur* C_6H_5MgBr. — On fait réagir l'*o*-chlorocyclohexanol ou l'oxyde de cyclohexène sur deux molécules de magnésien de bromure de phényle comme d'habitude. Une fois la réaction terminée, on chasse l'éther et on chauffe au bain d'huile jusqu'à environ 120°. $É_{18}$ 145-149°. La phényluréthane (alcool dilué) fond à 81°.

Oxydé par le mélange sulfochromique, cet alcool donne la cétone. Son oxime fond à 108°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques nouveaux azoïques dérivés de l'hydroxy-4 quinaldine*. Note de M. **Jean Décombe** et Mme **Geneviève Boillereaux-Bouchet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit quelques azoïques dérivés de l'hydroxy-4 quinaldine, obtenus en copulant cette quinoléine avec des sels de diazonium. L'intérêt de ce travail n'était pas seulement de fournir des azoïques du type



qui n'avaient pas de représentants dans la bibliographie; mais encore de mettre en évidence le rôle joué par le radical méthyl en position 2 sur le caractère phénolique du composé étudié. On savait en effet que ni l'hydroxy-2, ni

([12]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1930, p. 3235.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 68.

l'hydroxy-4 quinoléine ne réagissent avec les sels de diazonium ([2]). Mais nous avons constaté que les réactions étaient lentes et qu'elles échouent avec un certain nombre de termes; en particulier avec les diazos des acides aminonaphtalènesulfoniques (H, J, ...) qui se condensent trop facilement en azoïques internes et laissent l'hydroxyquinaldine inaltérée.

Nous nous sommes alors proposé d'augmenter le nombre de représentants de ce groupe en opérant par une voie en quelque sorte inverse, c'est-à-dire en copulant les sels de diazonium de l'amino-3 hydroxy-4 quinaldine avec des amines et des phénols. Cette amine avait déjà été décrite par Stark ([3]) qui l'obtint en réduisant la nitro-3 hydroxy-4 quinaldine par le zinc et l'acide chlorhydrique. Nous avons trouvé plus avantageux d'effectuer cette réduction par l'hydrogène en présence de nickel Raney à une température de 50°, car le dérivé nitré correspondant est très peu soluble dans l'alcool à froid. L'amine est au contraire très soluble dans ce solvant dont on l'isole par évaporation. Après recristallisation dans l'eau bouillante, elle fond à 255-257°. Il ne semble pas que sa diazotation ait jamais été tentée jusqu'ici. Elle ne présente aucune difficulté; mais le chlorhydrate étant peu soluble dans l'eau, l'addition de nitrite s'effectue sur une suspension et donne une solution limpide jaune pâle relativement stable, prête pour la copulation.

Nos premiers essais de copulation furent négatifs. La condensation avec l'hydroxy-4 quinaldine elle-même, qui devait conduire à un composé symétrique, ne se fait pas. Il fut encore plus inattendu de constater qu'avec le phénol et l'aniline, il n'est pas possible d'isoler de produits définis donnant des résultats analytiques acceptables. Ces faits paraissent d'autant plus difficiles à expliquer que nous avons ensuite effectué très facilement un grand nombre de copulations dont nous rapporterons ici quelques exemples.

La β-naphtylamine, le β-naphtol, la *p*-aminobenzène sulfonamide, l'acide R, l'homophtalimide, le γ-hydroxycarbostyrile, ont donné respectivement :

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-β.naphtylamine, sous forme de chlorhydrate très peu soluble : $C_{12}H_8N—N=N—C_{10}H_8N$, ClH, aiguilles cotonneuses marron; F 105°; trouvé, N % 20,34; calculé, 20,55.

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-β.naphtol : $C_{12}H_8N—N=N—C_{10}H_7O$, microcristaux rouge brique; F 105°; trouvé, N % 17,25; calculé, 17,71.

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-p-aminobenzène sulfonamide :



$$C_{12}H_8N—N=N—C_6H_8O_2NS,$$

cristaux jaunes; F 185-190° (déc.); trouvé, N % 20,86; calculé, 21,53.

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-β.naphtol disulfonate de sodium-3.6 :

([2]) Courtot et Hartmann, *Bull. Soc. chim.*, 51, 1932, p. 1179.

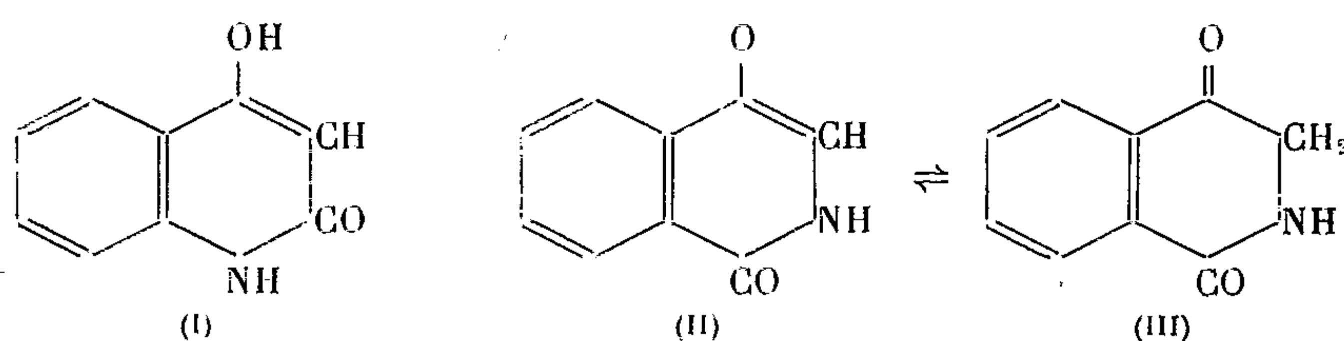
([3]) *Ber. der deutsche Ch. Gesell.*, 40, 1907, p. 3432.

$C_{12}H_8N—N=N—C_{10}H_5O_7S_2Na_2$, colorant rouge sombre mal cristallisé; trouvé, N % 7,85; calculé, 7,87.

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-homophtalimide : $C_{12}H_8N—N=N—C_9H_7O_2N$, microcristaux rouge grenat; $F_{déc} > 300°$; trouvé, N % 15,87; calculé, 16,18.

L'hydroxy-4 quinaldine-azo-γ.carbostyrile : $C_{12}H_8N—N=N—C_9H_7O_2N$, microcristaux rouge orangé; $F_{déc} > 300°$; trouvé, N % 15,91; calculé, 16,18.

La formation de ces deux derniers azoïques est particulièrement intéressante parce qu'elle met en évidence un comportement analogue du γ-hydroxy-carbo-, styrile [formule (I)] et de l'homophtalimide [formule (II)].



Ces deux composés sont en effet isomères. Or, le caractère franchement phénolique du premier ne nous semble pas discutable, car nous n'avons jamais pu le condenser avec les aldéhydes ou avec la nitrosodiméthylaniline, ce qui exclut l'hypothèse d'une tautomérie cétoénolique donnant naissance à un groupement méthylénique actif. On savait au contraire que le second se condense avec les réactifs précédents (¹). Mais comme il copule avec les sels de diazonium, il faut nécessairement admettre pour ce dernier la possibilité de deux structures isomères (II) et (III).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la chaleur sur l'acide p-aminosalicylique et sur le p-aminosalicylate de sodium.* Note de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'acide *p*-aminosalicylique est stable à la température ordinaire mais il se décarboxyle aisément sous l'action de la chaleur. Cette propriété suffit à expliquer les divergences concernant son point de fusion. Ce dernier est d'ailleurs d'autant plus bas que l'élévation de température, au cours de sa détermination, est plus lente.

Une prise d'essai de cet acide, parfaitement desséché, a été soumise à l'action de la chaleur, sous vide. C'est à 114° que commence le dégagement d'anhydride carbonique tandis qu'apparaît un sublimé de *m*-aminophénol. A cette température, l'acide *p*-aminosalicylique est entièrement décomposé sans résidu.

(¹) A. Meyer, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1214 et A. Meyer et R. Vittenet, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 531.

On a accordé au *p*-aminosalicylate de sodium une plus grande stabilité qu'à l'acide libre. Cependant les résultats publiés sont assez contradictoires, les uns ayant observé la formation de *m*-aminophénol dès la température ordinaire les autres considérant qu'un chauffage à 150-170° est nécessaire pour obtenir la décarboxylation ([1]) ([2]). Cette discordance motivait de nouveaux essais. Pour préciser véritablement les phénomènes, nous avons adopté la méthode de fractionnement thermique des produits gazeux de la pyrogénation telle que l'a décrite M. P. Lebeau ([3]) et déjà utilisée par nous-même dans notre étude des salicylates métalliques ([4]).

Le *p*-aminosalicylate de sodium anhydre employé a été obtenu par l'action du vide, en présence d'anhydride phosphorique, sur le sel dihydraté, jusqu'à poids constant. On peut affirmer qu'un sel anhydre, ainsi préparé, est stable à la température ordinaire puisqu'il a été maintenu pendant 20 jours à + 22° (± 2°) sans variation de poids et sans trace de dégagement d'anhydride carbonique.

Par élévation de la température, à raison de 1° par 2 mn, aucun phénomène ne se manifeste au-dessous de 164-165°. A ce moment commence le dégagement gazeux qui coïncide avec l'apparition d'un sublimé sur les parois froides du tube de quartz. Si l'on maintient le composé à 166° pendant toute la durée de l'extraction des gaz, on ne recueille que de l'anhydride carbonique et le sublimé est du *m*-aminophénol pur (F 123°). La mesure du volume d'anhydride carbonique, le poids de *m*-aminophénol et celui du résidu uniquement formé de *p*-aminosalicylate basique de sodium, permettent de représenter cette première phase par l'équation



$$2\,NH_2{-}C_6H_3(OH){-}CO_2Na = CO_2 + NH_2{-}C_6H_4{-}OH + NH_2{-}C_6H_3(ONa)CO_2Na$$

Le *p*-aminosalicylate basique de sodium est un corps blanc, se dissolvant aisément dans l'eau, moins soluble dans l'alcool éthylique et dans l'acétone, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzène.

Ce sel basique ne commence à se décomposer, sous vide, qu'à 270°, en donnant naissance à de l'anhydride carbonique et à du *m*-aminophénol, en très petite quantité. La suite du fractionnement thermique, effectuée par paliers de 100°, est représentée par le graphique ci-après.

L'anhydride carbonique disparaît à partir de 600°. L'oxyde de carbone

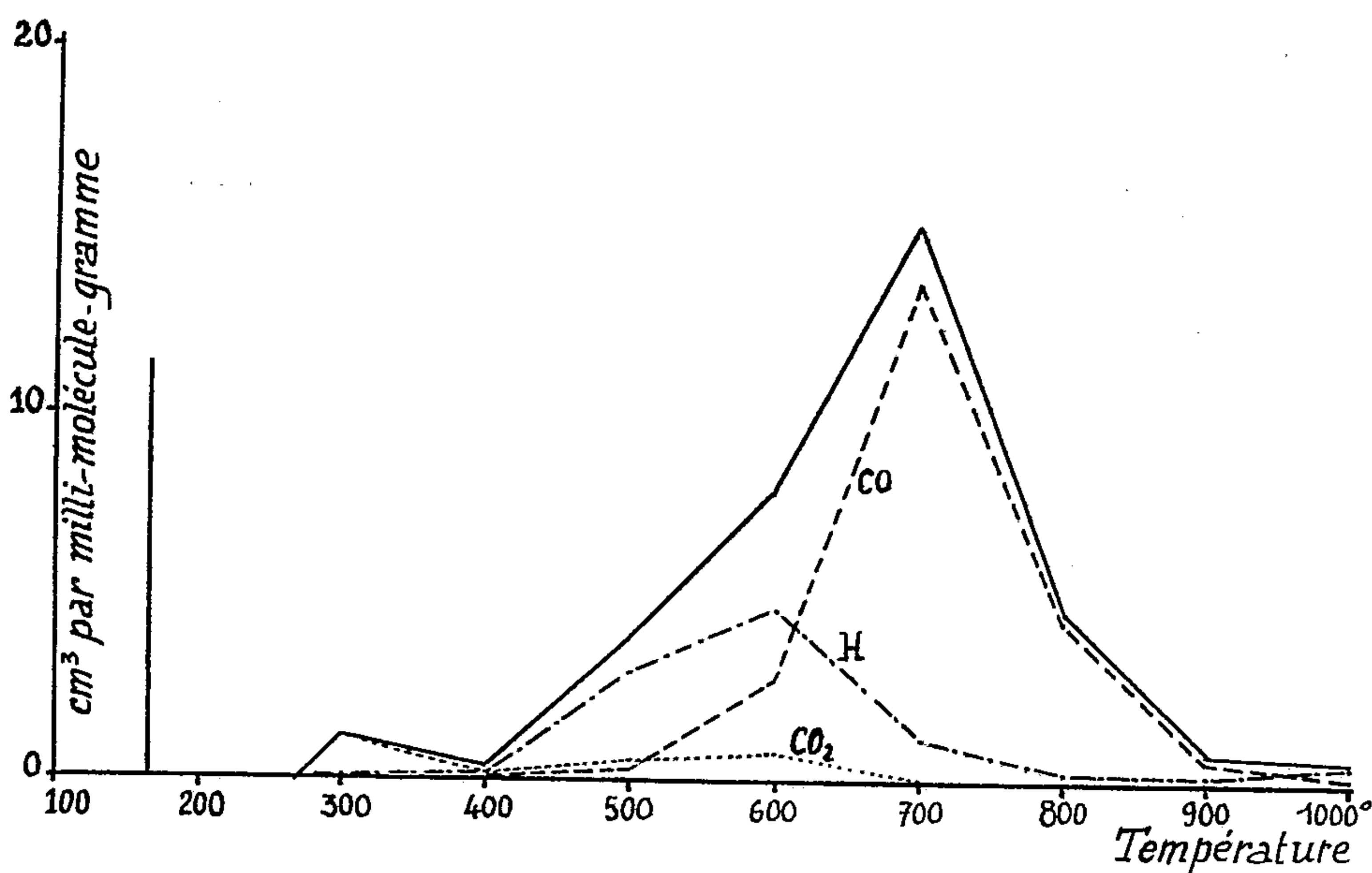
([1]) K. H. Oberweger, D. E. Seymour et D. Simmonite, *Quart. J. of Ph. and Ph.*, **21**, 1948, p. 292; **1**, 1949, p. 526.

([2]) K. G. Rosdahl, *Svensk Kem Tidskr*, **60**, 1948, p. 12.

([3]) *Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 319.

([4]) *Comptes rendus*, **214**, 1942, p. 671; **216**, 1943, p. 385; **220**, 1945, p. 91.

apparaît avant 500° et présente un maximum entre 600 et 700° coïncidant avec le maximum de la courbe de dégagement. L'hydrogène est décelé à partir de 400° et la présence de l'azote n'a été constatée qu'entre 300 et 700°. Au total, de la température ordinaire à 1000°, la composition



centésimale du dégagement gazeux est la suivante : $CO_2 = 30,8$ % $CO = 47,7$ %; $H = 19,6$ % et $N = 1,9$ %. L'apparition de vapeurs de sodium métallique se produit entre 700 et 800° et à aucun moment la formation de goudron n'a été observée. Le résidu correspondant à 11,2 % de la prise d'essai est surtout constitué par du carbone (94,4 %) et ne renferme pas d'azote.

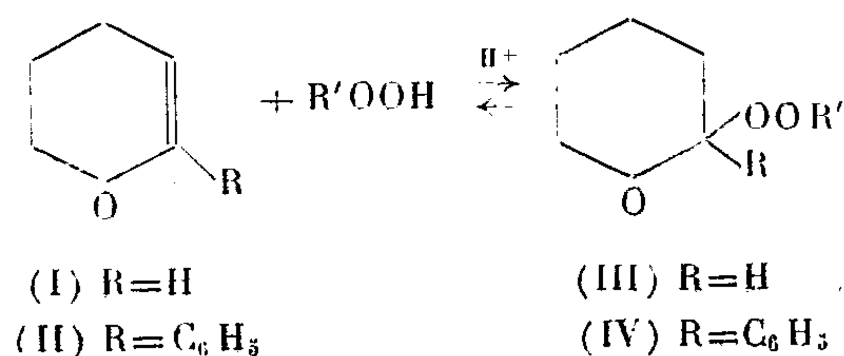
En résumé, dans les conditions décrites, le point véritable de décarboxylation de l'acide *p*-aminosalicylique est 114°. Son sel de sodium anhydre donne à 164-165° le *p*-aminosalicylate basique de sodium. On peut donc par ce procédé, préparer ce dernier composé, d'autant plus facilement qu'il est stable jusqu'à 270°. A partir de cette température, il se décompose en donnant un mélange gazeux dont la composition a été donnée ci-dessus et en laissant, à 1000°, un résidu riche en carbone.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition des hydroperoxydes aux doubles liaisons activées des éthers de type vinylique.* Note de MM. **Jean Rigaudy** et **Georges Izoret**, présentée par M. Charles Dufraisse.

En présence d'une trace d'acide minéral, les hydroperoxydes s'additionnent d'une manière réversible aux doubles liaisons activées des éthers-oxydes de type vinylique en donnant des acétals monoperoxydiques. On décrit la réaction dans le cas du dihydropyranne et du phényl-2 Δ_2 dihydropyranne.

Les hydroperoxydes présentent dans leur comportement chimique une grande analogie avec les alcools primaires. Ainsi, on a récemment montré [1] qu'en milieu alcalin, ils peuvent s'additionner aux doubles liaisons éthyléniques conjuguées avec un groupement du genre méta directeur tel que CO, CO_2H, CN ou NO_2. Nous avons recherché si l'addition était également possible avec des doubles liaisons différemment activées, comme celles des éthers-oxydes de type vinylique.

Pour cette étude, nous avons choisi en premier lieu comme éther, le dihydropyranne I, du fait de sa stabilité et de la netteté des additions qu'il donne avec les alcools [2], [3]. D'une manière analogue, on constate que l'addition d'une trace d'hydracide à une solution d'hydroperoxyde dans le dihydropyranne déclenche la réaction. Il se produit un échauffement immédiat et qui paraît d'autant plus intense que le caractère acide de l'hydroperoxyde est plus marqué. Les produits d'addition III se forment avec des rendements élevés (90 à 100 %). Les résultats obtenus avec divers hydroperoxydes sont rassemblés à la fin de la Note.



La réaction d'addition est réversible; nous l'avons vérifié dans plusieurs cas. Pour provoquer la scission, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'une solution aqueuse concentrée d'HCl à une solution du produit III dans l'alcool ordinaire. Après repos à froid, un traitement ultérieur permet de retirer soit l'hydroperoxyde, soit le produit de scission hydrolytique du dihydropyranne : l'hydroxy-5 pentanal sous forme de sa dinitro-2.4 phénylhydrazone. L'addition au dihydropyranne peut donc constituer un moyen de protection de la fonction —OOH des hydroperoxydes particulièrement sensibles aux alcalis.

Nous avons étendu la réaction au phényl-2 $\Delta_2$dihydropyranne II, dans l'espoir d'obtenir des produits d'addition IV, présentant une nette élévation du point de fusion par rapport à l'hydroperoxyde de départ. On observe bien, en général, une élévation mais elle est relativement faible et paraît insuffisante pour faire de cette réaction un procédé de caractérisation. Toutefois la tendance à donner des additions est augmentée par la substitution d'un phényle à

(1) *Voir* R. Criegee, *Methoden der organischen Chemie*, Houben-Weyl, 4e édit., 1952, 8, p. 61.

(2) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1, 1934, p. 973.

(3) G. Forrest Woods et D. N. Kramer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2246.

l'hydrogène dans le dihydropyranne et l'on isole les composés IV avec des rendements pratiquement quantitatifs.

Cette facilité de réaction rend d'autant plus singulier le comportement de l'hydroperoxyde de triphénylméthyle, qui, seul des hydroperoxydes étudiés, donne dans ce cas une addition anormale. Le produit qui se forme, $C_{30}H_{28}O_2$, F_{inst} 128-129, est le même que celui qu'on obtient par addition du triphénylcarbinol au phényl-2 $\Delta_2$dihydropyranne dans des conditions identiques, c'est-à-dire l'acétal non peroxydique. Il se produit donc au cours de la réaction une décomposition de l'hydroperoxyde avec départ d'un atome d'oxygène; celui-ci doit vraisemblablement se trouver capté dans le milieu réactionnel car le rendement en produit cristallisé n'est que de 50 % environ, le reste étant constitué de résines qui n'ont pas été plus longuement étudiées. Une telle décomposition des hydroperoxydes a d'ailleurs été déjà signalée à plusieurs reprises ([4]).

Compte tenu de ce cas particulier, nos résultats sont très probablement généralisables à d'autres éthers de type vinylique; la possibilité d'additionner les hydroperoxydes permettant d'obtenir des acétals mixtes monoperoxydiques d'un genre nouveau.

MODE OPÉRATOIRE : 1° *Dihydropyranne.* — On ajoute quelques gouttes d'une solution d'HCl à 5% dans l'éther à l'hydroperoxyde (1 mol) dissous dans le dihydropyranne pur ou dans une solution éthérée de dihydropyranne (au moins 10 mol). L'échauffement est variable; avec l'hydroperoxyde de tertiobutyle, la température s'élève en quelques secondes à 100° environ pour une quantité de l'ordre de 10 g en solution équimoléculaire dans le dihydropyranne pur. On laisse reposer de 3 à 12 h, puis on isole les produits III après neutralisation du catalyseur acide par KOH en pastilles. Les produits III, légèrement résineux, sont purifiés par recristallisation dans l'alcool ou l'éther.

2° *Phényl-2 $\Delta_2$dihydropyranne.* — Même technique. On opère toujours en solution éthérée avec un faible excès de phényl-2 $\Delta_2$dihydropyranne (1,2 mol) par rapport à l'hydroperoxyde (1 mol). Après quelques heures de repos, les composés IV cristallisent souvent spontanément dans le milieu réactionnel.

CONSTANTE DES PRODUITS OBTENUS AVEC R'OOH :

Hydroperoxyde de tertiobutyle ($É_2$ 4,5-5°). — III, $C_9H_{18}O_3$, liquide $É_1$ 61-62°, n_D^{19} 1,4370 — IV, $C_{15}H_{22}O_3$, liquide décomposé par distillation.

Hydroperoxyde de décaline (F 95-96°). — III, $C_{15}H_{26}O_3$, F_{inst} 45-47° — IV, $C_{21}H_{30}O_3$ F_{inst} 112-113°.

Hydroperoxyde de tétraline (F 56°). — III, $C_{15}H_{20}O_3$, liquide décomposé par distillation — IV, $C_{21}H_{24}O_3$, F_{inst} 117-118°.

Hydroperoxyde de triphénylméthyle (F 81-82°) — III, $C_{24}H_{24}O_3$, F_{inst} 111-113°.

Hydroperoxyde de phényl-9 anthronyle (F 179-181°). — III, $C_{25}H_{22}O_4$, F_{inst} 146-146°,5 — IV, $C_{31}H_{26}O_4$, F_{inst} 163-164°.

([4]) *Voir* en particulier : N. A. MILAS et D. M. SURGENOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 205; M. S. KHARASCH, A. FONO et W. NUDENBERG, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 120.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Épitaxies de cristaux minéraux et de cristaux organiques par sublimation sur la molybdénite.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Monier** et **Raymond Hocart**, présentée par M. Charles Mauguin.

Une trentaine d'épitaxies nouvelles ont été obtenues sur le clivage basal (0001) de MoS_2. La production des épitaxies est favorisée par deux caractères du clivage support : sa perfection et le petit paramètre absolu $a_0 = 3,15$ Å qui définit son réseau hexagonal plan.

Nous donnons une présentation condensée des recouvrements dans le plan d'accolement. Les axes de la molybdénite utilisée ont été repérés par la méthode du cristal tournant [1]. Les dépôts épitaxiques ont été définis par l'examen au microscope métallographique polarisant (occasionnellement par la méthode du cristal tournant, en rayonnement CuK_α).

PbI_2. — Accolement par (0001). Deux lois d'épitaxie, à 30° l'une de l'autre.

1° La rangée [120] $PbI_2 = 7,86$ Å s'oriente parallèlement à la rangée [100] $MoS_2 = 3,15$ Å. La concordance est de 2 [100] $PbI_2 = 15,72$ pour 5 [100] $MoS_2 = 15,75$ à 0,2 % près. Cette première épitaxie est très bonne.

2° 2[100] $PbI_2 = 9,08$ Å sur 3[100] $MoS_2 = 9,45$ à 3,9 % près. Cette deuxième épitaxie est un peu moins fréquente que la première. La formation est facile d'un dépôt de PbI_2 qui soit fait de monocristaux séparés ou de plages étendues et assez épaisses pour l'étude aux rayons X; nous avons pu confirmer (cristal tournant) dans la même préparation le parallélisme de [100] et [120] PbI_2 et de [100] MoS_2.

$HgCl_2$. — 2[100] = 8,64 sur 3[100] $MoS_2 = 9,45$ à 8,5 %. Épitaxie assez bonne.

$HgBr_2$. — Accolement par (010) :

2[100] = 9,24 sur 3[100] MoS_2 = 9,45 à 2,2 %
3[001] = 20,4 sur 4[120] MoS_2 = 21,8 à 6,4 %.

HgI_2. — Accolement par (010). Deux lois d'épitaxie :

1° 2[100] = 9,34 sur 3[100] MoS_2 = 9,45 à 1,1 %,
3[001] = 21,96 sur 4[120] MoS_2 = 21,8 à 0,7 %.

2° [001] = 7,32 sur 2[100] MoS_2 = 6,30 à 16,2 %,
[100] = 4,67 sur [120] MoS_2 = 5,45 à 14,3 %.

La deuxième épitaxie est rare.

(*) Séance du 18 mai 1953.

[1] A. Siat et R. Hocart, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2377.

Hg_2Cl_2. — Accolement par (110). Deux lois d'épitaxie :

1° [001] = 10,89 sur 3[100] MoS_2 = 9,45 à 15,2 %,
[1$\bar{1}$0] = 6,32 sur [120] MoS_2 = 5,45 à 15,9 %.

75 % des cristaux suivent cette première loi.

2° [1$\bar{1}$0] = 6,32 sur 2[100] MoS_2 = 6,30 à 0,3 %,
[001] = 10,89 sur 2[120] MoS_2 = 10,90 à 0,1 %.

25 % seulement des cristaux obéissent à cette deuxième loi, malgré des concordances paramétriques meilleures que dans le premier cas.

I_2. — Accolement par (100). L'épitaxie est bonne.

2[001] = 9,54 sur 3[100] MoS_2 = 9,45 à 0,9 %,
[010] = 9,77 sur 2[120] MoS_2 = 10,90 à 10,3 %.

SnI_4. — Accolement par (111). L'épitaxie est bonne.

[1$\bar{1}$0] = 17,29 sur [610] MoS_2 (à 9° de [100] MoS_2) = 17,54 à 1,4 %.

As_4O_6. — Accolement par (111), avec deux groupes d'orientations

1° 2[1$\bar{1}$0] = 15,62 sur 5[100] MoS_2 = 15,75 à 9,8 % près, pour environ 80 % des cristaux.

2° 10 à 20 % des cristaux déposés ont leur rangée [1$\bar{1}$0] comprise dans un éventail de 1° autour de la direction non réticulaire qui fait un angle de 17°,5 avec [100] MoS_2. La qualité de ces cristaux permet de distinguer l'orientation ainsi définie de celle qu'ils auraient si [1$\bar{1}$0] As_4O_6 s'alignait sur [310] MoS_2, à 19° de [100] MoS_2.

Sb_4O_6. — Accolement par (111) avec deux groupes d'orientations définis comme pour As_4O_6. Mais le premier, qui superpose 2[1$\bar{1}$0] = 15,75 à 5[100] MoS_2 = 15,75, avec une concordance paramétrique parfaite, est cependant moins fréquent que le second, à 17°,5 de [100] MoS_2. Le second est lui-même distinct du recouvrement possible de [1$\bar{1}$0] Sb_4O_6 et [310] MoS_2.

Nous reviendrons prochainement sur quelques-uns des faits précédents, notamment sur les fréquences relatives des deux épitaxies de Hg_2Cl_2, As_4O_6, Sb_4O_6; nous proposerons une retouche à l'interprétation réticulaire classique des épitaxies.

D'autre part, nous avons obtenu une vingtaine d'épitaxies nouvelles de substances organiques cristallisées portant des fonctions chimiques variées. Il apparaît une concordance systématique avec une rangée au moins du support.

Urotropine. — Accolement par (110) :

[1$\bar{1}$1] = 6,08 Å sur 2[100] MoS_2 = 6,30 Å à 3,6 % près
[1$\bar{1}\bar{2}$] = 17,2 Å sur 3[120] MoS_2 = 16,35 à 4,9 % près.

o-Aminophénol. — Accolement par (010) :

$$[100] = 7{,}85 \text{ sur } [230] MoS_2 = 8{,}33 \text{ à } 5{,}8\ \%$$
$$[101] = 10{,}69 \text{ sur } 3[010] MoS_2 = 9{,}45 \text{ à } 13{,}1\ \%.$$

Nous indiquons sommairement quelques résultats :

Anthraquinone. — 1[re] loi : $4[001] = 15{,}80$ sur $5[100] MoS_2 = 15{,}75$; 2[e] loi : $4[001]$ sur $3[120] MoS_2 = 16{,}35$.

Hydroquinone : $[010] = 5{,}20$ sur $2[100] MoS_2 = 6{,}30$.

Diméthylglyoxime : $[010] = 6{,}30$ sur $2[100] MoS_2 = 6{,}30$.

Thioindigo : $4[001] = 15{,}48$ sur $5[100] MoS_2 = 15{,}75$.

Pour les substances suivantes : nous avons trouvé trois directions (et leurs répétitions) d'orientation des aiguilles ou bâtonnets :

1° Parallèlement à $[100] MoS_2$: acide benzoïque (1[re] loi), acide palmitique, benzamide, quinhydrone, quinine;

2° Parallèlement à $[120] MoS_2$: acide benzoïque (2[e] loi), acides fumarique et anthranilique, paraoxybenzaldéhyde, indigo;

3° Parallèlement à $[130] MoS_2$: fluorescéine.

Les dépôts obtenus par sublimation sur la molybdénite offrent une diversité de types chimiques auxquels l'épitaxie est indifférente.

GÉOLOGIE. — *La terminaison en biseau du faciès à Nummulites de l'Yprésien, à l'Ouest de l'Oued Ksob, département de Constantine (Algérie).* Note de MM. **Jacques Emberger** et **Jean Magné**, présentée par M. Charles Jacob.

Études sur l'Éocène : passage des faciès à Nummulites du département d'Alger à ceux sans Nummulites de l'Ouest du département de Constantine en bordure sud des Monts du Hodna.

Différentes observations effectuées à la bordure nord-ouest de la plaine du Hodna (1) précisent ce passage de faciès. Alors que dans l'Est du département d'Alger (Birine-Sidi-Aïssa), d'après J. Flandrin, le faciès à Nummulites de l'Éocène est encore bien représenté au Ksob, plus à l'Est ce faciès a totalement disparu (2).

Deux coupes, la première déjà vue par Blayac (3) qui attribuait en bloc les différentes assises au Suessonien, situées respectivement dans la cluse de l'Oued Lougman à Dokkara (14 km à l'Ouest du Ksob) et dans celle d'un petit oued à Gueurn Khamsa (6 km de la précédente vers l'Est), montrent comment se fait le changement de faciès.

(1) Carte topographique au 1/200 000[e], n° 25, M'Sila.

(2) J. Flandrin, *Publ. Serv. Carte géol., Algérie*, 2[e] série, n° 19, Alger, 1948.

(3) J. Blayac, *Ann. Mines*, 9[e] série, 8, 1895, p. 294-299, 1 pl.

I. *Coupe de Dokkara.* — A. Sur des marnes noires à *Ostrea forgemolli* Coq. et des marnes et marno-calcaires en petits bancs nous avons noté :

1° Des grès glauconio-phosphatés, de petits bancs marno-calcaires à *Frondicularia microdisca* Reuss. (4) et parfois à silex noirs. Puis des calcaires gris et marnes feuilletées, dont un banc nous a fourni des Mollusques mal conservés (Lucinidés, Turbinidés...). En alternance, viennent ensuite quelques bancs à nodules phosphatés à dents de poissons et des calcaires rognoneux en petits bancs fétides au choc.

2° Des calcaires marneux gris, finement lités, à petits silex noirs et rares Nummulites (*N.* cf. *irregularis* Desh.), avec de petits horizons marneux à Foraminifères et Ostracodes. Puis des marnes grises, des calcaires à gros silex noirs et Nummulites : *N. irregularis* Desh. type et var. *douvillei* Flandrin, *N. atacicus* Leym. *N. globulus* Leym. (5). Notons la présence de rares petits bancs de marno-calcaires phosphatés avec traces de bitume. Les horizons marneux de base montrent une grande abondance de *Robulus falcifer* Stache. On doit citer en outre (6) : *Globigerina eocæna* Gümb. (F), *G. eocænica* Terq. (AR), *Globorotalia wilcoxensis* C. et P. var. *acuta* Toulmin (R), *Cibicides* sp. (AR) *Valvulineria* sp. (R). Les Ostracodes (7) sont abondants : *Cytherella* aff. *symmetrica* (Ab). *Bairdia* cf. *hondurasensis* v. d. Bold (AR), *Brachycythere* cf. *nanafaliana* H. et G. (F), *Cythereis sabinensis* H. et G. (F) *C. scalaris* (J. et Sh.) (F) *C. scrobiculoplicata* (J.) (AR) et var. *recta* (J.) (R) *Bythocypris* (?) sp. (AR).

3° Un banc de marno-calcaires gréseux, friables, des calcaires et des marnes gris-jaunes à *Ostrea multicostata* Desh. et moules internes de Thersitées. Plus haut, quelques petits bancs de calcaires gréseux jaunes, les termes supérieurs disparaissant sous la transgression miocène.

Au dessus de A que nous plaçons classiquement dans le Dano-montien, nous attribuons : 1, au Thanétien ; 2, à l'Yprésien ; 3, au Lutétien inférieur.

Le terme 1 est identique dans son ensemble à la série attribuée par J. Flandrin dans la coupe du Ksob au Thanétien. Faune et faciès permettent de conclure que le terme 2 représente, au moins pour sa base, l'Yprésien. Les Nummulites existent à la fois dans l'Yprésien et dans le Lutétien inférieur. Par contre, les petits Foraminifères indiquent un âge Eocène inférieur, quant aux Ostracodes, ils ressemblent beaucoup à ceux de l'Yprésien d'Angleterre (London-Clay). Leur sculpture plus développée peut s'expliquer par la précipitation plus facile du calcaire dans des eaux plus méridionales et plus chaudes. Ces fossiles indiquent un milieu franchement marin de faible profondeur.

II. *Coupe de Gueurn Khamsa.* — Nous avons relevé sensiblement les mêmes faciès qu'à Dokkara, mais nous noterons pour l'Yprésien (2), la disparition à peu près totale du faciès à Nummulites, représenté ici par deux où trois petits bancs dans les calcaires à silex. En outre ces Foraminifères, abondants à Dokkara, ne sont plus représentés ici que

---

(4) Étude micropaléontologique effectuée par J. M. au laboratoire de la Société Nationale de Recherche et d'Exploitation des Pétroles d'Algérie (SN. REPAL.).

(5) Déterminations de J. Flandrin.

(6) Les notations Ab, F, AR, R indiquent les espèces abondantes, fréquentes, assez rares, rares.

(7) N. Grekoff nous a aidé pour l'étude des Ostracodes.

par quelques individus : *N. globulus* Leym., *N. guettardi* d'Arch. ([2]). Parallèlement, les calcaires à silex augmentent d'épaisseur. Le Lutétien ([3]) est plus complet et se termine par des argiles vertes et rouges du Lutétien supérieur.

Conclusion. — On constate de l'W à l'E une diminution sensible de l'importance du faciès marno-calcaires à Nummulites de Dokkara vers Gueurn Khamsa, tandis que les marno-calcaires se chargent en silex réalisant le faciès classique des *calcaires à silex*. La zone de passage devait, d'après sa faune, être déjà de faible profondeur, située à la limite de la zone profonde de l'W et d'une zone néritique et peu subsidente occupant l'emplacement approximatif du massif du Maâdid, au voisinage de laquelle les horizons phosphatés attribués au Thanétien prennent de l'importance.

Ces observations confirment donc et précisent l'opinion de J. Flandrin attribuant déjà les différents changements de faciès des séries éocènes de la bordure des Monts du Hodna à des mouvements d'oscillation de faible amplitude du massif du Maâdid à plusieurs époques de l'Eocène.

GÉOLOGIE. — *Présence de sables marins pliocènes sur le Seuil du Poitou.* Note de M. **Roger Facon**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La surface d'érosion polygénique, d'âge oligo-miocène, qui a nivelé les plateaux poitevins, a été envahie, dans sa partie septentrionale, entre le Clain et la Vienne, par une mer épicontinentale qui a laissé sur le Seuil du Poitou une mince pellicule de sables quartzeux.

Cette formation est composée, en majorité, de grains de quartz de grosseur assez constante : 0,5 à 1 mm. Elle comprend en outre des fragments de meulière très petits, de minuscules pisolithes de limonite, mais en minorité très accusée. Cette composition les différencie visiblement des « bornais » classiques. Les sables sont en général recouverts de pins et de petits taillis de chênes, alors que les bornais portent surtout des ajoncs et des bruyères à balais.

La formation s'amenuise vers le Sud, en direction de Champagné-Saint-Hilaire, vers l'Ouest, près de Saint-Sauvant, vers le Nord, aux environs de Coulombiers. Elle disparaît sur les flancs des vallées qui ne montrent que de l'argile à silex de formation récente. Vers l'Est, elle est recouverte par des sables quartzeux à galets de quartz et les formations alluviales de la Vienne. Elle se mêle progressivement aux sables cénomaniens vers le Nord-Est et il devient très difficile de séparer les deux ensembles au Nord d'une ligne Marigny-Brizay, le Grand Remblai de la Forêt de Moulière.

La formation sableuse a des caractères distinctifs très nets : les grains émoussés luisants sont nombreux, entre 30 et 50 %, ce qui différencie

ces sables de ceux du Sidérolithique, du Pliocène continental, et des sables cénomaniens ou helvétiens : les premiers sont fluviatiles, les seconds sont beaucoup plus usés. Les sables poitevins contiennent des grains de glauconie, quelquefois intacts comme à Mignaloux, le plus souvent oxydés.

L'absence de tout fossile pose le problème de leur âge. Les argiles kaoliniques du Sidérolithique sont recouvertes par ces sables marins à Coulombiers, à Saint-Sauvant; les argiles à cazettes de Vernon le sont aussi. La présence, parmi les sables marins, de fragments de meulière lacustre, sannoisienne quant à sa formation la plus tardive, indique des apports alluviaux postoligocènes. A leur sommet les sables marins sont ravinés par les sables quartzeux fluviatiles à galets de quartz plio-quaternaires. L'âge de ces sables peut être valablement fixé à la fin du Miocène et au début du Pliocène.

L'altitude de ces sables marins pliocènes varie entre 139 et 150 m; les différences altimétriques sont du même ordre de grandeur que les rejets des failles poitevines les plus récentes.

L'évolution suivante paraît vraisemblable :

1° la surface oligo-miocène tranche les terrains du Seuil du Poitou et nivèle les accidents éogènes;

2° une invasion marine transporte, sur les argiles et les meulières lacustres éogènes, des sables marins à grains émoussés luisants et à glauconie;

3° les rivières qui se jettent dans cette mer y apportent des pisolithes de limonite, des grains de quartz non usés;

4° l'érosion plio-quaternaire les ravine; puis enfin les vents du Quaternaire ancien les ont éolisés en partie.

Il nous semble que ces sables marins pliocènes du Seuil du Poitou sont comparables aux sables pliocènes de Bretagne et d'Anjou.

M. G. Denizot note dans la région de Thouarcé des dépôts pliocènes de plateau vers 110 m (1). Entre ces sables et ceux du Poitou, des failles récentes ont des rejets de l'ordre de 40 à 50 m. Sur les bords de la Vilaine (2), les dépôts pliocènes sont entre 100 et 120 m, sur la Basse-Loire, vers 10 m seulement (3). Les sables marins pliocènes ont été fortement dénivelés par des failles (4), aussi pensons-nous que la plus grande différence entre ces sables provient, non pas de différences d'altitude, mais de la diversité des matériaux d'origine locale apportés par les rivières tributaires de la mer pliocène.

---

(1) *Bull. Soc. géol. et minéral. de Bretagne*, 5, 1924, p. 158-196.

(2) A. GUILCHER, *Le relief de la Bretagne méridionale*, 1948, p. 556-563.

(3) A. CAILLEUX, *Bull. Soc. géol. Fr.*, sér. 5, 13, 1943, p. 135-138.

(4) G. MATHIEU, *Bull. Serv. Carte géol.*, n° 216, 1944, p. 51-76.

OCÉANOGRAPHIE. — *Les minéraux argileux des vases côtières de l'Atlantique.* Note de Mlle **Ruth Fridman**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Ces vases renferment de l'illite et de la kaolinite, dont les proportions relatives permettent, jointes à la présence de chlorite, de distinguer des types différents de dépôts.

Le long de la côte ouest-atlantique de la France existent de nombreuses vasières, parfois très étendues, déjà consolidées en « marais » ou émergées seulement à marée basse.

Une trentaine de vases de marais (dont le « bri »), de schorre ou de slikke des côtes de Saintonge, d'Aunis et de Vendée ont été examinées, du point de vue de leur composition en minéraux argileux. L'argile de chacune, purifiée et sédimentée sous forme d'agrégat orienté, a été étudiée aux rayons X, suivant les techniques modernes (1), (2), (3). Pour beaucoup d'entre elles a été exécutée la série méthodique de clichés que préconise A. Rivière (4), qui réduit au minimum le nombre de poses nécessaires.

Cette analyse indique une étroite parenté entre les argiles des différentes vases : un mélange de *kaolinite* et d'*illite* (celle-ci prédomine) les constitue essentiellement; il s'y ajoute, pour certaines d'entre elles (Sud du coureau d'Oléron, bri poitevin de Marans), de la *chlorite*, et sur beaucoup de clichés des ombres centrales dénotent la présence, sans que l'on puisse pour l'instant préciser davantage, de produits montmorillonitiques. Quelques roches anciennes de la région ont une composition analogue, par exemple les marnes kimmeridgiennes du Vieux Châtelaillon : le rapport d'intensité des raies de leur radiogramme est du même ordre que celui de bien des dépôts actuels. Il faut noter toutefois la nature très différente des argiles noires feuilletées du Cénomanien, qui affleurent près de Fouras : elles sont beaucoup plus riches en kaolinite qu'en illite et leur courbe de sédimentation, dont l'indice d'évolution (5) est compris entre — 1 et — 2, indique un milieu d'eau douce.

La grande uniformité des constituants très fins de cette série de vases indique la prédominance des actions de transport maritime, qui s'exercent ici sur de très longues distances à des profondeurs souvent faibles. Une

(1) A. Rivière, *Bull. Soc. Fr. de Céramique*, n°s 10 et 13, 1951.

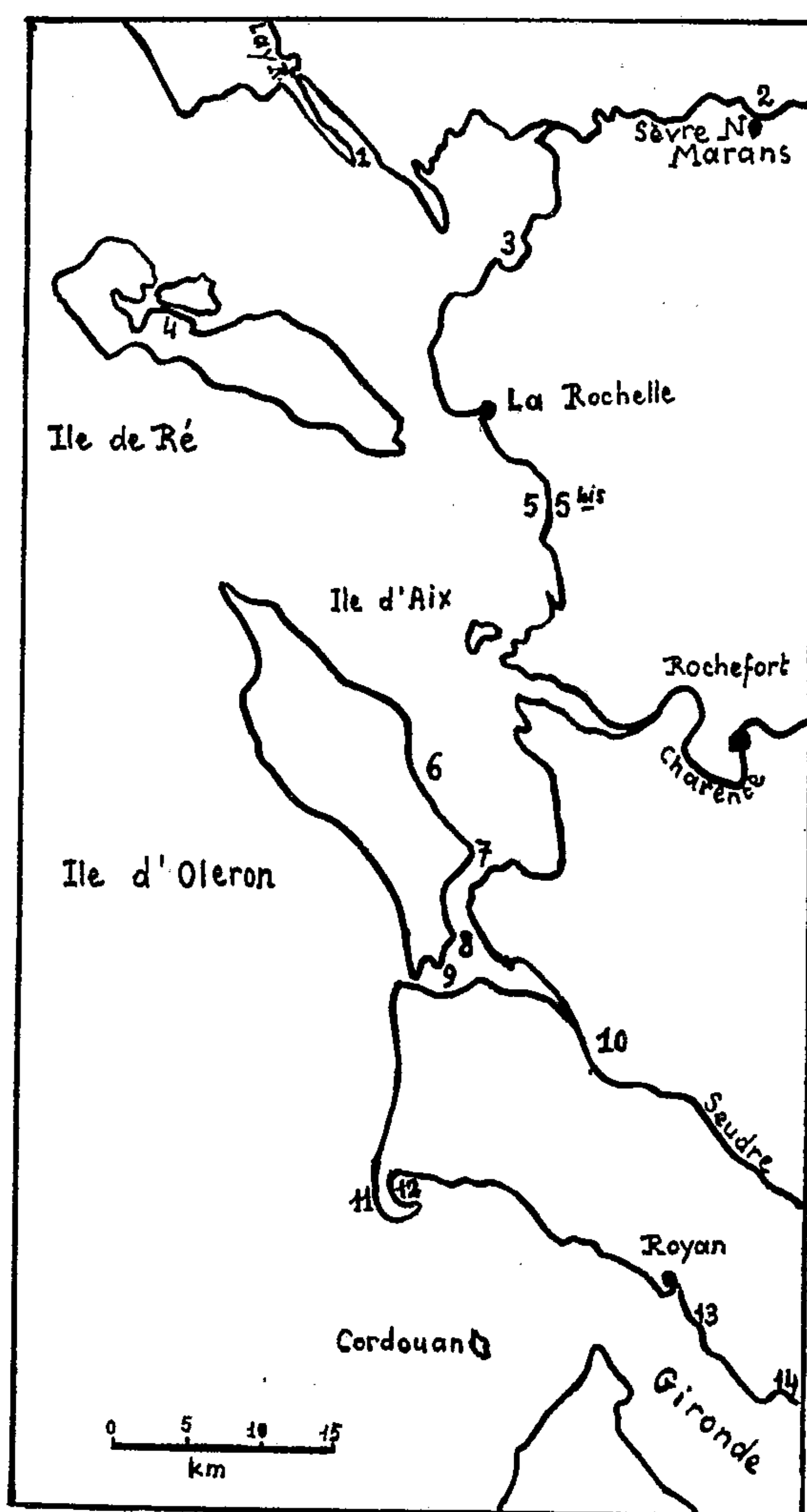
(2) *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, G. W. Brindley, London, 1951.

(3) G. Millot, *Relation entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses, Thèse Sc.*, Nancy.

(4) Inédit.

(5) A. Rivière, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 2, 1952, p. 155-167.

différence apparaît toutefois dans l'association des argiles : il y a relativement plus de kaolinite dans les vases vendéennes et girondines, et la chlorite, absente des échantillons girondins, est plus fréquente dans le



Origine des principaux échantillons. — Passage du Gois, entre l'île de Noirmoutier et le continent. 1. Estuaire du Lay; 2. Marans (« bri » ancien); 3. Baie de l'Aiguillon, près d'Esnandes; 4. Chenal du Feneau, entre Ré et l'îlot de Loix; 5. Vase actuelle du Vieux Chatelaillon; 5 *bis*. Marne kimmeridgienne du même endroit; 6. Pointe d'Arceau (Oléron); 7. Vase des parcs à huîtres, devant le château d'Oléron; 8. Banc Bourgeois; 9. Banc Charret; 10. Slikke de la Seudre, à l'Éguille; 11. Ancien banc de vase de la Pointe de la Coubre; 12. Baie de Bonne Anse; 13. « Bri » ancien de Didonne; 14. Schorre de Saint-Seurin-d'Uzet.

coureau d'Oléron. La nature pétrographique de la côte et des sédiments qu'apportent les cours d'eau paraît donc jouer un rôle direct, même s'il demeure discret, sur la composition de dépôts marins; la craie des falaises de Saintonge renferme de l'illite, comme en témoigne un échantillon du

lit de la Haute Seudre; les terrains cristallins de Vendée, ceux que lessive le réseau de la Garonne, sont des sources directes de matériaux riches en kaolinite et illite. Si les phénomènes de « filiation » des sédiments par rapport aux roches du voisinage restent ici loin de la netteté et de l'ampleur qu'ils atteignent dans des bassins privilégiés, tels que ceux du Sud-Est et du Nord-Ouest de la mer Noire ([6]), ils suffisent cependant à individualiser des dépôts soumis par ailleurs à un brassage continu.

GÉOLOGIE. — *Les plages quaternaires à* Cardium *des Grands Chott du Sud tunisien*. Note de MM. **Gilbert Castany**, **Roger Coque** et **Charles Domergue**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des plages à *Cardium* réparties à la cote 40-45 dans toute la région des Grands Chott du Sud tunisien montrent l'existence au Quaternaire d'une vaste étendue d'eau libre. Les dépôts affectés de plissements sur la rive Nord du Djerid traduisent la persistance de mouvements liés à une subsidence régionale.

Les rives des Chott du Sud tunisien montrent, en plusieurs points, des plages quaternaires à *Cardium* fortement consolidées. Situées à 15-25 m au-dessus des cuvettes actuelles, elles marquent un ancien rivage jalonnant la cote 40-45. L'aspect morphologique des galets prouve qu'il s'agit bien de véritables formations de plages. Leur forme très aplatie et oblongue caractérise une usure mécanique importante sous l'action d'un mouvement oscillatoire dû à un ressac. La faune est peu variée. A part quelques Mélanies, le seul groupe représenté est celui des *Cardium* avec *Cardium edule* L. var. *glauca* Brug. ([1]). Ces formations montrent la présence d'une vaste étendue d'eau libre recouvrant les dépressions actuelles du Sud tunisien.

Dans les descriptions locales nous devons distinguer deux régions de comportement orogénique différent : les rives du Fedjedj et le Sud-Est du Djerid (Nefzaoua) d'une part, la bordure septentrionale du Djerid d'autre part. Dans le Fedjedj, les deux localités de Bir Rekeb au Nord et de Seftimi au Sud sont particulièrement intéressantes. A Bir Rekeb on observe une plage très nette qui s'étend sur 4 km. Le paysage géologique est parfaitement conservé. Au Nord, sur les assises marneuses plissées du Cénomanien, reposent horizontalement des dépôts à galets puissants de 3 à 4 m renfermant en abondance des *Cardium*. Situés à la cote 40 ils sont bien visibles dans le puits du Bordj. Vers le Sud on les suit selon un alignement subméridien qui coupe la pointe Ouest du djebel Berrani.

([6]) N. M. Strakhov et autres, cités par F. von Raupach, *Geologie Dtsch.*, 1, 1952, p. 78-132; M. A. Rateiev, *Dan. S. S. S. R.*, 83, n° 2, 1952, p. 287-290.

([1]) Déterminations de M. P. Mars.

Ici la ligne de rivage est bien marquée au pied d'une falaise abrupte dominant une petite plate-forme d'abrasion (calcaires dolomitiques du Barrémien). Des blocs, éboulés de l'escarpement, sont noyés dans les formations à galets et débris de *Cardium*. Alors qu'au Nord les vagues déferlaient sur les plages douces des talus marneux du Cénomanien, vers le Sud au pied de la falaise le ressac brisait les coquilles contre l'escarpement rocheux. Sur la bordure méridionale du Fedjedj, formant une butte à 6 km à l'Est de Seftimi, on retrouve à la cote 40 des sédiments identiques. Là, les galets sont plus petits et plus rares et les tests de *Cardium* abondants et bien conservés. Sur la rive Sud-Est du Djerid, au Nefzaoua, on observe de nombreux témoins de la plage à *Cardium* (cote 35 à Tombar et 42 à Ben Zitoun). Dans toute la région que nous venons de décrire les traces de l'ancien rivage sont fréquentes et se situent toujours au voisinage de la cote 40. Partout les dépôts à *Cardium* sont restés horizontaux ou ne présentent que des pentes faibles de sédimentation. La surface actuelle du Chott est respectivement à 24 à Bir Rekeb, 21 à Seftimi et 14-18 au Nefzaoua.

Sur la rive Nord du Djerid les mêmes assises sont représentées de Nefta à l'Ouest jusqu'au pied du djebel Taferma à l'Est, soit plus de 70 km ([2]). Les coupes sont nombreuses et nettes à la faveur des ravins profonds creusés par les Oueds descendant des montagnes. Une des plus typiques est située à 6 km à l'Est de Tozeur. En concordance au-dessus des argiles rouges du Mio-Pliocène on observe, sur 8 m, des conglomérats grossiers à *Cardium edule* L. var. *glauca* Brug. représentant des formations de plage. Ils sont surmontés de 15 m d'alternances de gypses massifs, de sables argileux rouges et de croûtes. La même série se poursuit vers l'Est avec des pendages de 25° à Castilia, 55 à Deggache et à Kriz, 45 dans le ravin de Sidi bou Hellal (Oued Chreith), 55 à l'Oued Tezaritt et 40 à l'Oued Drhoumes. La cote du Chott est de 20-25. La plage à *Cardium* montre des variations de faciès et de puissance, avec localement absence de coquilles, qui traduisent des différences locales dans les conditions de sédimentation et de vie. La continuité des affleurements et l'uniformité des assises superposées ne laissent aucun doute sur l'extension du rivage. On notera la présence, dans toutes les coupes, au sommet de la série plissée de gypses, de sables argileux rouges et de croûtes. La puissance moyenne de l'ensemble est de 20-25 m. Ici le phénomène essentiel est le plissement des plages à *Cardium* en concordance sur le Mio-Pliocène. Lorsque l'on s'éloigne de la bordure du Chott vers l'axe du Draa el Djerid (sources d'Helba et de Tozeur) la plage moins déformée (cote 40-50) devient discordante sur le Mio-Pliocène. Nous pouvons en conclure que sur la rive

([2]) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1947, p. 166.

septentrionale du Djerid les mouvements tectoniques se sont poursuivis avec la même intensité du Miocène à la fin du dépôt des plages à *Cardium*. Mais la déformation s'amortissait rapidement vers l'axe du dôme. Ce diastrophisme est en relation étroite avec la subsidence observée dans ce secteur du Djerid ([3]). La présence de la plage à la cote 40-50 montre, par comparaison avec le Fedjedj qu'il s'agit bien d'un affaissement localisé sur la rive actuelle du Chott. Par contre, le soulèvement du pli est très faible.

Les plages quaternaires à *Cardium* des Grands Chott du Sud tunisien sont donc les témoins de l'existence d'une vaste étendue d'eau libre qui, comme l'indiquent les dépôts orientaux non déformés, atteignait la cote 40-45. Le plissement de ces assises, sur la bordure Nord du Djerid, montre la permanence au Quaternaire de mouvements importants liés à une subsidence régionale. Des études plus générales, dans la région d'Oudref en particulier, nous permettent de supposer que ce maximum d'extension des Chott se situe au Tyrrhénien. L'assèchement général contemporain de la grande régression pré-flandrienne serait la cause de la réduction, puis de la disparition des grandes lagunes.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Les phénomènes de sédimentation du cordon littoral situé à l'Ouest de Port-Gueydon (Algérie)*. Note de M. **Pierre Muraour**, transmise par M. Pierre Pruvost.

A l'Ouest de Port-Gueydon, entre ce village et l'Acif Gouraf, s'étale une plage de sables, galets et blocs, dont la limite Sud est à peu près celle de la route nationale n° 24.

Il s'agit principalement de galets de grès micacés, de quartzites, de calcaire et de quartz, empruntés aux séries crétacées et nummulitiques qui affleurent dans la région.

Les matériaux de ce cordon littoral en voie d'édification présentent la curiosité d'être calibrés suivant les trois directions de l'espace, à savoir : longitudinalement et transversalement à la côte, ainsi que perpendiculairement à la surface de la plage. Ces trois calibrages sont l'œuvre d'un même agent, la mer, mais avec des manifestations différentes.

Le premier calibrage, c'est-à-dire celui qui s'effectue parallèlement au rivage est dû à un courant côtier se déplaçant de l'Ouest vers l'Est. C'est ainsi qu'aux abords de l'Oued Gouraf, principale artère nourricière de la formation littorale, les blocs atteignent couramment 1 m de diamètre

([3]) *Bull. Soc. Sc. Nat. de Tunisie*, 1948, p. 4-11.

et quelquefois 2 et 3 m, tandis qu'à proximité de Port-Gueydon on ne rencontre plus que des galets d'environ 10 cm de long et des sables. Notons toutefois que sur une même parcelle de plage on trouve des matériaux de toutes tailles. De ce fait le calibrage n'apparaît que si l'on tient uniquement compte en chaque point des éléments possédant le plus grand diamètre.

Le second calibrage, perpendiculaire à la ligne de côte, est l'œuvre des vagues. La coexistence, signalée ci-dessus, sur une même portion de la plage de blocs, galets, graviers et sables s'explique par le fait que le transport a lieu principalement aux périodes de mauvais temps, au cours desquelles de fortes vagues rejettent sur la grève des éléments de tailles diverses, interrompant ainsi le voyage de certains d'entre eux qui, plus légers, auraient pu être véhiculés plus loin. Lorsqu'une vague vient battre le rivage, elle entraîne avec elle dans son mouvement de flux et *jusqu'en son point de chute* des matériaux sans distinction de taille, vu que le ressac n'est pas dû à une perte progressive de vitesse, mais à un effet de déséquilibre. Lors du reflux, la masse d'eau en mouvement à la surface de la plage diminue progressivement au fur et à mesure qu'elle se retire, étant donné qu'une grande partie s'infiltre et regagne la mer par le sous-sol. Il en résulte une diminution progressive de la poussée des eaux sur les galets, bien que la vague regagne la mer avec une vitesse sensiblement uniforme, voire croissante lorsque le chemin parcouru est assez important. Le mouvement de reflux, dont la puissance est toujours nettement inférieure à celle du flux, va donc calibrer les éléments apportés par le flux suivant une direction perpendiculaire à la côte, les plus volumineux étant les plus éloignés.

Le troisième calibrage, perpendiculaire à la surface de la plage, est l'effet des vagues et des eaux d'infiltration. Lorsqu'une vague vient s'écraser sur la plage, elle remue sans vraiment les déplacer les matériaux déjà déposés, favorisant la descente des galets et graviers qui se trouvaient coincés entre les blocs. De plus ce mouvement sera encore favorisé par les eaux d'infiltration, qui entraînent avec elles les éléments de petite taille comme les graviers et les sables. Le résultat de ce travail sera un calibrage vertical, décroissant de haut en bas, assez grossier mais toujours très net, des blocs, galets, graviers et sables. Un tel phénomène peut aisément s'observer vers le milieu de la plage, où un escarpement de 1 m à 1,30 m montre, au-dessus d'une assise de sable et de bas en haut, la succession suivante : sables et graviers, graviers et galets et enfin des éléments de plus grosses tailles (de 25 à 30 cm de long).

En résumé, les matériaux constitutifs du cordon littoral de Port-Gueydon ont été calibrés plus ou moins grossièrement suivant les trois directions de l'espace. Si le premier de ces calibrages, qui est le résultat du transport d'un matériel détritique par un courant, est bien connu, le second par

contre a beaucoup moins attiré l'attention des observateurs ([1]). Le troisième calibrage enfin, perpendiculaire au plan horizontal ne semble pas encore avoir été signalé. Il n'en est pas moins important, car il nous montre que des sables marins peuvent être situés dans une série stratigraphique, sous une faible accumulation de poudingues, sans pour cela être plus vieux que ces derniers, c'est-à-dire avoir été obligatoirement déposés avant les poudingues comme le veut la règle de l'empilement des couches.

PALÉONTOLOGIE. — *Affinités et mode de vie de* Limnopithecus Macinnesi *Le Gros Clark et Leakey*. Note de Mlle **Denise Ferembach**, présentée par M. Louis Fage.

Contrairement à ce qui a été dit, *Limnopithecus Macinnesi* ne se rattache pas aux Hylobatidés, mais aux Pongidés. L'étude des os des membres montre qu'il menait une vie essentiellement arboricole, qu'il pratiquait la brachiation et était capable de prendre la station bipède.

Étudiant les restes du Limnopithèque découvert en 1947 et 1948 dans des dépôts miocènes d'une île du Lac Victoria (Kenya), W. E. Le Gros Clark et D. P. Thomas ont conclu ([1]) que, bien que présentant encore des caractères de Cynomorphe, ce Singe fossile offrait une parenté avec les Hylobatidés. Ils estimèrent, de plus, qu'il devait mener une vie quadrupède, soit sur la terre, soit dans les arbres, à la manière des Cercopithécidés modernes. L'étude comparative des os des membres du Limnopithèque et de ceux des Anthropomorphes, des Cynomorphes et des Platyrhiniens (Atèles) m'a conduit à des conclusions différentes.

1° La comparaison de l'humérus peut être résumée dans le tableau ci-après (G., Gorille; C., Chimpanzé; O., Orang; W., intervalle de variation; le nombre de sujets est entre parenthèses).

L'humérus du Limnopithèque diffère donc de celui du Gibbon par son allure plus massive et par plusieurs détails morphologiques; il ressemble au contraire nettement à celui des Pongidés africains, du Chimpanzé en particulier. Il ne présente que peu de traits primitifs (la fosse radiale plus profonde que la coronoïde par exemple).

2° La comparaison du cubitus et du radius ainsi que celle des os du membre inférieur confirme ces résultats; ces os, toutefois, montrent davantage de points communs avec les Semnopithécinés. Pour ne citer que les caractères essentiels, je ferai remarquer que les courbures accentuées et

([1]) Il ne s'agit pas ici de la répartition des minéraux lourds des grèves, ni d'un phénomène semblable.

([1]) *British Museum* (*Nat. Kist.*), *Fossil Mammals of Africa*, n° 3, 1951.

l'aspect court et robuste des os de l'avant-bras de *L. Macinnesi* contrastent avec la gracilité et l'allongement de ceux du Gibbon. Le radius du Limnopithèque est aplati d'avant en arrière comme celui des Pongidés africains et des Semnopithèques; celui des Hylobatidés l'est transversalement. La surface antérieure est plane chez les premiers, convexe chez les derniers. Il existe sur le cubitus une apophyse surmontant l'olécrane, comparable à celle des Semnopithécinés, et plusieurs insertions musculaires sont disposées d'une façon différente de celles des Gibbons, mais qui rappelle tantôt le Chimpanzé, tantôt les Semnopithèques. Le fémur et le tibia s'éloignent de celui des Hylobatidés en particulier par leurs sections semblables à celles du Chimpanzé ou des Cynomorphes. L'indice fémoro-huméral (95) se rapproche davantage de ceux des Cynomorphes ou du Chimpanzé [Gibbon : 127-135 (10); Gorille : 109-122 (17); Chimpanzé : 98-110 (8); Orang : 128-147 (18); Cynomorphes : 70-92 (53) (2)].

	Gibbon.	Pongidés.	Limnopithecus.
I. de robustessse..	W. = 11,5-15,2 (13)	G. W. = 21,3-26,6 (23) C. W. = 19,0-26,0 (21) O. W. = 18,0-20,6 (5)	19,3
Diaphyse........	courbée	droite, sauf O.	droite
Crête supinatrice.	faible ou nulle	forte, surtout C.	forte
Crête deltopectorale...........	infléchie vers l'intérieur	G. et C. : en avant jusqu'à la base du trochin, puis droite ou verticale dès le haut O. : variable	comme G., C. et Semnopithèques
V. deltoïdien.....	très peu marqué	C. plus net, plus haut que G. et O.	comme C. et Semnopithèques
Épitrochlée et épicondyle.......	moins saillants	G. : les plus forts C. : un peu moins O. : encore moins	comme C.
Condyle-trochlée coupe ant.-post.	demi-ellipse	G. et C. : demi-cercle O. : allongée	demi-cercle

3° L'astragale du Limnopithèque ressemble tout à fait à celui de certains Semnopithécinés modernes. Le calcanéum, par contre, présente un mélange de caractères assez curieux : sa longueur et sa largeur ne se retrouvent que chez les Cynocéphales, mais sa facette supérieure postéro-externe et le tubercule antérieur de la face inférieure évoquent davantage les Semnopithèques, ces surfaces, toutefois, occupent une position plus reculée que

(2) T. Mollison, *Morph. Jb.*, 42, 1911, p. 141-142.

chez les Catarhiniens actuels. Le tubercule de la face inférieure peut se comparer à celui du Gibbon ou de certains Semnopithèques.

4° Un fragment de côte, d'aspect beaucoup plus robuste que celui des Hylobatidés, indique que le Limnopithèque devait posséder un corps massif, comme les Pongidés.

Cet ensemble de comparaisons amène à cette conclusion que, contrairement à ce qu'ont supposé W. E. Le Gros Clark et D. P. Thomas, le Limnopithèque se rattache non aux Hylobatidés mais aux Pongidés et, parmi ces derniers, surtout au Chimpanzé. Il possède, en outre, de nombreux caractères typiques des Cynomorphes, principalement des Semnopithécinés. L'étude des dents et des portions de maxillaires trouvés en association avec les os des membres et que j'exposerai ultérieurement, témoigne, elle aussi, en faveur de cette interprétation.

J'ai enfin cherché l'influence que pouvait avoir le développement musculaire sur le modelé osseux des Catarhiniens, eu égard à leurs différents modes de locomotion. Cette recherche et l'interprétation découlant des particularités du calcanéum montrent que *L. Macinnesi* menait une vie essentiellement arboricole; il pratiquait la brachiation et devait adopter le plus souvent la station bipède lorsqu'il se déplaçait sur le sol.

BOTANIQUE. — *Sur la « feuille submergée » des* Salvinia.

Note de M. **Albert L.-M. Bonnet**, transmise par M. Louis Emberger.

La tige principale de *Salvinia* est dépourvue de racines. Sous l'une des feuilles de chaque nœud apparaissent alternativement, sur l'axe, un rameau *et* un organe submergé complexe portant les sores. Selon l'opinion classique, ce dernier est une feuille réduite aux nervures, les supérieures ayant les aspect-fonction de racines, les inférieures formant les sores.

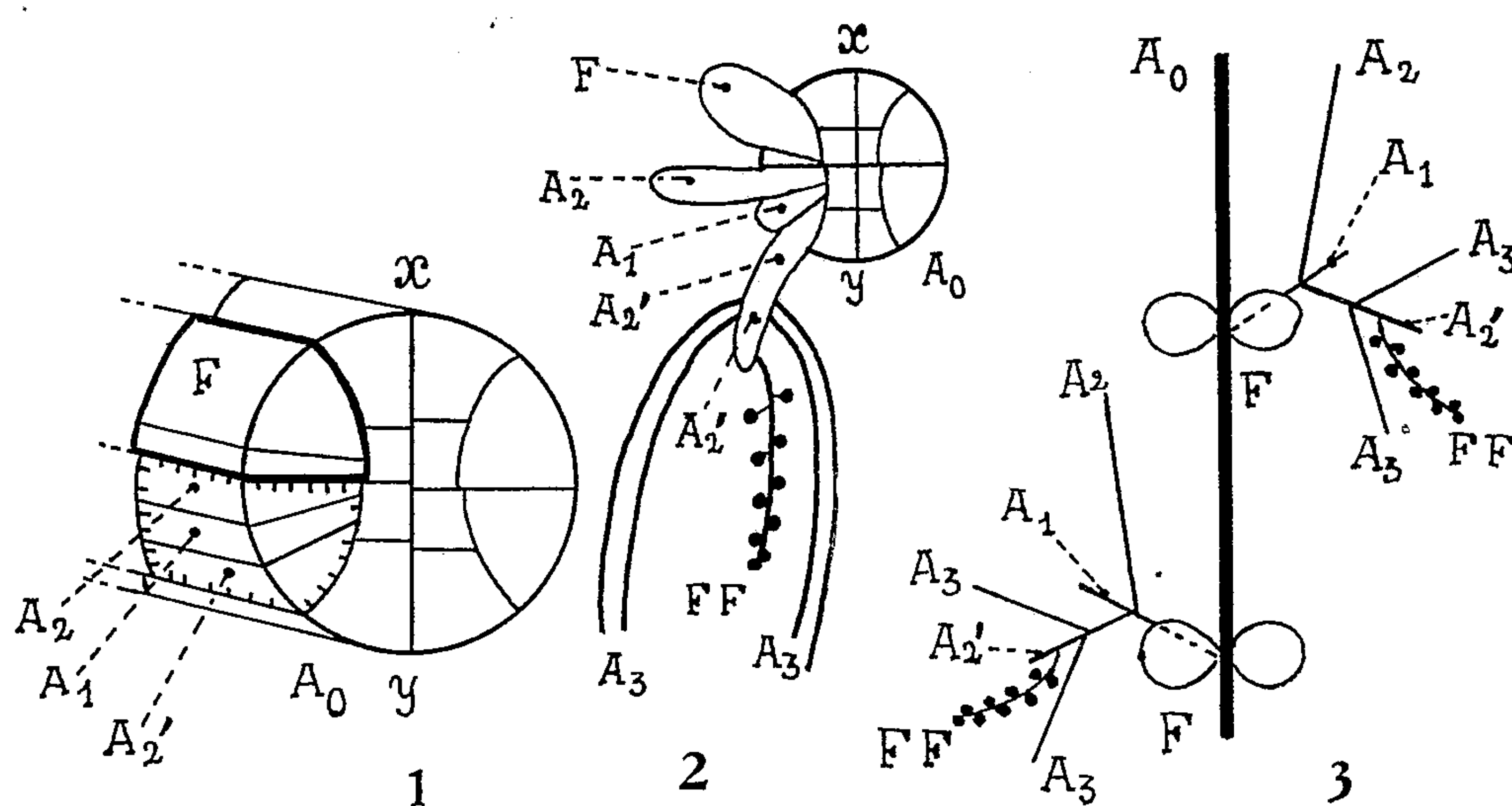
Chez *S. auriculata* Aubl., que nous avons étudié, les apicales de l'axe et de la feuille découpent des segments qui se cloisonnent selon un mode *différent*, *invariable*, donc caractéristique pour chaque organe, comme l'a observé Zawidzki (¹), pour *S. natans* L.

Une coupe transversale proche du sommet de l'axe principal (A_0) de *S. auriculata* montre (*fig.* 1) deux segments demi-cylindriques accolés suivant *x-y*, qui est le plan de symétrie et, une partie des cloisons formées dans chacun d'eux; celui de gauche est sectionné au niveau de l'émission du rameau latéral et de l'organe submergé.

Une des cellules (*fig.* 1, fortement encadrée de noir) est divisée en deux cellules inégales, la plus grande donnera l'apicale de la feuille (*fig.* 1, 2, 3, F).

(¹) *Beihefte z. Bot. Centralbl.*, 28, n° 1, 1912, p. 48.

La grande cellule située en dessous (*fig.* 1, la cellule encadrée de tirets) est divisée par deux cloisonnements *successifs* en trois cellules superposées (A_2, A_1, A'_2); A_2 donnera le rameau latéral et A'_2, la « feuille submergée ». Or, comme celle-ci a exactement le même mode de segmentation que le rameau latéral A_2 et l'axe principal A_0, nous en concluons qu'elle est un axe (*fig.* 2, 3, A'_2). La cellule intermédiaire (*fig.* 1, A_1) forme uniquement un petit massif cellulaire sans avenir, dépourvu d'apicale.



Étant donné cette structure, nous interprétons le massif cellulaire issu de A_1 comme un axe avorté (*fig.* 2, 3, A_1) donnant naissance à deux rameaux, dont l'un (*fig.* 2, 3, A'_2) est la « feuille submergée », l'autre (*fig.* 2, 3, A_2) le rameau latéral ordinaire.

Examinons maintenant le développement de l'axe A'_2 (« feuille submergée ») (*fig.* 2, A'_2).

Cet axe reste court et porte dans sa partie inférieure, les « racines » qui se cloisonnent, elles aussi, *constamment* comme leur support et la tige principale; ce sont donc également des axes (*fig.* 2, 3, A_3). Zawidzki avait déjà noté cette particularité, mais sans l'interpréter correctement.

La partie distale de A'_2 (*fig.* 2, 3) émet 1-4 organes dont le mode de segmentation est *constamment* identique à celui des feuilles et porte les sores. Ce sont donc 1-4 feuilles fertiles à sores qui sont formées, chacune étant réduite à son rachis et portant alternativement des lobes courts donnant les sores; l'une d'elles est représentée (*fig.* 2, 3, FF).

En résumé. la structure de *Salvinia* est la suivante (*fig.* 3) : la tige principale A_0 émet à chaque nœud un axe latéral avortant rapidement (A_1); celui-ci porte à son tour deux axes homologues, l'un étant le rameau latéral

ordinaire (A_2), l'autre est le rameau submergé, ou « feuille submergée » des anciens auteurs (A'_2); ce dernier reste court et porte, enfin, des axes-« racines » dans sa partie inférieure (A_3) et des feuilles fertiles (FF), dans sa partie distale.

Nous pouvons aussi déduire des descriptions de Herzog ([2]), ([3]), que la structure de la « feuille submergée » de *S. oblongifolia* Mart. est identique à celle que nous venons de décrire, bien que, dans le détail, plus complexe; la structure décrite paraît donc générale.

CHIMIE AGRICOLE. — *Étude par échange isotopique du calcium diffusible des sols calcaires.* Note de M. **Georges Barbier** et Mlle **Edwige Tyszkiewicz**, présentée par M. Albert Demolon.

Le calcium échangeable est difficile à doser par voie chimique dans les sols calcaires, les solutions de sels neutres utilisées pour le déplacer dissolvant une quantité non négligeable de CO_3Ca. Au moyen de l'isotope radioactif ^{45}Ca employé comme marqueur, nous avons déterminé le calcium échangeable contre lui-même, dans huit sols calcaires d'origine variée. A cet effet, 4 g de sol ont été agités 24 h avec 100 cm³ d'une solution $Ca\,Cl_2$ radioactive (5 μC/gCa) contenant une quantité de Ca connue, du même ordre que celle présumée échangeable du sol. La formule suivante exprime que la radioactivité spécifique de tout le Ca susceptible de participer à un équilibre dynamique devient uniforme dans l'ensemble du système :

$$\frac{\text{radioactivité totale}}{\text{Ca échangeable du sol} + \text{Ca ajouté}} = \frac{\text{radioactivité en solution}}{\text{Ca en solution}}.$$

Aux résultats obtenus, nous avons comparé ceux fournis par la méthode de Hissink, qui consiste à lessiver 25 g de sol successivement par 2 l de solution normale NaCl, et à retrancher Ca du deuxième litre, qui provient uniquement en principe de la dissolution du calcaire, de Ca du premier (5e colonne du tableau).

mg Ca par gramme de sol.

Désignation.	CO_3Ca(%).	Ca échangeable par NaCl				Ca isotopiquement échangeable.
		1er litre,	2e litre.	Différence.	Valeur « corrigée ».	
Côte-d'Or, sol rouge..	6,8	7,46	0,98	6,48	7,28	7,13
Versailles, sol brun...	9,5	3,78	0,95	2,83	3,41	3,5
Indre...............	61	3,33	0,99	2,34	2,87	3,08
Limagne............	8,3	6,0	0,98	5,02	5,82	6,38
Crayeux humifère....	66,8	7,70	1,78	5,92	9,56	9,71
Limon du Vexin.....	11,8	4,69	0,83	3,86	4,55	4,81
Mollasse du Rhône...	6,7	3,27	0,85	2,42	2,85	2,58
Sol rouge de Grasse...	33	6,9	1,05	5,85	6,45	6,05

([2]) *Planta*, 22, 1934, p. 508.

([3]) *Hedwigia*, 74, 1934, p. 272-275.

L'extraction par NaCl fournit toujours moins de Ca échangeable que la permutation isotopique, ce qui peut tenir entre autres à trois causes :

1° Ca échangé au cours du premier litre entrave la dissolution de CO_3Ca, d'où une erreur en moins, d'environ 0,3 mg d'après nos mesures de solubilité de CO_3Ca dans NaCl contenant des quantités variables de $CaCl_2$.

2° Dans le cas du sol crayeux humifère notamment, Ca du deuxième litre est nettement supérieur à la solubilité de CO_3Ca, ce qui indique que l'échange n'est pas terminé à la fin du premier lessivage.

3° Il reste nécessairement dans le sol à la fin du deuxième litre du calcium non échangé, en équilibre avec Ca provenant de la dissolution de CO_3Ca. D'où une nouvelle erreur en moins, que nous avons estimée, dans la mesure du possible, en réalisant cet équilibre sur le sol préalablement décalcarifié par HCl.

Après addition de ces divers termes correctifs (colonne 6) la concordance avec le calcium déterminé par échange isotopique devient satisfaisante.

Nous avons vérifié que Ca du calcaire intervient peu dans l'échange isotopique : un $CO_3\,^{45}Ca$ précipité, agité avec une solution non radioactive de $CaCl_2$ saturée de CO_3Ca n'échange que 2 à 3 ‰ de son Ca, même en un mois. Un calcaire naturel, une craie, contient environ 1 % de son Ca sous forme rapidement autopermutable, sans doute du fait des impuretés présentes (argile, silice, matière organique).

A noter que Ca de $SO_4Ca, 2\,H_2O$ (solide) est entièrement autopermutable : ayant agité ce sel avec une solution saturée de $SO_4\,^{45}Ca, 2\,H_2O$, nous avons constaté que le mélange du Ca des deux phases est complet après quelques jours.

Nous avons également vérifié, pour une kaolinite et une montmorillonite, que l'échange isotopique conduit en moins de 15 m à un mélange homogène du Ca ajouté en solution et du Ca préexistant dans l'argile (sous forme déplaçable par HCl dilué).

Conclusion. — La capacité d'échange, caractéristique importante des colloïdes argileux ou humiques des sols, peut être déterminée par échange isotopique, sans avoir besoin de remplacer Ca par un autre cation, ni de détruire le calcaire éventuellement présent.

Par ailleurs, les faits observés suggèrent (ce point a besoin d'être approfondi) que l'argile ou la matière organique occluse dans des grains calcaires peut jouer un rôle important dans les équilibres de rétention et de libération des ions dans le sol.

PHYSIOLOGIE. — *Lipides du foie total et des structures cellulaires chez le Rat soumis à un régime à base de riz avec ou sans cancérogène.* Note (*) de

M. GUY CLÉMENT, Mmes JACQUELINE CLÉMENT et ÉLIANE LE BRETON, présentée par M. Robert Courrier.

Un régime à base de riz provoque chez le Rat un foie gras malgré la présence de choline. Les glycérides libres sont augmentés mais on trouve aussi un excès de lipides sur les structures cellulaires. L'addition de jaune de beurre, qui conduit à la formation d'hépatomes entraîne une modification des complexes lipidoprotéiques du cytoplasme homogène et une augmentation des lipides nucléaires.

Nous avons exposé antérieurement les raisons qui nous ont conduits à étudier, en vue d'éclairer le mécanisme d'installation de l'hépatome expérimental chez le Rat (1), les déséquilibres du métabolisme des lipides au niveau de la cellule hépatique dans les divers types de foies gras et dans les états précancéreux.

L'étude à l'échelle cellulaire de la composition des lipides hépatiques du Rat normal ou nourri avec un régime riche en cholestérol a déjà été publiée (2). Nous exposerons ici les résultats concernant les animaux nourris avec un régime à base de riz, dont l'effet procancérogène en présence de jaune de beurre (*p*-diméthylaminoazobenzène) est classiquement démontré.

Des rats de souche Wistar pesant 150 g au début de l'expérience sont répartis en deux groupes, les uns, lot témoin, reçoivent du riz broyé supplémenté par les quantités habituelles de toutes les vitamines y compris la choline; les autres reçoivent ce même régime additionné de 0,6 ‰ de jaune de beurre. L'expérience est poursuivie pendant six à huit mois, temps nécessaire à l'installation de l'hépatome; les animaux sont tous mis au jeûne 24 h avant le sacrifice. Chaque série de dosages porte sur le foie de 5 à 7 rats, les résultats sont la moyenne de deux séries pour les rats témoins (régime riz) et de quatre séries pour les rats au régime riz + cancérogène.

A. RATS NOURRIS AU RIZ SANS JAUNE DE BEURRE. — Macroscopiquement, on constate une faible augmentation de volume du foie qui est de teinte rose pâle. A l'examen histologique, on observe des inclusions lipidiques nombreuses réparties dans le parenchyme lequel est peu modifié par ailleurs; on ne note pas d'aspect cirrhotique ni de formation tumorale.

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) J. CHAUVEAU, G. CLÉMENT, J. CLÉMENT et E. LE BRETON, *Arch. Sciences Physiol.*, 5, 1951, p. 305.

(2) G. CLÉMENT, J. CLÉMENT et E. LE BRETON, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2006.

Résultats biochimiques. — 1° *Sur le foie total*, on trouve une augmentation des lipides totaux de l'organe; la surcharge graisseuse est de type glycéridique, 55 mg de glycérides par gramme de foie frais au lieu de 27 mg chez le normal, avec une légère augmentation des esters de cholestérol, 2 mg au lieu de 0,5, et des phosphatides, 39 mg au lieu de 34. La teneur en protéines du foie est nettement abaissée : 192,5 mg/g de foie frais, chiffre intermédiaire entre la teneur du foie normal (227 mg) et celle du foie gras au cholestérol (167 mg). Il s'en suit une augmentation du rapport phosphatides/protéines qui passe de 15 chez le normal à 20 chez les animaux nourris au riz.

2° *Au niveau des structures*, isolées selon la méthode de Chauveau et Clément ([3]). Il est à remarquer qu'en dépit du fait que la majeure partie des lipides en excès existe à l'état libre, non liés aux protéines des structures, chaque type de structure (noyaux, mitochondries, microsomes, phase cytoplasmique), est plus riche en lipides que chez l'animal nourri au régime normal.

Les rapports entre les divers types de lipides au niveau de chaque structure ne sont pas modifiés sauf dans le cas des noyaux où les phosphatides, les esters du cholestérol et l'insaponifiable X sont augmentés par rapport aux graisses neutres.

B. Rats nourris au régime riz + jaune de beurre. — Des rats soumis à ce régime présentent après six à huit mois des hépatomes dans la proportion de 50 % environ. Le développement de la tumeur est très rapide. Son poids peut atteindre 20 à 30 g dans les six à huit semaines qui suivent le moment où elle devient perceptible à la palpation. A l'examen macroscopique, on note à la surface du foie, chez tous les rats soumis à ce régime, qu'ils soient porteurs ou non d'hépatomes, des nodules jaunâtres plus ou moins abondants, irrégulièrement répartis. L'examen histologique, après coloration, montre que les nodules correspondent à des amas de vacuoles lipidiques. On constate en outre la présence de quelques îlots de nécrose. Le reste du parenchyme est peu modifié. Toutefois la basophilie est plus accentuée à la périphérie du lobule et au fort grossissement on voit quelques anomalies nucléaires.

Résultats biochimiques. — 1° *Foie total.* — Toutes les analyses ont été faites sur le tissu hépatique adjacent à la tumeur, mais non sur celle-ci. La teneur en phosphatides dans trois séries sur quatre est nettement diminuée par rapport à celle des foies d'animaux nourris au riz et même d'animaux au régime normal. En ce qui concerne les glycérides, le foie cancéreux en contient plus que le foie du rat normal, mais moins que le foie des animaux témoins nourris au riz (34 mg/g au lieu de 55). Le taux d'insaponifiable X est toujours faible et celui des esters du cholestérol inchangé.

([3]) *Arch. Sciences Physiol.*, 5, 1951, p. 277.

La teneur en protéines du tissu frais étant la même en présence ou absence de jaune de beurre, mais dans les deux cas inférieure à celle des rats au régime normal. On obtient un rapport phosphatides/protéines qui est de ce fait voisin de 15 comme dans le cas du régime normal.

2° *Au niveau des structures.* — L'analyse des fractions cellulaires montre que l'abaissement du taux des phosphatides du foie total, résulte avant tout d'une diminution de la teneur du cytoplasme homogène en ce constituant. La chute de teneur en glycérides du foie total provient, elle, d'une diminution des glycérides libres non liées aux protéines des structures.

Dans l'ensemble, l'examen morphologique du tissu hépatique non tumoral chez les rats porteurs d'hépatomes accuse une certaine hétérogénéité. L'étude biochimique révèle une chute nette de la teneur en phosphatides liés aux protéines de la phase cytoplasmique ainsi qu'une chute des glycérides libres et ceci en dépit de la présence de nodules graisseux. Étant donné que la stéatose constatée chez les animaux recevant le riz sans jaune de beurre est atténué dans le foie des animaux cancéreux, il serait important de savoir si le colorant azoïque a empêché la stéatose de s'installer ou si cette stéatose disparaît au cours de l'évolution des processus pathologiques. Des expériences en cours nous permettront de conclure.

ZOOLOGIE. — *Évolution récente par ségrégation insulaire chez les Oniscoïdes (Crustacés Isopodes terrestres) des îles atlantiques françaises.* Note de M. **Jean-Jacques Legrand**, présentée par M. Louis Fage.

La faune isopodique des îles du littoral atlantique que j'ai pu prospecter : îles d'Aix et de Ré (Charente-Maritime), îles d'Yeu et de Noirmoutier (Vendée), Belle-Ile-en-mer (Morbihan), offre deux traits caractéristiques :

1° On y retrouve les espèces de l'Europe moyenne, mais en moins grand nombre (7 en moins à Belle-Ile par rapport à la Bretagne, 9 en moins à l'île d'Yeu et de Noirmoutier par rapport à la Vendée, 14 en moins à l'île d'Aix et 18 à Ré par rapport à la région Poitou-Charentes). Parmi les espèces qui manquent dans ces îles, s'inscrivent principalement les sylvicoles-amnicoles, notamment de nombreux représentants de la famille des Triconiscidés.

2° La faune insulaire est beaucoup plus riche que le littoral en éléments chauds, d'origine méditerranéenne ou ibérique, qu'on ne rencontre sur le continent que beaucoup plus au Sud :

Metoponorthus sexfasciatus lusitanus Vandel (pourtour de la Méditerranée occidentale, côtes ibériques, côte basque, Macaronésie, Maroc); *Metoponorthus* (*Acoeroplastes*) *melanurus* B. L. (Méditerranée occidentale, Toulouse); *Stenoniscus aiasensis* Legrand, endémique de l'île d'Aix, dont le genre n'est connu qu'en Méditerranée occidentale et dans

le sud de la péninsule ibérique; *Platyarthrus Schöblii aiasensis* Legrand, également endémique de l'île d'Aix, dont l'espèce habite le pourtour de la Méditerranée, la péninsule ibérique, le Maroc et les Canaries; *Porcellio* (*Haloporcellio*) *insularis* Legrand (Belle-Ile) et sa curieuse forme néoténique de Noirmoutier, apparentées à l'espèce *lamellatus* répandue sur tout le pourtour de la Méditerranée et sur les côtes atlantiques du Portugal au Sénégal, Dollfus l'a cependant signalée à Royan.

Il ne fait aucun doute que ces espèces ont présenté un étalement littoral post-würmien à une époque plus chaude que l'actuelle, qu'on peut situer au Néolithique, c'est-à-dire il y a de 3 000 à 4 000 ans. Elles proviennent de stations méditerranéennes ou ibériques, zones de refuge de la faune chaude pendant les glaciations quaternaires. Leur arrivée dans les îles a coïncidé avec une émersion des seuils séparant ces dernières de la côte actuelle.

Or, les espèces de l'Europe moyenne se retrouvent inchangées dans ces îles. Tout au plus observe-t-on une ségrégation chromatique se traduisant par une proportion élevée d'individus *pallida* jaune vif chez *Philoscia muscorum* (Belle-Ile, Noirmoutier, Yeu) et *P. affinis* (Aix). Ces variétés ne sont pas spéciales aux îles, mais y sont simplement plus abondantes. Par contre, les sténothermes chauds comprennent de nombreux endémiques.

Si on laisse provisoirement de côté le cas des *Haloporcellio*, faute d'une étude d'ensemble des espèces de ce sous-genre, la comparaison des deux endémiques trouvées à l'île d'Aix avec les formes voisines connues dans la zone méditerranéenne et atlantique chaude présente un grand intérêt.

L'ornementation tergale, critère taxonomique couramment employé pour différencier les *Platyarthrus*, rassemble d'une façon extraordinaire chez *P. Schöblii aiasensis* des caractères servant à définir la plupart des autres sous-espèces connues : *lusitanus* (Portugal), *parisii* (Canaries, Maroc), *esterelanus* (Riviera française), *intermedius* (Alpes Maritimes, Aude), *codinai* (Pyrénées-Orientales, Catalogne). De même l'ornementation tergale de *Stenoniscus aiasensis* rassemble des traits caractéristiques les uns de *S. carinatus* (Portugal, Sicile, côte dalmate), les autres de *S. pleonalis* (Riviera, Corse). Par ailleurs, l'un et l'autre de ces deux endémiques présentent des caractères inédits.

Si l'on était tenté d'assimiler ces formes au cline des ornithologues, la justification géographique en serait bien difficile car *Stenoniscus aiasensis*, par exemple, occupe une station très excentrique, marquant la limite septentrionale extrême de l'aire de répartition des deux espèces dont elle est un intermédiaire. Il est donc préférable de considérer que ces deux endémiques constituent des entités systématiques dont le cadre, conformément à la nomenclature employée par les isopodologues (Vandel, 1944, 1946), va de la sous-espèce géographique à l'espèce.

L'opposition observée entre la fixité relative des espèces de l'Europe moyenne dans ces îles et la variation des sténothermes chauds, compte tenu des modalités que cette dernière revêt, conduit à admettre que deux facteurs essentiels ont présidé à la ségrégation des endémiques :

1° Les changements climatiques postérieurs à l'installation de la faune chaude dans les îles. Ces changements n'ont que peu affecté les espèces de l'Europe moyenne, adaptées à de grandes variations annuelles de température. De ce fait, la sélection naturelle a poursuivi chez ces espèces son œuvre conservatrice des génotypes continentaux, favorisant cependant la survie des formes *pallida* qui semblent plus fragiles que les individus normaux. Par contre, les sténothermes chauds ont été soumis, au cours du refroidissement lent qui a succédé à l'optimum néolithique, à des variations climatiques auxquelles ils n'étaient pas adaptés puisque les moyennes saisonnières actuelles de ces îles sont inférieures à celles de leur aire d'origine. De ce fait, la sélection naturelle a pu favoriser certains génotypes, par exemple les plus résistants ou ceux dont la période de reproduction est plus tardive : *Platyarthrus Schöblii aiasensis* semble parthénogénétique et, de même que *Stenoniscus aiasensis*, ne met bas qu'en juin, alors que la plupart des espèces de l'Europe moyenne le font à l'île d'Aix fin avril-début mai. Le type originel a ainsi évolué, sans qu'apparaissent d'ailleurs beaucoup de mutations nouvelles, puisqu'on retrouve la plupart des caractères taxonomiques chez des formes qui continuent à peupler le centre d'origine. Un nouveau type moyen est apparu par suite de la raréfaction et de la disparition de celui qui existait au Néolithique.

2° L'installation du régime insulaire, qui n'a pu que favoriser l'effet de la sélection en isolant les populations intéressées et en empêchant ainsi le brassage des génotypes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude biochimique d'une souche de* Mycobacterium tuberculosis *streptomycino-sensible et d'une souche streptomycino-résistante dérivée de la souche sensible.* Note de M. **Mirko Beljanski** et Mme **Françoise Grumbach**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Une souche de *Mycobacterium tuberculosis* H^{37}Ra résistant à la streptomycine accumule, pendant les premiers jours de la prolifération, des quantités d'*acide ribonucléique* et d'*acine désoxyribonucléique* beaucoup plus importantes que celles qu'accumule la souche sensible dont elle dérive.

Nous avons déjà montré ([1]), ([2]), ([3]) que des souches de diverses espèces

([1]) F. Gros, M. Beljanski, M. Macheboeuf et F. Grumbach, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 875.
([2]) M. Beljanski, *Ann. Inst. Past.*, 83, 1952, p. 80.
([3]) M. Beljanski, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1102.

bactériennes, résistant à la streptomycine, accumulent, au début de la phase exponentielle de prolifération, notablement plus d'acide ribonucléique que les souches sensibles de mêmes espèces. (Nous avons proposé une interprétation de ce phénomène.)

Pour vérifier la généralité de ces faits, nous avons étudié le métabolisme des acides nucléiques d'une souche humaine avirulente de *Mycobacterium tuberculosis* ($H^{37}Ra$) sensible à 0,5 μg de streptomycine par millilitre et d'une souche (dérivée par des subcultures en présence de doses croissantes d'antibiotique) résistant à 2000 μg d'antibiotique par millilitre en milieu de Dubos.

Les deux souches, conservées sur milieu solide de Jensen sans streptomycine, ont subi deux passages sur milieu de Sauton avant que nous utilisions leurs voiles pour nos expériences. Notre milieu de culture ne contenait donc pas de streptomycine. Le maintien de la résistance a été vérifié en milieu de Dubos après chaque passage. Chaque souche a été ensemencée dans une série de ballons contenant chacun environ 200 ml de milieu de Sauton, avec des quantités de bactéries à peu près égales. Le prélèvement des cultures en voiles dans chaque série a eu lieu le 7e, le 15e et le 30e jour. Les bactéries ont été séparées du milieu de culture par filtration, lavées à l'eau distillée et séchées à 37°. La quantité des bactéries sèches utilisée dans nos expériences a varié de 250 à 1200 mg. L'extraction des acides nucléiques fut précédée de la délipidation. Les bactéries ont été délipidées par de l'alcool à 96° pendant 6 h à chaud, puis par du chloroforme dans les mêmes conditions. Après évaporation sous vide de ces solvants, les lipides libres totaux ont été séchés et pesés. Le résidu bactérien (25 mg) fut mis en présence d'acide trichloracétique et laissé à 4° pendant 24 h. Après centrifugation, on a extrait les acides nucléiques du résidu par la méthode de Schneider (4). Nous avons dosé l'acide désoxyribonucléique par la méthode de Dische (5) et l'acide ribonucléique par celle de Mejbaum (6), (7). D'autre part, nous avons dosé les acides nucléiques totaux en déterminant le phosphore nucléique (4). La vérification des résultats obtenus par les méthodes ci-dessus fut faite en étudiant l'absorption des rayons ultraviolets par les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques.

Bien que les résultats obtenus par ces trois méthodes ne soient pas tout à fait superposables en valeur absolue (8), on a toujours trouvé, par

---

(4) *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 213 et 253.

(5) *Mikrochemie*, 8, 1930, p. 432.

(6) *Z. Phys. Chem.*, 258, 1939, p. 117.

(7) M. Beljanski et M. Macheboeuf, *C. R. Soc. Biol.*, 32, 1949, p. 174.

(8) Ce fait pourrait s'expliquer par la présence de divers polyosides dans les extraits d'acides nucléiques.

chacune de ces trois méthodes, des différences quantitatives très nettes entre les taux des acides nucléiques des deux souches.

Nos résultats sont exprimés par les courbes des figures 1 et 2.

Acides nucléiques : milligrammes de P nucléique pour 100 mg de résidu bactérien délipidé (*fig.* 1).

Lipides : milligrammes de lipides libres totaux pour 100 mg de bactéries sèches non délipidées (*fig.* 2).

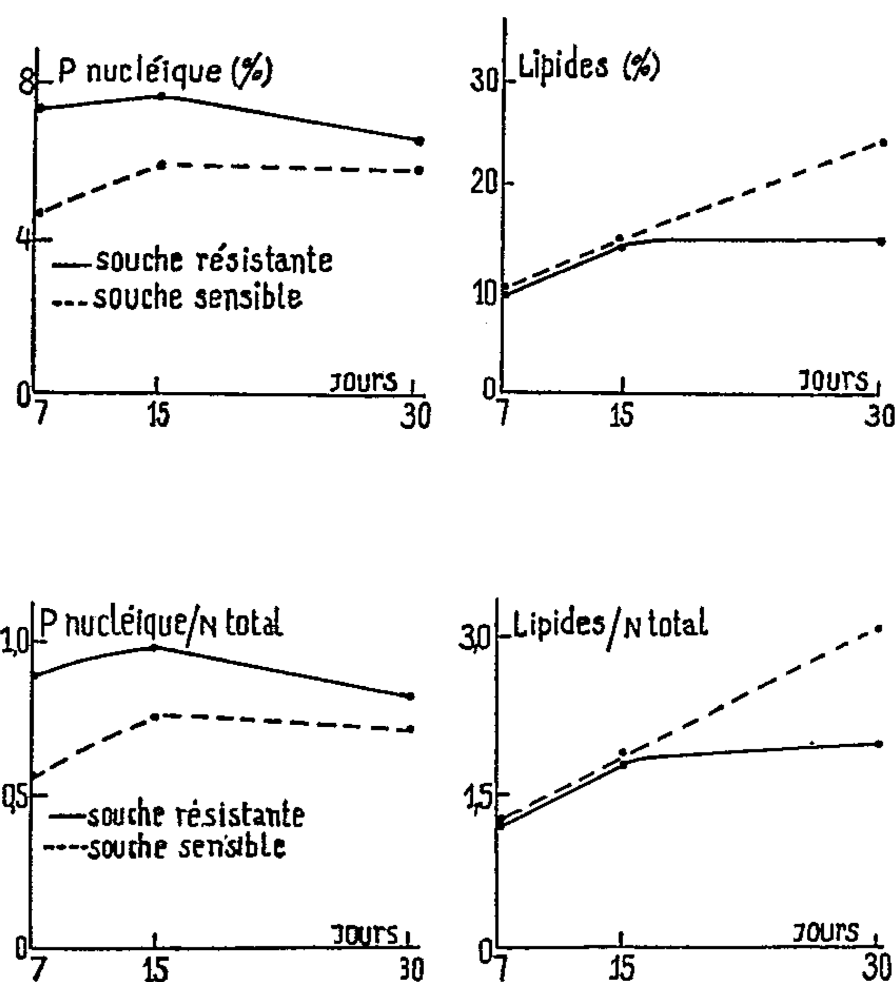


Fig. 1. Fig. 2.

La souche streptomycino-résistante accumule beaucoup plus d'acides nucléiques (57 % au 7ᵉ jour) que la souche sensible. Cette différence diminue ensuite progressivement au cours de la prolifération bactérienne. Les dosages séparés d'acide ribonucléique et d'acide désoxyribonucléique ont montré qu'il y a non seulement accumulation d'acide ribonucléique, mais également d'acide désoxyribonucléique, contrairement à ce qui avait été observé avec les autres espèces bactériennes résistant à la streptomycine ([1]), ([2]).

Pour les lipides libres totaux, nous confirmons pour la souche sensible les résultats d'Asselineau ([9]) en ce qui concerne l'augmentation du taux des lipides au cours de la prolifération. Quant à la souche streptomycino-résistante que nous avons étudiée, nous constatons qu'elle est plus riche en lipides libres totaux au 30ᵉ jour que la souche sensible, tandis que nous n'observons pas cette différence au 7ᵉ et au 15ᵉ jour.

([9]) *Ann. Inst. Past.*, 81, 1951, p. 306.

En ce qui concerne les protéines nous n'avons pas constaté de différence quantitative entre la souche streptomycino-sensible et la souche streptomycino-résistante.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'adrénaline sur l'oxydation des acides gras* « in vitro » *par le foie*. Note de Mme **Louise Harel-Ceddaha**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans des conditions expérimentales soigneusement fixées on met en évidence la catalyse par l'adrénaline de l'oxydation des acides gras (acide octanoique) par les homogénats de foie. On apporte ainsi une nouvelle preuve, directe, du mode d'action de l'hormone dans la régulation chimique de la température de l'homéotherme soumis au froid.

Les recherches de C. F. et G. T. Cori, puis de G. Schaeffer et collaborateurs (C. Kayser et P. Dell, A. Pollack, L. Dontcheff) ont établi *in vivo* que l'augmentation des échanges respiratoires de l'homéotherme provoquée par l'adrénaline, devait être attribuée à une augmentation de l'oxydation des lipides. Il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude de ce problème *in vitro* en utilisant des homogénats de foie de rat et comme substrat l'acide octanoique dont les conditions d'oxydation ont été établies par de nombreux auteurs notamment Lehninger. L'emploi des acides gras supérieurs comporte des difficultés d'ordre pratique et les faibles quantités oxydées conduisent à des conclusions peu nettes.

Obtention de l'homogénat. — Des rats Wistar, pesant environ 150 g sont maintenus quelques jours avant le sacrifice à 27-29° pour supprimer les décharges d'adrénaline dues au froid. On les décapite après 6 h de jeûne. Toutes les manipulations sont faites à une température comprise entre 0 et 5°C. Le foie immédiatement prélevé est lavé dans une solution de ClK isotonique, homogénéisé avec 9 volumes de cette solution dans l'appareil de Potter-Elvehjem. Un examen au contraste de phase de l'homogénat montre qu'il contient moins de 10 % de cellules intactes.

Mesure de la respiration « endogène » et de la respiration en présence d'acide octanoique. — Les mesures sont faites par la méthode de Warburg dans des conditions inspirées des travaux de Lehninger ([1]) et Schneider ([2]). On introduit dans l'espace principal de la fiole : 0,6 cm^3 de tampon phosphate 0,05 M de pH 7,4; 0,1 cm^3 de Cl_2Mg 0,4 M; 0,1 cm^3 de ClNa 0,84 M; 0,3 cm^3 de cytochrome C 1,4 10^{-4} M; 0,2 cm^3 d'une solution 0,016 M du sel de potassium de l'ATP; 0,7 cm^3 d'eau bidistillée. Finalement on ajoute 1 cm^3 d'homogénat ce qui amène le volume global à 3 cm^3, on immerge immédia-

([1]) *J. Biol. Chem.*, 173, 1948, p. 754.
([2]) *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 259.

tement dans le thermostat à 37° et dès que l'équilibre de température est atteint (8 mn environ) on mesure la consommation endogène d'oxygène durant 30 mn soit T.

Dans une autre fiole on ajoute avant d'introduire l'homogénat 0,3 cm³ d'octanoate de sodium 0,01 M et on complète aussi à 3 cm³ avec de l'eau bidistillée. On obtient ici en 30 mn une consommation d'oxygène égale à S. On considère classiquement que S — T représente l'extraoxygène utilisé pour oxyder l'octanoate.

Résultats. — Des mesures pratiquées sur un même homogénat donnent tant pour T que pour S des résultats concordants à 6 % près. Mais d'un rat à l'autre la respiration endogène T et plus encore l'extra-oxygène S—T présentent des variations importantes. Exceptionnellement il arrive que T soit supérieur à S, mais en présence d'octanoate la consommation d'oxygène est augmentée de 55 % en moyenne.

Si on emploie, au lieu de l'homogénat frais, un homogénat conservé 2 à 3 h à 2°, l'extra-oxygène augmente beaucoup, il est multiplié par 2 environ. Ce fait présente un interêt théorique pour le problème étudié, sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

Action de l'adrénaline. — Nous avons tout d'abord établi les conditions optima d'action de l'hormone et trouvé : *a.* que l'adrénaline augmente l'extra-oxygène S—T, correspondant à l'addition de l'acide octanoique; cette augmentation est pour une concentration de 0,16 γ d'adrénaline par 100 mg de foie frais, dose utilisée également par A. Pollack dans ses recherches *in vivo* ([3]).

b. que l'augmentation de l'extra-oxygène due à l'adrénaline est d'autant plus grande que l'homogénat est plus frais. La valeur de S—T qui en présence d'adrénaline augmente de 73 % si l'homogénat vient d'être obtenu, n'augmente plus que de 6 % par rapport au témoin si l'homogénat a séjourné 3 h à 2°. Il faut donc utiliser l'homogénat dès son obtention.

Résultats. — Ces conditions étant fixées, nous avons fait nos expériences en les répétant sur 15 rats placés dans des conditions identiques et obtenu les résultats suivants :

1° L'adrénaline ajoutée à l'homogénat, à raison de 0,16 γ par 100 mg de foie, modifie peu la respiration endogène T;

2° L'adrénaline augmente la consommation d'oxygène S en présence d'acide octanoique. Cette action varie dans de larges limites d'un rat à l'autre; dans deux cas l'adjonction d'adrénaline a été sans effet. L'extra-oxygène S—T est augmenté en moyenne de 117 % pour les 15 foies expérimentés.

([3]) *Adrénaline et oxydation des lipides dans l'organisme, Thèse de Doctorat en Médecine*, Strasbourg, 1938.

Dans une prochaine publication nous relaterons les expériences où nous montrons que l'augmentation de l'extra-oxygène correspond bien à une oxydation d'acide octanoique.

Conclusion. — L'adrénaline catalyse l'oxydation de l'acide octanoique par les homogénats de foie de rat. Nous avons établi les conditions à respecter pour étudier ce phénomène.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Cinétique de l'hexokinase.*
Note de M. **Jacques Wajzer** (1), transmise par M. Jacques Duclaux.

Le test spectrophotométrique de l'hexokinase (2) permet de mesurer rapidement et avec précision la vitesse d'action de l'enzyme dans des conditions variées. Cette méthode, appliquée à l'hexokinase de levure (fraction 0,5-0,7 saturée en sulfate d'ammonium d'un suc de Lebedew), nous a permis de calculer par les méthodes classiques (3) les constantes de Michaelis pour le glucose et le fructose : elles sont de l'ordre de 5.10^{-4} M.

L'utilisation du glucose est préférentielle. Dans des incubations séparées, en présence de 2,5 μM d'ATP et d'hexokinase, le glucose ou le fructose (2,5 μM de chaque sucre) sont utilisés à la même vitesse (on suit la réaction par le test spectrophotométrique). Dans une incubation de même durée d'un mélange de 2,5 μM de glucose et de 2,5 μM de fructose en présence de 2,5 μM d'ATP et de la même quantité d'enzyme (trois préparations distinctes), on trouve

Glucose utilisé (μM)...........	1,62	2,15	1,62	1,84 (4)
Fructose utilisé (μM)...........	1,10	0,73	0,80	0,78 (5)

en moyenne : 1,8 μM) de glucose et 0,85 μM de fructose utilisés.

Contrairement à l'avis exprimé brièvement par différents auteurs (6) et (7), nous trouvons que l'hexokinase de levure est inhibée par le glucose-6-phosphate (*fig. a*), tout comme l'hexokinase de cerveau étudiée par ces auteurs.

Lorsqu'on prend comme substrat le fructose, l'inhibition par le glucose-6-phosphate est aussi forte que lorsque le substrat est le glucose (*fig. b*). Et, dans les deux cas, le fructose-6-phosphate est sans effet (*fig. a* et *b*).

---

(1) M. J. Wajzer est décédé le 9 avril 1953. Le présent travail, qu'il avait commencé en 1949, a été rédigé par M. J. Nekhorocheff.

(2) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1270.

(3) G. S. Eadie, *J. Biol. Chem.*, **144**, 1942, p. 85.

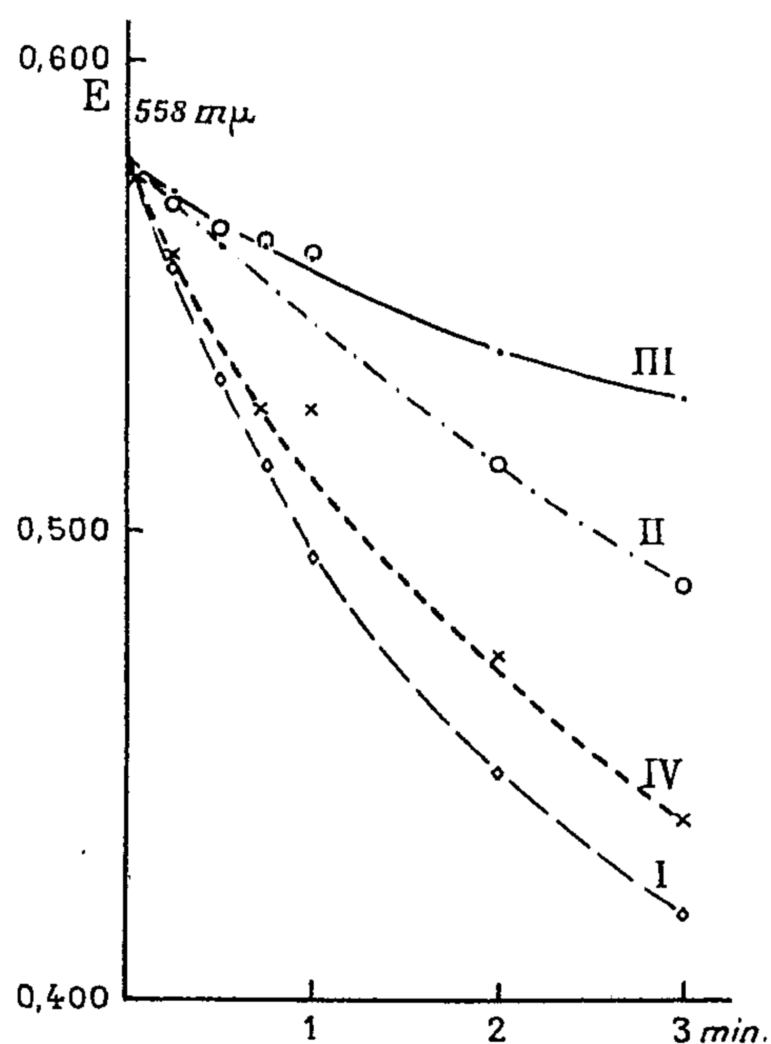
(4) Le glucose est dosé par différence entre le pouvoir réducteur total d'après Hagedorn et Jensen et le dosage de fructose.

(5) Le fructose est dosé par la méthode de J. H. Roe; *J. Biol. Chem.*, **107**, 1934, p. 15.

(6) H. Weil-Malherbe et A. D. Bone, *Biochem. J.*, **49**, 1951, p. 339.

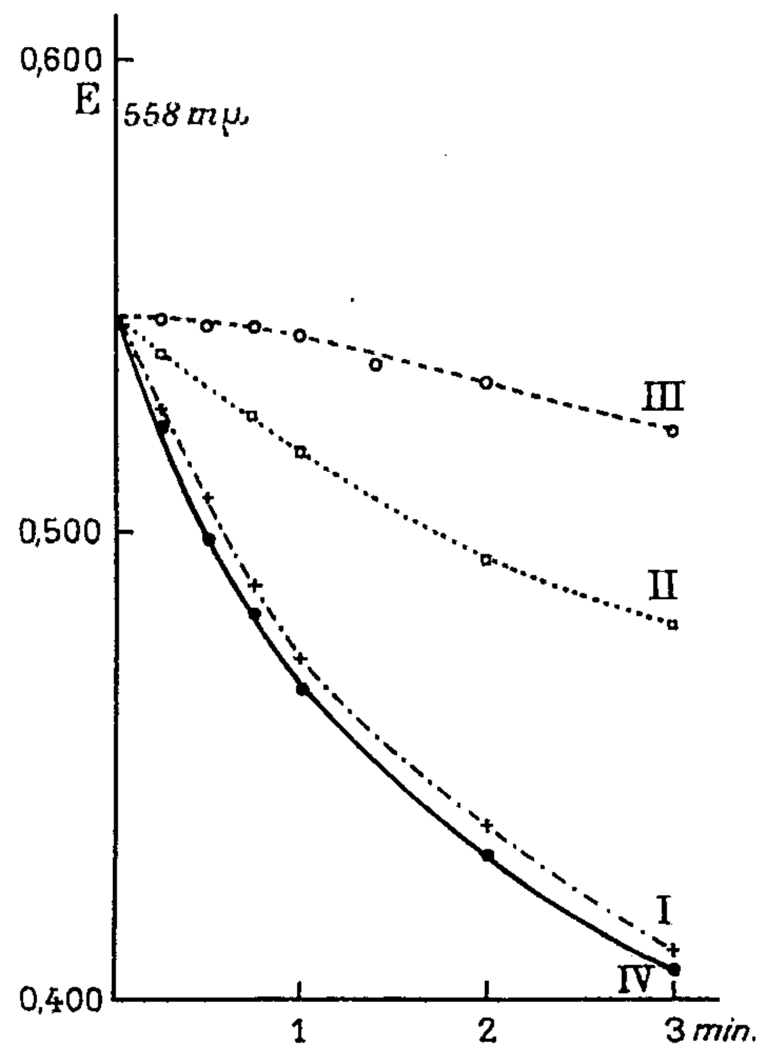
(7) A. Sols et R. K. Crane, *Federation Proc.*, **12**, 1953, p. 271.

L'inhibition produite par une même dose de glucose-6-phosphate est progressivement abolie quand on utilise des quantités initiales croissantes de sucre. L'incubation est faite en présence de 2,5 µM d'ATP ($= b$) et poursuivie



a) substrat : 50 mm³ glucose 0,056 M
I : *sans addition,*
II : + 22 mm³ ester d'Embden 0,081 M
III : + 50 — — —
IV : + 50 — — de Neuberg 0,039 M

Fig. 1



b) substrat : 10 mm³ glucose 0,056 M
I : *sans addition,*
II : 20 mm³ ester d'Embden 0,081 M
III : 150 — — — —
IV : 100 — — de Neuberg 0,039 M

Fig. 2

jusqu'à l'établissement de l'équilibre. Les résultats sont donnés en variations de la densité optique à 558 mµ et recalculés, à l'aide d'une courbe de référence ([2]), en µM de substrat ayant réagi quand l'équilibre est atteint.

Additions.			Substrat entré en réaction.		
Fructose (µ M) *a.*	HMP (µM) *h.*	Vitesse initiale $\Delta E_{558 m\mu}$/min	$\Delta E_{558 m\mu}$	µM *x.*	$K = \frac{(a-x)(b-x)}{x(x+h)}$.
2,5	—	0,101	0,214	0,43	23,2
2,5	4,0	0,039	0,135	0,20	6,3
5,0	4,0	0,059	0,201	0,41	5,3
7,5	4,0	0,065	0,190	0,42	7,9

HMP = ester d'équilibre = ester d'Embden : 70 % de glucose-6 phosphate + 30 % de fructose-6 phosphate.

La valeur de la constante d'équilibre, quand on considère les essais *en présence* d'HMP, semble suggérer que l'inhibition par le glucose-6 phosphate

est compétitive vis-à-vis du fructose. La mesure des vitesses initiales en présence de doses croissantes d'inhibiteur et de substrat ne nous a pas permis de calculer la constante d'inhibition par les méthodes classiques [3]. Il faut sans doute attribuer ce fait à la présence d'impuretés (et en particulier d'une oxo-isomérase active) dans les préparations que nous avons utilisées.

Le phénomène très général de l'inhibition de l'enzyme par un produit de son action revêt une grande importance dans le cas de l'hexokinase, puisqu'on peut soupçonner qu'il intervient comme régulateur dans l'utilisation du glucose par la cellule.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Acide ribonucléique de* Mycobacterium phlei. Note de Mme **Yvonne Khouvine**, MM. **Michel Barbier** et **Lucien Wyssmann**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons isolé un ARN qui n'est pas un tétranucléotide, mais un acide de type GC dont le rapport purines/pyrimidinés est voisin de 2, le rapport G/A voisin de 1,5 et le rapport C/U, voisin de 2,4. Sa constitution est donc différente de celle des acides GC d'origine animale et de celles des ARN des virus et de levure.

La constitution des acides ribonucléiques (ARN) des Mycobactéries n'est pas encore connue. Marshak et Vogel [1], ont mis en évidence de l'uracile dans un mélange d'ADN et d'ARN qui était plus riche en ADN qu'en ARN. On ne peut donc déduire de leurs expériences la constitution de l'ARN des Mycobactéries.

Nous avons isolé des ARN contenant seulement de 4 à 10 % d'ADN à partir d'une souche de *Mycobacterium phlei* de l'Institut Pasteur, cultivée quatre semaines en milieu de Sauton et délipidée selon Anderson.

a. Bacilles non broyés : on met en suspension 500 g de bacilles dans ClNa 0,14 M, on agite mécaniquement 12 h à froid; on centrifuge et on traite ensuite les bacilles 12 h à 60° par ClNa 0,14 M, 12 h par ClNa à 5 % à froid, puis à 60°. On obtient ainsi quatre liquides qu'on sépare, chacun, en trois fractions, pour précipiter par ClH à pH 1, par CH_3COOH à pH_2, ou par l'alcool. Seule, l'extraction faite à 60° par ClNa à 5 % donne trois précipités. On les purifie par deux redissolutions dans CO_3NaH, on lave et on sèche.

b. Bacilles broyés : 10 g (préparation I) et 30 g (préparation II) de bacilles secs sont mis en suspension dans ClNa 0,14 M et broyés 10 à 15 mn dans le moulin à bactéries Eppenbach. On contrôle, au microscope, que la plupart des bactéries sont désintégrées. On traite comme ci-dessus à 60° deux fois par ClNa, 0,14 M et deux fois par ClNa à 5 % en précipitant par ClH à pH 1.

(1) *J. Biol. Chem.*, 189, 1951, p. 597.

Analyse des ARN. — Les ARN des *bacilles non broyés* contiennent plus d'inositol et d'ADN que les acides des bacilles broyés. Un échantillon de ces derniers ne contenait pas d'inositol et contenait 6 % d'ADN, un autre contenait peu d'inositol et 4% d'ADN. A partir de l'échantillon précipité par ClH à pH 1, nous avons adsorbé l'ARN et l'inositol sur une colonne de poudre de papier, élué l'inositol par CH_3OH à 20 % d'eau, dissous l'ARN en faisant bouillir la poudre de papier dans CO_3NAH et reprécipité l'ARN par l'alcool. On voit dans les tableaux, qu'après adsorption le taux de phosphore ne change pas, que le taux d'azote augmente un peu et que les pourcentages des bases restent sensiblement les mêmes.

Les ARN des *bacilles broyés* contiennent moins d'ADN quand ils sont extraits par ClNa à 5 % que par ClNa 0,14 M, et la première extraction par ClNa à 5 % en contient moins que la seconde. Nous ne donnons nos analyses que pour les premières extractions par ClNa 5 %.

Tableau I.

Précipitation.	N (%).	P (%).	N/P at.	ARN (%).	ADN (%).	AN total (%).
Bacilles non broyés (ClNa 5 %).						
pH 1 (ClH)	12,5	7,2	1,73	57	+	–
pH 1 (ClH) + adsorption	14,8	7,5	1,97	49,3	+	–
pH 2 (CH_3COOH)	14,1	7,7	1,82	51,5	10	69,5
Alcool	13,4	7,1	1,88	+	+	–
Bacilles broyés (ClNa 0,14 M).						
pH 1 (ClH)	15,6	7,2	2,1	71	9	80
Bacilles broyés (ClNa 5 %).						
a. pH 1 (ClH)	14,7	8,5	1,72	92,7	6,5	99,2
b. pH 1 (ClH)	14,5	8,3	1,74	76,2	3,4	79,6

Tableau II.

Précipitation.	Nombre d'hydrolysats.	Nombre de taches.	Gu.	Ad.	Cy.	Ur.	Rdt (%).	Pur./Pyr.	G/A.	C/U.
Bacilles non broyés.										
pH 1 (ClH)	8	50	29	19	16	6	70,3	2,17	1,52	2,68
pH 1 (ClH) + adsorption	1	3	30	21	18	9	78,2	1,88	1,42	2,0
pH 2 (CH_3COOH)	4	22	32	20	17	7	76,3	2,15	1,60	2,42
Alcool	3	15	31	20	16	7	76,3	2,21	1,55	2,28
Bacilles broyés (ClNa 0,14 M).										
pH 1 (ClH)	2	12	33	22	17	6	78,0	2,33	1,45	2,83
Bacilles broyés (ClNa 5 %).										
I. pH 1 (ClH)	2	15	33	20	15	6	78,0	2,38	1,65	2,50
II. pH 1 (ClH)	2	11	32	21	19	9	80,5	1,85	1,52	2,11
Moyenne générale			31	20	17	7	74	2,05	1,53	2,40

Nous avons résumé dans le tableau I les résultats de nos dosages de N, de P, d'ARN (Mejbaum) et d'ADN (Stumpf) et, dans le tableau II, la composition des ARN analysés selon la méthode chromatographique de Markham et Smith, en dosant P minéral et P total dans l'hydrolysat et en rapportant nos résultats à ce dernier, en nombre de molécules de bases pour 100 atomes de phosphore. Les chiffres du tableau II montrent que les compositions des différents échantillons d'ARN, isolés de bacilles broyés ou non, sont très voisines, surtout en ce qui concerne les bases puriques. Les nombres pour les bases pyrimidiques sont un peu plus variables, mais restent toujours très bas. Le rendement des bases n'a jamais dépassé 80 %. Il est donc très faible. Il n'est pas impossible qu'il y ait plus d'un atome de phosphore par molécule de base, mais ceci n'est pas encore prouvé. Cet acide de type GC ne représente qu'un acide de composition moyenne des ARN de *Mycobacterium phlei*, puisque nous l'avons obtenu par extraction des bactéries totales, et non à partir de ribonucléoprotéides préalablement isolés et purifiés. Il est vraisemblable que par des techniques différentes on pourrait obtenir plusieurs ARN formant alors, soit un groupe isolé, soit rentrant dans un groupe plus vaste d'ARN bactériens.

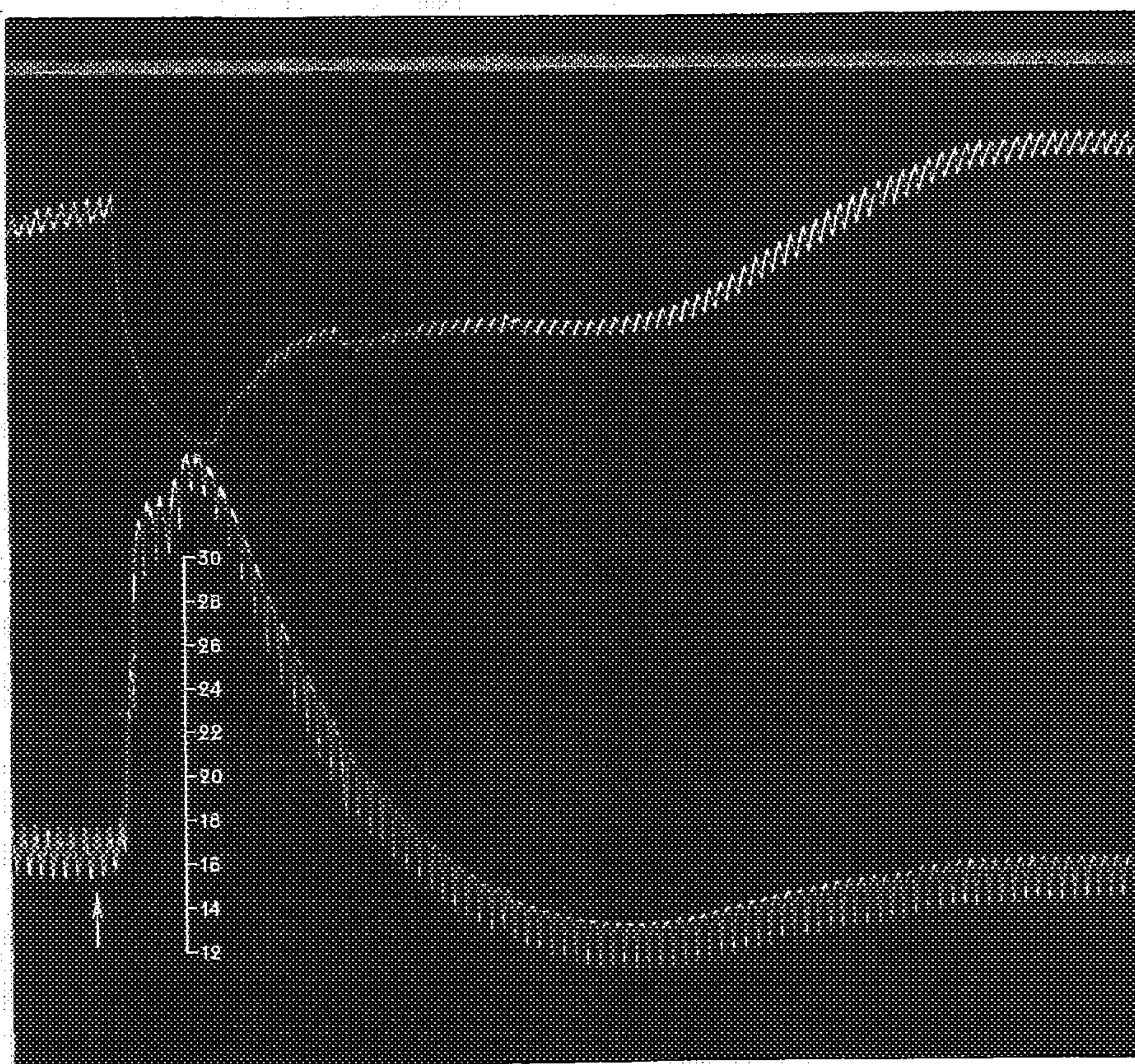
PHARMACOLOGIE. — *Similitude des effets tenseurs des doses moyennes de N-éthyl-noradrénaline chez le Chien normal et des doses fortes d'adrénaline chez le Chien qui a été soumis à l'action d'un sympathicolytique majeur et pur.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

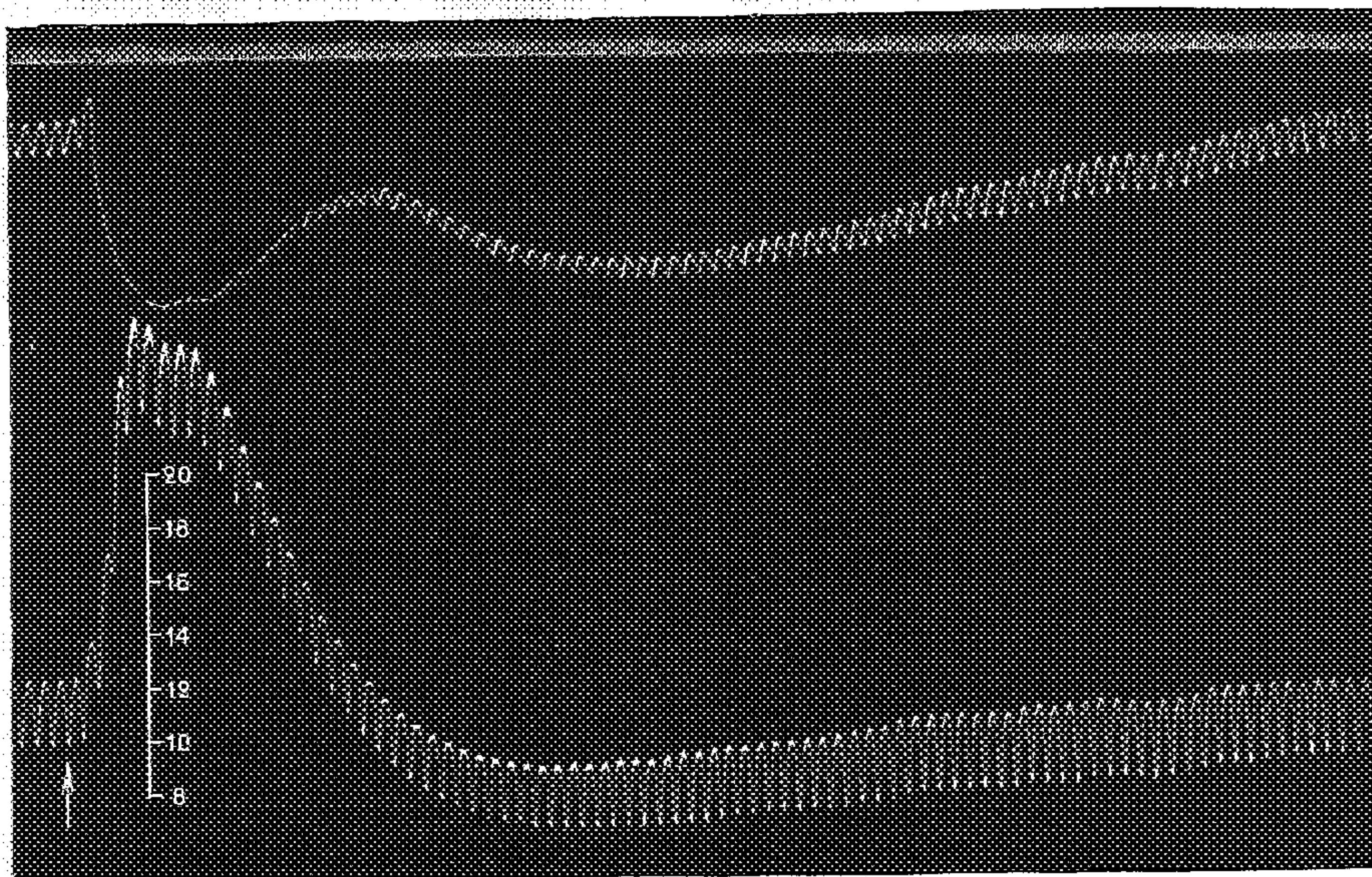
Nous avons montré que, chez le Chien anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respirationartificielle, les effets tenseurs des doses moyennes de N-éthyl-noradrénaline s'ordonnent en deux phases successives et bien marquées : la première, d'hypertension, la seconde, d'hypotension. Nous devons ajouter que, dans la première de ces phases, la pression redescend de son niveau maximum moins brusquement qu'elle n'y est montée mais cependant encore très rapidement.

Légende de la figure.

1re et 4e lignes : temps en secondes; 2e et 5e lignes : oncogramme; 3e et 6e lignes : tensiogramme carotidien. Tracés réduits de 55 %. *En haut* (1re, 2e et 3e lignes) : expérience du 28 novembre 1935. — Chienne ratière à poils ras, de 10 kg, anesthésiée par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. Au point marqué par la flèche, on a injecté, dans la saphène, 1 mg de chlorhydrate de N-éthyl-noradrénaline dissous dans 1 cm^3 de soluté physiologique de chlorure de sodium. *En bas* (4e, 5e et 7e lignes) : expérience du 16 mai 1952. — Chien ratier à poils ras, de 5,700 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), bivagotomisé au cou, soumis à la respiration artificielle, et ayant reçu, en 4 injections intraveineuses successives, 8,55 cm^3 d'amsonine dissous, après neutralisation par l'acide chlorhydrique, dans 8,55 cm^3 de soluté physiologique de chlorure de sodium. Au point marqué par la flèche, on a injecté, dans la saphène, 0,8 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst dissous dans 0,8 cm^3 de ce même soluté physiologique.

Or, si, à un chien également anesthésié par le chloralose, bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle, qui réagit à une dose moyenne d'adrénaline par une hypertension non suivie d'hypotension marquée





et comportant une ascension rapide et une descente lente de la pression, on injecte : *d'abord* une dose d'un sympathicolytique majeur et pur suffisante pour qu'une dose d'adrénaline égale à celle qui avait été injectée primitivement ne produise plus que l'hypotension, *puis* des doses d'adrénaline régulièrement croissantes, chacune de celles-ci n'étant faite qu'après cessation des effets de la précédente, on constate que, si les premières de ces doses provoquent elles aussi de l'hypotension, il en est une, parmi les suivantes, qui produit une hypertension dans laquelle la pression s'élève aussi fortement et aussi rapidement qu'à la suite de l'injection de la dose d'adrénaline beaucoup plus faible injectée au début de l'expérience, mais qui, contrairement à ce qu'on avait observé après celle-ci, s'abaisse rapidement et est suivie d'une phase d'hypotension très marquée. Ces effets tenseurs ne diffèrent pas de ceux que les doses moyennes de N-éthylnoradrénaline font apparaître chez le Chien qui n'a pas été soumis à l'action d'un sympathicolytique. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les tracés qui accompagnent cette Note, ceux d'en haut qui traduisent les effets tenseurs consécutifs à l'injection de 0,10 mg/kg de N-éthylnoradrénaline et dans lesquels on voit que la pression monte de 178 à 348 puis descend à 132 et remonte enfin vers son niveau primitif; ceux d'en bas qui expriment les modifications de la pression carotidienne causées par l'injection de 0,8 mg d'adrénaline chez un chien de 5,700 kg qui a été soumis à l'action de 1,5 mg/kg d'un alcaloïde dont nous avons récemment découvert l'activité sympathicolytique majeure et pure : l'amsonine, modifications au cours desquelles la pression s'est élevée de 123 à 160, puis s'est abaissée à 88, enfin est remontée vers son niveau initial.

Pour comprendre cette similitude d'effets tenseurs, on peut admettre, d'une part, que si les effets tenseurs des doses moyennes de N-éthylnoradrénaline diffèrent de ceux des doses également moyennes d'adrénaline, c'est surtout parce que la première de ces substances est plus rapidement inactivée que la seconde, d'autre part, que les sympathicolytiques majeurs et purs agissent en rendant plus rapide le processus d'inactivation de l'adrénaline et des phénylamines voisines.

MICROBIOLOGIE. — *Préparation de toxines et anatoxines concentrées par précipitation par l'acide métaphosphorique.* Note de MM. **Marcel Raynaud**, **André Turpin** et **Louis Nicol**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les toxines tétanique, diphtérique, botulinique, staphylococcique, perfringens, sordellii peuvent être précipitées sans dénaturation par l'acide métaphosphorique à basse température (— 15°).

La précipitation des toxines et anatoxines par acidification du milieu

de culture a fait l'objet de nombreuses recherches ([1]), ([2]). Boivin ([3]) a employé l'acide trichloracétique à la température ordinaire. Les résultats sont souvent assez décevants avec les toxines, parfois meilleurs avec les anatoxines ([4]). Même dans ce cas, l'acide trichloracétique provoque une altération de l'anatoxine, altération qui se manifeste par l'allongement du temps de floculation. Cet allongement observé par la plupart des auteurs, même ceux qui préconisent cette méthode en raison de sa simplicité, a été retrouvé par nous dans tous les cas.

Jacobs ([5]) a employé récemment l'acide métaphosphorique pour la précipitation de l'anatoxine diphtérique. L'acide métaphosphorique est connu pour n'exercer qu'une action dénaturante faible ou nulle sur les protéines ([6]), ([7]).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier systématiquement son emploi pour la précipitation des toxines et anatoxines suivantes : tétanique, diphtérique, staphylococcique, botulinique D, perfringens, sordellii. Nous avons déterminé pour chaque toxine ou anatoxine, le pH optimum de précipitation dans les milieux complexes qui ont servi à leur préparation.

Nous avons constaté que pour obtenir un rendement de 100 % avec l'altération la plus réduite possible des « qualités » de la toxine ou de l'anatoxine, il fallait opérer à basse température. Pour les anatoxines, on peut à la rigueur opérer à 0°, mais il est préférable d'adopter la température de — 15°.

Pour la plupart des toxines, le rendement reste très irrégulier à 0° et il faut travailler à — 15°, de toute nécessité. Pour cela, après divers essais, nous avons ajouté à la toxine brute, avant acidification, du chlorure de sodium solide à la concentration de 250 g/l.

Les liquides sont refroidis dans des thermostats à — 15°.

On ajoute une solution *préparée extemporanément* et refroidie à 0° de métaphosphate de sodium (Hexametaphosphate, marque Darrasse), de façon à réaliser une concentration finale de 1 %, puis de l'acide sulfurique normal pour obtenir le pH optimum qui varie suivant les toxines et anatoxines entre 3 et 4. Le précipité apparaît après des délais différents suivant la nature du produit et son apparence est très variable.

([1]) S. Schmidt, A. Hansen et K. A. Kjaer, *Ann. Inst. Pasteur*, **46**, 1931, p. 202.
([2]) G. Norlin, *Acta Path. Microb. Scand.*, **29**, 1951, p. 45.
([3]) A. Boivin et Y. Izard, *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 25.
([4]) M. B. Jacobs, *J. Amer. Pharm. Ass.*, **39**, 1950, p. 469.
([5]) M. B. Jacobs et R. J. Gillis, *J. Am. Pharm. Ass.*, **40**, 1951, p. 488.
([6]) D. R. Briggs, *J. Biol. Chem.*, **134**, 1940, p. 261.
([7]) G. Perlmann et H. Hermann, *Bioch. J.*, **32**, 1938, p. 928.

TABLEAU I.

	pH.	Durée (mn).	Aspect du précipité.
Toxine tétanique	3,5	30	fin, peu abondant
Anatoxine »	3,5	30	» »
Toxine diphtérique	3,5	5	floconneux, très abondant
Anatoxine »	3,5	5	» »
Toxine staphylococcique	3,5	60	fin, peu abondant
Anatoxine »	3,5	60	» »
Toxine Perfringens	3,0	180	» »
» Sordellii	4,0	5	» »
» Botulique D	3,5	30	» »

La centrifugation peut se faire avec des centrifugeuses à marche continue de type Sharpless muni d'un dispositif de réfrigération, qui permet de maintenir la température à — 20°, — 15°.

Il est essentiel que pendant la centrifugation, la température ne s'élève pas. L'origine de nombreux insuccès que nous avons éprouvés au début provenait de l'élévation de la température au cours de cette phase de l'opération.

Avec les toxines, l'emploi de la centrifugeuse Sharpless ne permet d'obtenir de bons résultats qu'à condition d'employer un antimousse actif. Nous avons utilisé avec succès le D. C. antimousse A de la Dow Chemical Company, à base de Silicone. Sans antimousse, même à — 15°, les toxines les plus fragiles (tétanique, diphtérique) sont entièrement ou partiellement détruites par centrifugation à la Sharpless.

Le tableau II donne les résultats de quelques-unes de nos expériences.

TABLEAU II.

	Toxine tétanique		Anatoxine tétanique		Toxine diphtérique		Anatoxine diphtérique	
	B.	P.	B.	P.	B.	P.	B.	P.
UF/mgN	8,3	188	6,9	888	15,7	252	15,7	288
Kf (mn)	30	30	180	180	10	10	6	50
DMM/mgN	$1,1.10^5$	$2,3.10^6$	–	–	$2,5.10^2$	–	–	–
Rendement	–	100	–	100	–	100	–	100

	Toxine staphylococcique		Anatoxine staphylococcique		Toxine botulique D		Toxine Perfringens		Toxine Sordellii	
	B.	P.	B.	P.	B.	P.	B.	P.	B.	P.
UF/mgN	1,9*	133*	1,91*	760*	–	–	–	–	–	–
Kf (mn)	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
DMM/mgN	18,2	1333	–	–	1000	$1,2.10^5$	8,4	1250	130	7300
Rendement	–	100	–	100	–	100	–	100	–	100

B, brute; P, précipitée par l'acide métaphosphorique.
(*) Doses combinées hémolytiques.

MICROBIOLOGIE. — *Recherches sur la pectinolyse bactérienne anaérobie dans l'intestin de quelques vertébrés*. Note M. **André-Romain Prévot** et Mlle **Huguette Thouvenot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les vertébrés ne possèdent pas d'enzyme pectinolytique propre. La digestion de la pectine chez les herbivores et omnivores se fait par l'intermédiaire des bactéries pectinolytiques anaérobies strictes et facultatives, qu'on peut isoler de l'intestin par la technique en deux temps au *d*-galacturonate de sodium et au pectate de calcium.

Il est bien connu que les vertébrés ne possèdent aucun enzyme pectinolytique qui leur soit propre. Comme les pectines constituent une fraction importante de l'apport alimentaire des herbivores et des omnivores (en particulier des frugivores) il était à présumer que la digestion de celles-ci se faisait par hôte interposé (comme la digestion de la cellulose est réalisée par les cellulases des bactéries et des protozoaires de l'intestin).

Mais la démonstration de ce processus n'est pas aussi simple que dans le cas de la cellulose, car la digestion de la pectine est plus difficile à mettre en évidence, surtout en anaérobiose. Nous avons utilisé une méthode à deux temps, fondée sur le fait que toute bactérie pectinolytique fait fermenter le *d*-galacturonate de sodium (mais que toute bactérie galacturonatolytique n'est pas forcément pectinolytique). La fermentation du galacturonate de sodium se traduit par un abaissement important du pH du milieu. Ce fait permet d'éliminer tous les microbes incapables d'attaquer ce corps et par conséquent tous les non-pectinolytiques.

Cette sélection déjà très sévère permet de ne confronter qu'un nombre restreint de bactéries avec le test direct de la pectinolyse. Celle-ci se traduit, soit par une diminution de la viscosité du gel de pectate de calcium, qui est difficile à mesurer, soit par un abaissement important du pH. C'est ce dernier critère que nous avons retenu.

Notre première série de recherches a porté sur 18 matériels, dont 12 contenus intestinaux (souris, cobaye, lapin, chèvre, homme, perche, carpe) et 6 boues d'étangs. L'ensemencement sur eau peptonée additionnée de 0,5 cm^3 d'une solution neutre à 1 pour 15 de *d*-galacturonate de sodium a sélectionné 11 matériels actifs (souris, cobaye, chèvre, perche et boue d'étangs). Le test de fermentation direct du pectate de calcium a montré que 7 d'entre eux étaient pectinolytiques (souris, cobaye, perche et boue d'étangs). L'isolement sur gélose haricots, profonde anaérobie a montré que les pectinolytiques de l'intestin de la Souris et du Cobaye étaient des anaérobies facultatifs, et que les pectinolytiques de l'intestin de la perche, comme ceux des boues d'étangs étaient anaérobies stricts.

L'un des pectinolytiques anaérobies stricts de l'intestin de la perche est un *Clostridium* incolore, ferment acéto-valérianique du groupe de

Cl. bifermentans. L'autre est un *Clostridium* incolore bisporulé, ferment acéto-butyrique du groupe de *Cl. butyricum.* Le pectinolytique anaérobie strict isolé de la boue d'étang est un *Clostridium* incolore ferment acéto-butyrique du groupe de *Cl. butyricum.* Ces trois germes feront l'objet d'une étude détaillée comparative ultérieure.

Mais, dès maintenant, nous pouvons conclure que :

1° Chez les vertébrés, la digestion des pectines se fait par les enzymes des bactéries pectinolytiques anaérobies strictes ou facultatives de leur intestin;

2° Chez le poisson d'eau douce, les pectinolytiques anaérobies stricts sont du même groupe que ceux de la boue de l'étang où ils vivent, fait écologique prévisible.

MICROBIOLOGIE. — *Facteurs modifiant la lysogénisation de la bactérie* Salmonella typhi murium. Note de MM. **André Lwoff**, **Albert S. Kaplan** et Mme **Évelyne Ritz**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le sort de *Salmonella typhi murium* infectée par le phage tempéré A dépend de la multiplicité de l'infection et des propriétés phénotypiques de la bactérie. La réponse bactérienne peut être orientée vers la phase végétative par une série d'agents modifiant le métabolisme microbien. La réaction irréversible qui conduira la particule infectante soit vers la phase végétative, soit vers le prophage à lieu, dans les conditions de l'expérience, entre la 6e et la 10e minute qui suit l'infection.

Le bactériophage A_1 infectant une souche réceptive non lysogène de *Salmonella typhi murium* (*S. t. m.*) peut, comme tous les phages tempérés, évoluer de deux façons différentes : 1° il se développe et la bactérie est lysée : l'infection a été *productive*; 2° il est « réduit » en prophage et la bactérie, lysogénisée, donnera naissance à un clone lysogène : l'infection a été *réductive*. D'après Boyd, les infections fortes sont réductives dans la proportion de 70%, alors que les infections faibles sont productives dans une proportion qui n'a pas été précisée, non plus que la multiplicité. Nous avons repris l'étude du système *S. t. m.* et phage A avec les souches de J. S. K. Boyd.

La souche *smooth* mise en œuvre, constamment réisolée, contient toujours moins de 10^{-4} mutants *rough* (non réceptifs). Les bactéries sont soumises, avant ou après l'infection par un nombre connu et variable de phages A, à l'action de divers agents ou substances, et le pourcentage des bactéries survivantes déterminé. Dans le système étudié, toutes les bactéries qui survivent à l'infection sont lysogènes. La période latente du phage A à 37°, en bouillon ou en milieu synthétique, est voisine de 32 mn. Les premières particules infectieuses intrabactériennes apparaissent entre la 18e et la 20e minute. La constante d'adsorption K du phage est, à 37°, en bouillon, voisine de 6.10^{-3} cm³/mn.

Le phage A donne des plages troubles sur la souche détectrice. Un mutant Ac a été isolé qui donne des plages claires. La fraction des bactéries lysogénisées par Ac, non modifiée par la multiplicité, est voisine de 10^{-3}. La bactétie *S. t. m.* (A), c'est-à-dire lysogène pour le phage A, est immune contre Ac et *vice versa*. Le phage Ac peut être utilisé pour éliminer les germes non immuns dans une population de bactéries infectées et son emploi permet de dénombrer les lysogènes immuns.

Chez des bactéries en voie de croissance exponentielle en bouillon, une multiplicité de 1 donne, à 37°, un pourcentage de 5 à 10 réponses réductives, une multiplicité de 20, un pourcentage de 80. L'addition au moment de l'infection de diverses substances telles que : acide citrique, succinique, fumarique, L-malique, malonique, pyruvique, lactique (sous forme de sel de Na à une concentration de M/50), de KCN 2.10^{-4} M, de 2.4-dinitrophénol 6.10^{-4} M, diminue la fraction de réponses réductives. Un chauffage de 10 mn à 42°, l'anaérobiose, produisent le même effet, ainsi qu'une irradiation des bactéries aux rayons ultraviolets avant l'infection. Enfin, le pourcentage de réponses réductives est diminué chez des bactéries dont la croissance a été arrêtée par l'action du sulfanilamide ou de l'acide 4-aminoptéroylglutamique.

La durée de la phase latente en milieu synthétique n'est pas modifiée par le 5-méthyl-tryptophane (5.M.T.) 10^{-4} M, à la condition que du tryptophane 10^{-4} M soit ajouté à la 6e minute. Si le tryptophane est ajouté à la 18e minute, la courbe de production du phage est décalée de 12 à 13 mn. Il y a donc, dans le système *S. t. m.* + phage A, une période de 6 mn insensible à l'action inhibitrice du 5.M.T. qui, on le sait, bloque la synthèse des protéines, le développement du phage et la multiplication bactérienne.

L'addition de 5. M. T., dans les 6 premières minutes qui suivent une infection par le phage A en milieu synthétique glucosé, fait passer le pourcentage des bactéries lysogénisées de 25 à 1. L'addition de 5.M.T. après la 10e minute est sans effet. L'action du 5.M.T. ajouté au moment de l'infection est supprimée par le tryptophane, à la condition que celui-ci soit ajouté avant la 6e minute. Le tryptophane, est sans effet après la 10e minute. A la 10e minute aussi, les bactéries deviennent insensibles à l'effet du chauffage à 42°.

De cet ensemble d'expériences, on peut conclure qu'aucune réaction irréversible n'a lieu durant les 6 premières minutes qui suivent l'infection de *S. t. m.* par le phage A. Le processus irréversible qui commande le sort de la particule infectante et l'orientera, soit vers la phase végétative, soit vers le prophage, a lieu entre la 6e et la 10e minute dans les conditions de nos expériences. Les phénomènes sont donc différents de ceux observés par M. Lieb sur le système *E. coli* K_{12} + phage λ, dans lequel le sort de la particule infectante est fixé dès l'entrée du phage dans la bactérie.

De plus, des bactéries sensibles infectées par le phage Ac et qui se lyseraient dans une proportion de 99,9 % sont sauvées, dans une proportion de 20 à 50 %, par une infection par 20 phages A, à la condition que celle-ci ait eu lieu dans les 3 mn qui suivent l'infection par Ac. La durée de la période pendant laquelle les bactéries peuvent être sauvées après infection par Ac est augmentée par le jeûne carboné et la chloromycétine. On peut admettre que les bactéries infectées par Ac sont sauvées par A à la condition que la réduction de A en prophage, qui commande l'immunité à l'égard de Ac, ait lieu avant qu'un processus irréversible du développement du phage Ac vers la phase végétative se soit produit. La période critique de l'évolution du phage A entre la 6ᵉ et la 10ᵉ minute pourrait correspondre à la réduction en prophage A. Quoi qu'il en soit, c'est durant cette période critique que se produit la réaction irréversible qui orientera le phage A ou bien vers la phase végétative ou bien vers le prophage. Le sort de la bactérie dépend des probabilités relatives de l'un ou l'autre processus. On voit que cette probabilité dépend essentiellement, pour le système *S. t. m.* et phage A, des caractères phénotypiques de la bactérie, et qu'on peut l'orienter dans un sens ou dans l'autre par nombre de facteurs non spécifiques qui modifient le métabolisme microbien [1].

CHIMIE MICROBIENNE. — *Sur la nature de l'acidité volatile de la saumure vietnamienne « Nuoc-mam »*. Note [*] de MM. **Nguyen-An-Cu** et **André Vialard-Goudou**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'acidité volatile du condiment vietnamien Nuoc-mam correspond au type acétique *n*-butyrique. Les types de Nuoc-mam les plus appréciés donnent un rapport *n*B/A voisin de 1/20, les moins appréciés de 1/1.

Le Nuoc-mam, condiment national à base de poisson, occupe une place considérable dans l'alimentation quotidienne au Vietnam. Sa production totale en 1944, dernière année de statistiques normales, était de 75 millions de litres.

E. Rose et J. Mesnard [1], [2] qui, les premiers étudièrent ce condiment, avaient admis que « les éléments actifs de cette fabrication sont les diastases des organes digestifs du poisson » en présence d'un taux de sel (250 g/l) suffisamment élevé pour s'opposer à la putréfaction.

---

[1] Un Mémoire détaillé paraîtra dans les *Annales de l'Institut Pasteur.*

[*] Séance du 11 mai 1953.

[1] E. Rose, *Ann. Inst. Pasteur*, 33, 1919, p. 275.

[2] J. Mesnard et E. Rose, *Ann. Inst. Pasteur*, 34, 1920, p. 622.

L. Boez et J. Guillerm ([3]) eurent en 1930 le très grand mérite de montrer que si la digestion du poisson se développe activement en présence de chloroforme qui respecte l'action diastasique mais inhibe le développement microbien, le produit est dépourvu de l'odeur *sui-generis* propre au Nuoc-mam. Ce fumet particulier est dû à l'activité d'une flore microbienne « anaérobie stricte ».

Ultérieurement en 1941 ([4]) l'un de nous entreprit de rechercher et de doser les divers produits caractéristiques du métabolisme de ces anaérobies.

Le dosage des bases volatiles et des acides volatils totaux des Nuoc-mam de diverses origines montra que si les variations de l'ensemble des métabolites basiques et acides étaient parallèles, le chiffre en était variable.

Puis en 1942 ([5]) l'identification des acides permit de retrouver dans tous les cas l'acide acétique, l'acide *n*-butyrique et l'acide lactique.

Ces travaux arrêtés par les évènements survenus en Indochine ne furent repris que récemment.

En suivant la technique de Duclaux précisée par les travaux de A. R. Prévot et de son école, les acides volatils ont été dosés et les rapports établis avec d'ailleurs l'indétermination que peut introduire la présence de plusieurs acides.

Cependant, la technique microchimique des cristallisations de Behrens et Kley modifiée n'a pas permis dans les échantillons de Nuoc-mam de valeur marchande examinés de mettre en évidence d'autres acides volatils que les acides *n*-butyrique et acétique dans des rapports variant suivant les échantillons examinés.

Rapport $\frac{n\text{B}}{\text{A}}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$ à $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{4}$
Nombre de cas......	1	10	1	6	2

L'acidité volatile totale en gramme d'acide acétique par litre varie entre 7 et 14 g.

Sans entrer dans un exposé qui ne saurait prendre place dans cette Note, nous rappelons que deux grandes techniques de fabrication sont employées pour le Nuoc-mam au Sud-Vietnam :

1° celle de Phan-Thiêt à laquelle correspond tous les nuoc-mam examinés ci-dessus.

2° celle de Phu-Quôc qui donne des Nuoc-mam de qualité supérieure très appréciée et particulièrement rares et chers actuellement.

---

(3) *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 534.

(4) A. Vialard-Goudou, *Rev. Méd. Franç. d'Ext.-Orient*, **19**, 1941, p. 1061.

(5) A. Vialard-Goudou, *Rev. Méd. Franç. d'Ext.-Orient*, **20**, 1942, p. 960.

Les résultats obtenus sur ces Nuoc-mam sont différents, l'acide *n*-butyrique diminue fortement par rapport à l'acide acétique, le rapport nB/A se situant aux alentours de 1/20 avec une acidité volatile toujours réduite.

En résumé, l'influence du métabolisme des anaérobies dans les caractères organoleptiques du condiment national vietnamien est primordial. La présence constante d'acide acétique et butyrique ajoutée à celle de l'acide lactique permet de prévoir que l'organisme microbien déterminant, dans l'obtention d'un Nuoc-mam de bonne qualité marchande, devra répondre au type fermentaire acétique *n*-butyrique, lactique.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATA

(*Comptes rendus* du 20 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Léon Visse*, Minéralogie des apatites calciques. Facteurs de solubilité :

Page 1583, 25e ligne, *au lieu de* francolite (staffélite des minéralogistes), *lire* francolite (staffélite) des minéralogistes.

(*Comptes rendus* du 27 avril 1953.)

Note présentée le 20 avril 1953, de M. *Léon Visse*, Les matières organiques d'endogangue des phosphates de chaux nord-africains :

Page 1681, 9e ligne en remontant, *au lieu de* pyrite colloïdale et de soufre libre, *lire* pyrite colloïdale [et de soufre libre (?)].

Page 1683, 11e ligne, *au lieu de* dessulfarase, *lire* desulfarase.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1953.

Les « maladies des pierres » et leurs remèdes et *Un phénomène physique important : les courants de convection, leur rôle en géologie*, par Léon Moret. Extrait des *Annales de l'Institut polytechnique*, 1953; T. I et II, nos 1 et 2. Grenoble, Imprimerie Allier, 1953; 2 fasc. 27 cm.

Un géologue dauphinois préromantique. Déodat Dolomieu, 1750-1801, par Léon Moret. Grenoble, Imprimerie Eymond, 1953 ; 1 fasc. 24 cm.

Appareils français pour l'épandage d'insecticides sanitaires, par Jean-Louis Houpeau et Jean Lhoste. Paris, Office de la Recherche scientifique Outre-Mer, 1953; 1 vol. 27 cm.

Del consejo universitario a la opinion publica. La Habana, Imprenta de la Universidad, 1953 ; 1 fasc. 23,5 cm.

Physionomie de la fertilisation en France, par Henri Richard. Paris, La Maison rustique, 1951 ; 1 vol. 23,5 cm (présenté par M. A. Demolon).

Société chimique de France. *Mémorial* 1857-1949 et *Annuaire* 1950. *Histoire et développement de la Société chimique depuis sa fondation*. Documents réunis sous forme de tables additionnelles au Bulletin de la Société chimique, par Charles Paqcot ; 1 vol. 24 cm.

Leonhardi Euleri Opera Omnia. Vol. XXIV. *Methodus inveniendi lineas curvas maximi minimive proprietate gaudentes sive solutio problematis isoperimetrici latissimo sensu accepti*, editit Constantin Carathéodory. Vol. XXV. *Commentationes analyticæ ad calculum variationum pertinentes*. Auctoritate et impensis Societatis scientiarum naturalium helveticae. Bernae MCMLII. Venditioni exponunt Orell Füssli Turici; 2 vol. 28,5 cm.

Legislazione federale sulle epizootie. *Commentario alla legge federale sulle misure per combattere le epizootie del* 13 *giugno* 1917 *ed al regolamento per l'execuzione di questa legge del* 30 *agosto* 1920, compilato dal Gottlieb Flückiger e dal Ed. V. Waldkirch. Seconda edizione. Bellinzona Istituto editoriale ticinese, 1953; 1 vol. 20,5 cm.

Traité de paléontologie. T. III. *Les formes ultimes d'invertébrés. Morphologie et évolution. Onychophores. Arthropodes. Echinodermes. Stomocordis*, par Colette Dechaseaux, Gérard Waterlot, Pierre Hupé, Nicolas Grekoff, Henri et Geneviève Termier, Jean Roger, Daniel Laurentiaux, Lucien Cuénot, Frédéric-Marie Bergougnioux, Jean Piveteau, Georges Ubaghs, Marthe Deflandre-Rigaud. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Ch. Jacob).

Bibliothèque de l'ingénieur-électricien-mécanicien. T. I. *Cours de calcul opérationnel*. (*Transformation de Laplace*), par Maurice Denis-Papin, A. Kaufmann. Préface par F. Esclangon. T. II. *Cours de calcul matriciel appliqué*, par Maurice Denis-Papin et A. Kaufmann. Préfaces de F. Esclangon et G. Lehr. T. III. *Cours de calcul tensoriel appliqué* (*Géométrie différentielle absolue*), par Maurice Denis-Papin et A. Kaufmann. Préfaces de F. Esclangon et Gabriel Kron. Paris, Albin-Michel, 1950, 1951, 1953 ; 3 vol. 25 cm (présentés par M. E. Esclangon).

Précis de chimie. T. II. *Chimie minérale.* T. III. *Chimie organique*, par RAYMOND QUELET, in Collection *Euclide.* Paris, Presses universitaires de France, 1952 et 1953; 2 vol. 18,5 cm (présenté par M. L. Hackspill).

Extraits du *Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Toulouse. Notes phytopathologiques.* T. LXXII, 1938 (1re note). T. LXXIII, 1939 (2e note). T. LXXVII, 1942 (3e note). T. LXXIX, 1944 (4e note), par GUSTAVE NICOLAS et BERTHE AGGÉRY. T. LXXX, 1945 : *Observations sur tranzschelia pruni-spinosæ*, par GUSTAVE NICOLAS. *Notes phytopathologiques :* T. LXXXII, 1947 (5e note). T. LXXXIII, 1948 (6e note). T. LXXXIV, 1949 (7e note). T. LXXXV, 1950 (8e note). T. LXXXVII, 1952 (9e note), par GUSTAVE NICOLAS et BERTHE AGGÉRY. Toulouse; 10 fasc. 25 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société mycologique de France.* T. LXVI. Fasc. 1, 1950 : *Contribution à l'étude de la flore mycologique des Pyrénées-Orientales d'après les récoltes de Conill de* 1835 *à* 1939, par GUSTAVE NICOLAS. T. LXVII. Fasc. 4, 1951 : *Sur un mode d'action très particulier de* Cystopus bliti (*Biv.-Bern.*) *lev.*, par GUSTAVE NICOLAS et BERTHE AGGÉRY; 2 feuillets 25 cm.

Extrait de la *R. I. B. A.*, nos 341-342, 1951 : *Le charbon du maïs*, par GUSTAVE NICOLAS; 1 fasc. 25 cm.

Les grands problèmes des sciences. I. *La physique quantique restera-t-elle indéterministe ?* par LOUIS DE BROGLIE. Exposé du problème suivi de la reproduction de certains documents et d'une contribution de M. JEAN-PIERRE VIGIER. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 fasc. 25,5 cm.

La polyembryonie chez les angiospermes, par ANDRÉ LEBÈGUE. Extrait du *Bulletin de la Société botanique de France*, 1952. T. XCIX, nos 7-9; 1 fasc. 24 cm.

Recherches embryogéniques sur quelques dicotylédones dialypétales, par ANDRÉ LEBÈGUE, *Thèse*. Paris. Masson et Cie, 1952; 1 fasc. 25,5 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes pour l'an 1954, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

An appraisal of anthropology today, by SOL TAX, LOREN C. EISELEY, IRVING ROUSE et CARL F. VOEGELIN. Chicago, The University of Chicago Press, 1953; 1 vol. 24,5 cm.

Les réunions d'étude du Centre national de coordination des études et recherches sur la nutrition et l'alimentation. III. *Nutrition et fonctions de reproduction*, par P. ASCHKENASY-LELU, P. CHARLET, P. DESCLAUX, R. FERRANDO, K. HAFFEN, R. JACQUOT, J. NOUVEL, CL. RAMON, C. THIBAULT, A. URBAIN, EM. WOLFF et ET. WOLFF. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1953; 1 vol. 23,5 cm.

Guide à travers la mécanique des fluides, par LUDWIG PRANDTL. Traduit d'après la troisième édition allemande, par ALBERT MONOD. Paris, Dunod, 1952; 1 vol. 25 cm.

Vieux dictons de nos campagnes, par GEORGES BIDAULT DE L'ISLE. T. I et II. Paris, Nouvelles éditions de la Toison d'or, 1952; 2 vol. 20 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 1er JUIN 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Union labile de l'oxygène au carbone : Photooxydation de l'antiodichloroantiodiphénylnaphtacène.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne** et **Charles Winnick**.

Formation de deux photooxydes isomères, la molécule d'oxygène étant fixée sur les sommets phénylés pour l'un, sur les sommets chlorés pour l'autre. Constitutions. L'oxygène se fixe de préférence sur les sommets chlorés, mais, alors, n'est pas libéré par dissociation thermique. Théorie du phénomène.

L'antiodichloroantiodiphénylnaphtacène, I ([1]), offre deux régions d'attaque photochimique par l'oxygène, l'une sur le mésocycle diphénylé, l'autre sur le mésocycle dichloré; il permet ainsi de confronter les influences du phényle et du chlore sur l'union labile de l'oxygène au carbone dans les meilleures conditions de comparabilité.

a. La photooxydation de l'hydrocarbure chloré, I, en sulfure de carbone, donne effectivement un mélange de deux photooxydes ([2]), $C_{30}H_{18}O_2Cl_2$, que l'on sépare en utilisant la tendance de l'un à former de grands cristaux par évaporation lente des solutions éthérées. Celui-ci, provisoirement désigné par A, forme les 4/5e de la récolte, soit donc environ 80 % de A pour 20 % de l'autre, B. Les deux sont incolores [*voir* spectres (dans le chloroforme)] et fondent instantanément presque au même point (220-222° pour A, 223-224° pour B); cependant, ils sont bien faciles à distinguer dans cette détermination parce que le premier, A, laisse sur le bloc chauffant une résine noire, tandis que le second, B, un liquide rouge limpide.

Les structures ont été fixées par hydrogénation au moyen du zinc dans

---

(*) Séance du 18 mai 1953.

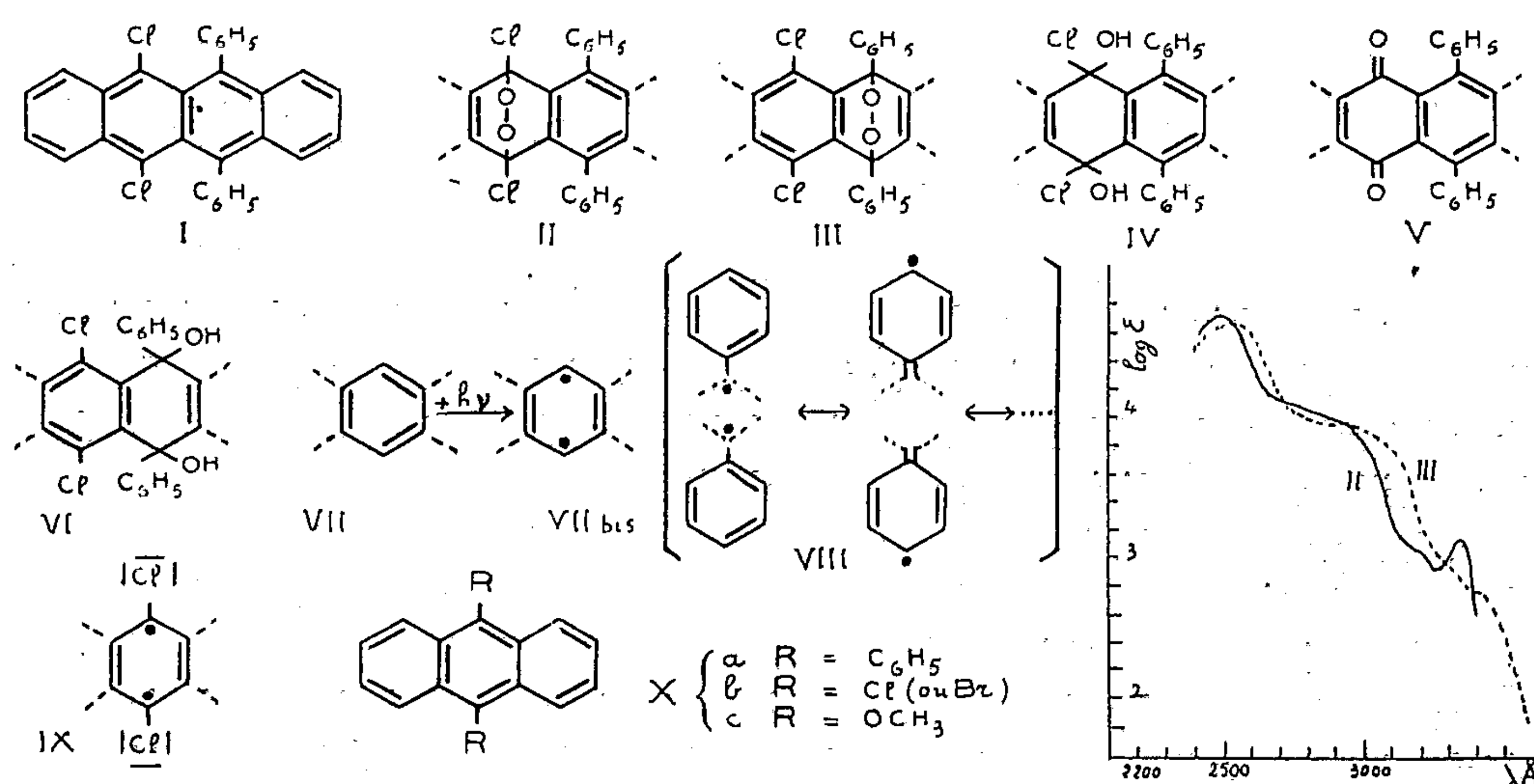
([1]) Ch. Dufraisse, A. Étienne et J. Jolly, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2017.

([2]) Pour une autre isomérie de photooxydes, *voir* Bertin, *Thèse*, Paris, 1952.

de l'acide acétique étendu de son volume d'éthanol [*voir* à ce sujet ([3])]. Le premier, A, se transforme avec un rendement élevé (70 %) en diphényl-11.12 naphtacènequinone-9.10, V, déjà décrite ([4]), probablement par passage intermédiaire au diquinol dichloré, IV, non isolable. Le second photooxyde, B, donne le diquinol attendu, VI, identifiable par l'épreuve du mélange avec le produit résultant de la phénylation de la dichloro-9.10 naphtacènequinone-11.12 ([1]). Le photooxyde A répond donc à la formule II, et B à la formule III.

La pyrolyse de A, II, devient rapide vers 165°. Il ne se dégage pas de gaz et le résidu forme une résine noire. Avec B, III, la température de décomposition rapide est notablement plus élevée, 185°; il se dégage environ 50 % d'oxygène pur, avec régénération partielle de dichlorodiphénylnaphtacène.

b. Ainsi tout se passe comme si le chlore exerçait une force attractive sur l'oxygène pour l'accrocher à la molécule, d'abord, pour l'empêcher de partir, ensuite, alors que l'on aurait dû s'attendre à l'effet inverse, vu la répulsion qui doit s'exercer normalement entre atomes négatifs.



Pour en rechercher l'explication on est parti de l'idée que l'intermédiaire capteur de l'oxygène est un radical, VII *bis*, représentant l'état excité résultant du découplement photoélectrique d'une paire d'électrons du mésonoyau, VII. Le plus simple eut été alors d'admettre que la lumière favorisait la réactivité des sommets chlorés. Mais cette hypothèse ne s'accorde pas avec les données spectrales, puisque le chlore est remarquablement équivalent au phényle comme pouvoir absorbant.

([3]) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 740.

([4]) Ch. Dufraisse et L. Velluz, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 3, 1936, p. 1910.

Nous pensons alors à une plus grande vitesse de réaction sur les sommets chlorés, d'où une plus grande efficacité de la photoactivation, en raison de la brièveté de vie des états photoactivés.

Quant à la cause des différences de vitesses de réaction nous nous la représentons en supposant que, sur le sommet phénylé, l'électron découplé résonne avec le système électronique de l'aryle adjacent, VIII, tandis qu'une résonance comparable est impossible sur sommet chloré, IX. La réactivité de l'électron sera donc atténuée sur sommet phénylé, un peu comme chez les trityles, l'indice de valence libre y étant moindre que sur sommet chloré.

Sans doute une gêne par empêchement stérique pourrait-elle être objectée à l'éventualité d'une résonance de type VIII, mais elle est sûrement moindre qu'il n'y paraît d'après les constructions sur modèles rigides. La structure naphtacénique réelle est notablement « plastique », comme le montre, par exemple, son acceptation facile d'un pont oxydique ([5]), ce que ne fait pas l'anthracène ([6]). Il ne doit donc pas y avoir d'entrave absolue à la résonance, VIII.

En ce qui concerne la dissociation thermique, elle se manifestera plus précocement, c'est-à-dire à plus basse température, pour le photooxyde sur sommets chlorés, en vertu de la répulsion entre atomes négatifs. Mais l'oxygène ne quittera pas la molécule pour cela. L'électron, de nouveau libéré par la rupture de la liaison C—O, n'étant pas stabilisé par résonance, laissera la molécule dans un état d'activation propre à une réoxydation, cette fois-ci définitive, par l'oxygène qui se trouve *in situ* et, lui-même, en état excité. Autrement dit, pour que l'oxygène puisse quitter le photooxyde à l'état libre, il faut que le substrat carboné puisse « escamoter », par un système résonant, propre à chacun des deux mésosommets, chacun des deux électrons célibataires laissé par la rupture de chacune des deux liaisons avec l'oxygène, comme c'est le cas sur sommets phénylés.

c. Une comparaison intéressante serait à faire, en série anthracénique, avec le couple mésodiphénylanthracène, X*a*, et mésodichloranthracène, X*b*; malheureusement ce dernier est trop sensible à la lumière et se résinifie sans que l'on puisse obtenir le photooxyde ([7]). Tout au plus peut-on en dire que cette photorésinification en présence d'air relève du mécanisme qui vient d'être donné.

Mais celui-ci n'est pas limité au chlore; il s'applique semblablement à l'oxygène lui-même, considéré comme élément négatif. On a alors à citer, en conformité avec nos vues, le cas du mésodiméthoxyanthracène, X*c*.

([5]) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1528.
([6]) CH. DUFRAISSE, J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1037.
([7]) CH. DUFRAISSE et J. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 14, 1947, p. 307.

Ce corps se photooxyde ([8]) à une vitesse incomparablement plus grande que celle du mésodiphénylanthracène, X*a*, corps où des phényles sont à la place des méthoxyles. Inversement, le photooxyde du corps diméthoxylé, X*c*, est plus sensible à la chaleur que celui de l'hydrocarbure diphénylé, X*a*, mais, pas plus que le photooxyde II, il ne rend d'oxygène à l'état libre, comme l'annonce notre raisonnement.

On remarquera, enfin, que cette théorie a l'avantage d'expliquer un fait expérimental connu depuis longtemps, à savoir que la présence d'aryles aux mésosommets des acènes régularise la dissociation des photooxydes, en permettant à l'oxygène libre de se dégager.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur un type d'énoncé stable en théorie des transformations de contact.* Note de M. **Georges Bouligand**.

Nouvel exemple de ce que peut apporter, en diverses recherches ([1]), le caractère *stable* de certaines propositions ([2]). On voit apparaître ainsi la voie la plus naturelle vers un résultat très général relatif aux transformations de contact (ou TC).

1. La présente Note se propose d'établir, *sous une hypothèse essentielle*, un théorème d'aplatissement déjà signalé dans une précédente Note ([3].) L'intérêt réside en ce fait qu'on rencontre ici une application typique de cette méthode : on part d'un énoncé initial E_0, assez facile à établir. On enrichit cet énoncé grâce à la possibilité de prouver qu'en modifiant infiniment peu les hypothèses faites pour justifier E_0, la conclusion est elle-même infiniment peu modifiée : cela, pour parvenir à un résultat entraînant des conséquences naturelles, mais non banales.

Soit la TC définie par l'égalité géométrique

$$\overrightarrow{OM} = \vec{\tau}(x, y, z; p, q) = \vec{\tau}(m; \varpi)$$

où $\vec{\tau}$ est un opérateur ayant des dérivées premières fonctions continues de l'élément $(m; \varpi)$ et telles que les quatre vecteurs

$$\frac{\partial M}{\partial x} + p\frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{\partial M}{\partial y} + q\frac{\partial M}{\partial z}, \quad \frac{\partial M}{\partial p}, \quad \frac{\partial M}{\partial q}$$

([8]) Ch. Dufraisse et R. Priou, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 127.

([1]) L'assertion qu'en un point P, le paratingent d'un ensemble laisse échapper certaines directions est stable, c'est-à-dire reste valable aux points assez proches de P. L'avantage d'un recours à des considérations de stabilité apparaît aussi dans : Bouligand et Choquet, *Comptes rendus*, 220, 1944, p. 696 (Note où l'on recherche la stabilité d'une mesure de l'aire).

([2]) G. Bouligand, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1509.

([3]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1217.

soient dans un même plan. A une surface de type s_2, c'est-à-dire localement représentable sous la forme $z=\varphi(x, y)$ où φ a des dérivées premières et secondes continues, il correspond une surface de type S_1, autrement dit, à paratingent plan en chaque point; cela, sous réserve que dans la région utile de s_2, les vecteurs

$$\vec{U}=\frac{\partial M}{\partial x}+p\frac{\partial M}{\partial z}+r\frac{\partial M}{\partial p}+s\frac{\partial M}{\partial q}, \qquad \vec{V}=\frac{\partial M}{\partial y}+q\frac{\partial M}{\partial z}+s\frac{\partial M}{\partial p}+t\frac{\partial M}{\partial q},$$

soient les côtés d'un parallélogramme d'aire non nulle. Grâce à cette condition, se réalise une correspondance ponctuelle biunivoque, dans une petite région, entre s_2 et S_1. *C'est en cela que consiste ici l'énoncé* E_0.

2. Soit maintenant une famille de surfaces $z=\psi(x, y)$ à paratingent plan en chaque point et telle qu'on en puisse trouver certaines ayant avec s_2 un voisinage du premier ordre arbitrairement étroit (sans souci de ce qui se produit au second ordre). Parmi les éléments de contact d'ordre 1 appartenant ou non à s_2, mais qui avoisinent l'élément $(\overline{m}; \overline{\varpi})$ de s_2, il s'en trouve toujours, formant dans l'espace (x, y, z, p, q) un voisinage ouvert assez restreint de cet élément, pour que les points images se trouvent dans une sphère de centre $\overline{M}$ et de rayon arbitrairement petit. La continuité uniforme de $\vec{\tau}$ permet alors de faire en sorte que les images des surfaces $z=\psi$, suffisamment voisines de s_2 soient dans une couche balayée par une sphère de rayon ε arbitrairement petit dont le centre décrit s_2, ce qui implique pour les images de ces surfaces $z=\psi$ très proches de s_2 une propriété d'aplatissement au sens : inclusion dans une couche très mince.

3. Toutefois, celles des surfaces $z=\psi$ donnant lieu à ce résultat ne sont pas arbitraires dans la classe des s_1. Mais on peut revenir aux conditions réalisées ci-dessus : à cette fin, on choisit à volonté une s_1 bien déterminée, donnée par $z=\psi^*(x, y)$. Soit $\sigma(\rho)$ la portion de cette s_1 telle que, la droite $x-x_0=y-y_0=0$ étant fixe, on ait

$$(x-x_0)^2+(y-y_0)^2\leqq\rho^2.$$

Soit enfin $\zeta(\rho)$ une homothétique de $\sigma(\rho)$ dans le rapport ρ^{-1}. Alors $\zeta(\rho)$, quand ρ, tend vers zéro, va tendre, avec voisinage uniforme d'ordre 1, vers un disque plan; ce dernier prend ici le rôle de la s_2 utilisée dans ce qui précède. Cette manière d'aborder la question fait intervenir une famille de TC, transmuées de $\vec{\tau}$ par l'homothétie précédente : mais la continuité uniforme invoquée au n° 2 pour une $\vec{\tau}$ particulière peut être légitimée pour cette famille, sur un segment $\rho_0\geqq\rho\geqq 0$ ce qui permet de conclure à l'aplatissement indéfini de l'image de $\sigma(\rho)$ c'est-à-dire d'une rondelle infiniment petite d'une s_1 quelconque. Toutefois, ce raisonnement ne réussit que sous la réserve d'éviter,

dans le choix de $\vec{\tau}$, l'annulation de l'aire du parallélogramme construit sur

$$\vec{U}_0 = \frac{\partial M}{\partial x} + p\frac{\partial M}{\partial z}, \qquad \vec{V}_0 = \frac{\partial M}{\partial y} + q\frac{\partial M}{\partial z}.$$

C'est l'*hypothèse essentielle* sans laquelle devient caduc le genre de comportement qui s'est introduit au n° 2, en recherchant un caractère de stabilité de E_0. Ce dont témoigne le cas où, gagnant en régularité, on supplante s_1 par un morceau de développable se prêtant aux dérivations jusqu'à un ordre k arbitraire, avec continuité, et où l'on applique à cette surface une TC faisant passer d'un plan à un point, ce qui, d'une part, provoque l'annulation identique de $\vec{U}_0$, $\vec{V}_0$ et d'autre part, donne une image réduite à une courbe et compromet ainsi la biunivocité faisant l'objet de E_0.

La route suivie ci-dessus rend naturelle l'extension des notions *tangente*, *plan tangent*, liée à l'idée d'*aplatissement* [4].

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie une brochure émanant de l'École polytechnique fédérale de Zurich et intitulée : *Prof. Dr. Paul Niggli*, 1888-1953. *Ansprachen zu seinem Gedenken gehalten am* 24. *Januar* 1953 *an der Eidgenössischen Technischen Hochschule*, von Dr Paul Karrer und Dr. Ernst Brandenberger.

M. **Louis Roy** adresse en hommage à l'Académie un Mémoire intitulé : *Expansion de l'Univers et champ cosmologique*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Théodore Monod** est adjoint à M. **Roger Heim**, précédemment désigné, pour représenter l'Académie au **VIIIe Congrès scientifique du Pacifique**, qui aura lieu à Manille (Iles Philippines), du 16 au 28 novembre 1953.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Astrographic Catalogue* 1900.0. *Sydney Section. Dec.* — 51° *to* — 65°. From photographs taken at the Sydney Observatory, New South Wales, Australia. Vol. XXX.

2° René Audubert. *Electrolyse*.

---

(4) G. Choquet, *Mathematica* (Cluj), 20, 1944, p. 36-47.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Quelques applications des ensembles partiellement ordonnés*. Note (*) de M. **Viktor Sedmak**, transmise par M. Maurice Fréchet.

L'auteur donne la solution d'un problème de M. G. Kurepa en déterminant que le supremum des « dimensions » ordinales des polyèdres est infini.

M. G. Kurepa a posé le problème suivant (1) :

Soit P un polyèdre; désignons par [P] l'ensemble ordonné par $\subseteq$ et qui se compose de l'ensemble vide, ensuite des sommets, des arêtes, des faces de P, et de P lui-même. Déterminer le supremum de dimensions $d_0[P]$, des ensembles ordonnés [P] au sens de Miller-Dushnik (2) où P passe par tous les polyèdres possibles.

Théorème 1. — *Pour chaque polyèdre* P *on a* : $d_0[P] \geq 4$.

Dans le cas contraire (c'est-à-dire si $d_0[P] < 4$), on pourrait dans la première permutation envisager le dernier sommet de P; notons-le par A. Dans la deuxième permutation, on peut envisager le dernier des sommets voisins du sommet A; notons-le par B. Enfin, dans la troisième permutation, on peut envisager le dernier sommet, notons-le par C, des deux sommets C et D qui sont voisins du sommet A, tandis que chacun se trouve sur une des deux faces voisines, sur lesquelles se trouvent les sommets A et B. Dans ce cas, la face sur laquelle se trouvent les sommets A, B, C, apparaîtrait dans toutes les permutations après le sommet D, bien qu'il ne soit pas contenu dans cette face. (Remarquons que la face sur laquelle se trouvent les sommets A, B, C, est dans chaque permutation après ces sommets, et que le sommet D est dans la première respectivement deuxième ou troisième permutation avant le sommet A resp. B ou C.)

Théorème 2. — *Pour chaque polyèdre régulier, pour chaque pyramide, le prisme et leurs corps duals de l'espace tridimensionnel, on a* : $d_0[P] = 4$.

Cela signifie, en particulier, que, quel que soit le prisme P, il existe quatre permutations ($\equiv$ ordinations complètes de [P]) telles que pour chaque paire X, $Y \in [P]$ la relation $X \subset Y$ signifie que dans chacune de ces quatre permutations on ait $X < Y$ et que 4 soit le nombre minimum de permutations pareilles.

Enfin on peut démontrer le

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) G. Kurepa, *Teorija skupova*, Zagreb, 1951, p. 205 et 441, probl. 4.

(2) *Partially ordered sets* (*Amer. J. Math.*, 63, 1941, p. 600-610). La dimension ordinale d'un ensemble ordonné $(E; \leqq)$ symboliquement d_0E est la borne inférieure des cardinaux des familles F composées d'extensions totales $\leqq_\rho$ de l'ordre partiel de $(E; \leqq)$ et jouissant de la propriété que quels que soient a, $b \in E$ la relation $a \leqq b$ équivaut à ce que $a \leqq_\rho b$ pour chaque extension totale $\leqq_\rho \in F$.

THÉORÈME 3. — *Pour les polyèdres* $\{P\}$, *on a* :

$$\sup_{P} d_0[P] = \aleph_0;$$

cela se produit même pour des polyèdres $\{P'\}$ qui ont la propriété d'avoir des points intérieurs dans chaque voisinage de chaque point du polyèdre, et que deux points intérieurs quelconques appartiennent à un ensemble connexe de points intérieurs.

A l'aide d'un théorème de Dushnik-Miller (*loc. cit.*, p. 605) l'auteur prouve ce théorème de manière qu'il démontre qu'on peut placer dans l'espace tridimensionnel un nombre quelconque de points et leurs droites de jonction de façon que d'une part tous ces éléments soient deux à deux disjoints excepté naturellement la droite de jonction et les deux points qu'elle réunit, et que d'autre part ces points et droites soient les sommets et les arêtes d'un polyèdre, respectivement.

L'auteur pose aussi tout spécialement le problème de déterminer $d_0[P_c]$ pour les polyèdres convexes P_c. On pourrait aussi étudier la dépendance entre $d_0[P]$ et les propriétés topologiques de P; remarquons que $d_0[P]$ ne dépend pas uniquement du nombre des sommets; c'est que pour chaque entier $n \in N$ il existe d'une part un polyèdre P_n, avec $d_0[P_n] \geqq n$, et d'autre part un autre polyèdre P'_n par exemple une pyramide avec $d_0[P'_n] = 4$, et que P_n, P'_n possèdent un même nombre de sommets. La signification de la solution du problème qu'a posé M. G. Kurepa, consiste en ceci que par là est donnée une nouvelle possibilité de classification des polyèdres en mettant dans une même classe les polyèdres P avec $d_0[P] = n$. L'étude détaillée des problèmes précédents et des problèmes analogues dans les espaces cartésiens quelconques sera publiée dans un autre périodique.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Le problème des vibrations pour un opérateur aux dérivées partielles self-adjoint et du type elliptique, à coefficients variables.* Note de M. **Félix Browder**, présentée par M. Jean Leray.

La distribution asymptotique des valeurs caractéristiques et des fonctions caractéristiques est établie pour l'opérateur général aux dérivées partielles K self-adjoint et du type elliptique, d'ordre $2m$ ($m \geqq 1$) à coefficients variables, sur un domaine borné et sous les conditions aux limites de Dirichlet. On suppose que l'ordre de l'équation dépasse le nombre de variables indépendantes.

Soit D un domaine borné dans l'espace réel à n dimensions, $C_c^\infty(D)$ la famille des fonctions complexes indéfiniment dérivables à supports compacts sur D, et $m > 0$ un entier. L'espace de Hilbert $H_m(D)$ complétion de $C_c^\infty(D)$ relativement à la norme $\|u\|_m = \left\{ \int_D \sum_{\substack{i_1 \ldots i_j \\ j \leqq m}} |u_{i_1 \ldots i_j}|(x)^2 \, dx \right\}^{\frac{1}{2}}$; $(u_{i_1 \ldots i_j} = \partial^j u / \partial x_{i_1} \ldots \partial x_{i_j})$

est l'ensemble de fonctions sur D s'annulant, dans le sens variationnel, avec toutes leurs dérivées d'ordre $< m$ sur la frontière de D.

Soit K un opérateur linéaire elliptique d'ordre $2m$ sur D,

$$(\mathrm{K}u)(x) = \sum_{\substack{i_1 \ldots i_j \\ j \leq 2m}} a_{i_1 \ldots i_j}(x)\, u_{i_1 \ldots i_j}(x),$$

la forme $a(x, \xi) = \sum_{i_1 \ldots i_{2m}} a_{i_1 \ldots i_{2m}}(x)\xi_{i_1} \ldots \xi_{i_{2m}}$ étant uniformément définie positive pour $x \in \mathrm{D}$. K est dit « convenablement dérivable » si $a_{i_1 \ldots i_j} \in \mathrm{C}^{2m+j+2}(\mathrm{D})$. Une fonction caractéristique de K sur D à valeur caractéristique λ est une fonction $\varphi \in \mathrm{C}^{2m}(\mathrm{D}) \cap \mathrm{H}_m(\mathrm{D})$ pour laquelle $\mathrm{K}\varphi = \lambda\varphi$. En vertu de nos résultats précédents (1) sur le problème de Dirichlet, si K est self-adjoint il existe dans $\mathrm{L}^2(\mathrm{D})$ une suite complète orthonormale $\{\varphi_i\}$ de fonctions caractéristiques de $(-1)^m \mathrm{K}$, ordonnées par valeurs non décroissantes de leurs valeurs caractéristiques réelles $\{\lambda_i\}$.

Théorème. — *Soit* K *un opérateur aux dérivées partielles, self-adjoint, linéaire, elliptique, convenablement dérivable, et d'ordre* $2m$ *sur* D. *Supposons* $2m > n$ (2). *Soit* $\rho(x) = \int_{a(x, \xi) < 1} d\xi$, *et soit* δ_{xy} *la fonction « delta » de Kronecker. On a alors* (3) *quand* $t \to +\infty$

(a) $$\mathrm{N}(t) = \sum_{\lambda_i \leq t} 1 = t^{\frac{n}{2m}} \left\{ (2\pi)^{-n} \int_{\mathrm{D}} \rho(z)\, dz + o(1) \right\};$$

(b) $$\sum_{\lambda_i \leq t} \bar{\varphi}_i(x)\, \varphi_i(y) = t^{\frac{n}{2m}} \{ \delta_{xy} (2\pi)^{-n} \rho(x) + o(1) \} \qquad (x, y \in \mathrm{D})$$

Preuve (4) : Pour $x_0 \in \mathrm{D}$ soit $(\mathrm{K}^0 u)(x) = \sum_{i_1 \ldots i_{2m}} a_{i_1 \ldots i_{2m}}(x_0)\, u_{i_1 \ldots i_{2m}}(x)$. Pour $t \geq 0$ et pour f et $h \in \mathrm{C}_c^\infty(\mathrm{D})$, soit $(f, h)_{\mathrm{K}_t^0} = \int_{\mathrm{D}} \{(-1)^m \mathrm{K}^0 f + tf\} \bar{h}\, dx$. La norme suivant K_t^0 peut être étendue par continuité à $\mathrm{H}_m(\mathrm{D})$. Si $a_1(\eta) = a(x_0, \eta) + 1$,

(1) Browder, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **38**, 1952, p. 230-235, 741-747; **39**, 1953, p. 179-184. Des résultats analogues ont été obtenus indépendamment par Vishik, *Doklad. Akad. Nauk S. S. S. R.* (N. S.), **74**, 1950, p. 881-884 et Gårding, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1554.

(2) Par une modification de notre méthode, nous avons établi des résultats semblables pour $2m < n$ et également pour des systèmes fortement elliptiques.

(3) Le théorème comprend les résultats de Gårding, *Comm. Sem. Math. Lund*, 1952, p. 109-118 pour le cas des coefficients constants avec $2m > n$, ainsi que des résultats de Courant et Pleijel sur les plaques vibrantes.

(4) Nous utilisons la méthode de Carleman. Les transformées de Fourier ont été employées en premier lieu par Gårding (*loc. cit.*) pour l'estimation des fonctions de Green dans le problème des vibrations à coefficients constants.

soit H_∞ l'espace de Hilbert de tous les $\zeta \in L^2(E^n)$ pour lesquels

$$\int_{E^n} |\zeta(\eta)|^2 a_1(\eta)\, d\eta < \infty,$$

le produit scalaire $(\zeta, \varkappa)$ étant $\int_{E^n} \zeta(\eta)\varkappa(\eta) a_1(\eta)\, d\eta$.

Il existe des nombres $t_0 \geqq 0$, $c_1 > 0$ indépendants de x_0, tels que pour $t \geqq t_0$, il existe une fonction de Green $g_t(x_0, y)$ pour $\{(-1)^m K + t\}$ sur D pour laquelle $g_t(x_0, -) \in H_m(D)$;

$$\| g_t(x_0, -)\|^2_{K_t^*} \leqq c_1^2\, t^{\left(\frac{n}{2m}-1\right)}; \qquad g_t(x_0, y) = \sum_i \frac{\overline{\varphi}_i(x_0)\, \varphi_i(y)}{\lambda_i + t} \qquad (y \in D)$$

$$\text{(1)} \qquad \bar{f}(x_0) = \int_D g_t(x_0, y)\{(-1)^m K + t\} \bar{f}(y)\, dy \qquad [f \in C_c^\infty(D)].$$

Si f et $g_t(x_0, -)$ sont posées égales à zéro en dehors de D, et si ζ et $\psi_t(x_0, -)$ sont leurs transformées de Fourier, (1) devient

$$\text{(2)} \qquad \int_{E^n} e^{i(x,\xi)} \bar{\zeta}(\xi)\, d\xi - \int_{E^n} \psi_t(x_0, \xi)\{a(x_0, \xi) + t\} \bar{\zeta}(\xi)\, d\xi$$
$$= (-1)^m \int_D g_t(x_0, y)(K - K^0)_y \bar{f}(y)\, dy = \gamma(f).$$

Si le support $S(f)$ de f est dans la sphère de centre x_0 et de rayon ε,

$$|\gamma(f)| \leqq \omega(\varepsilon) \| g_t(x_0, -)\|_m \|f\|_m,$$

où $\omega(\varepsilon) \to 0$ si $\varepsilon \to 0$. Si $h \in C_c^\infty(E^n)$, soit $\mu = \operatorname{diam} S(h)$, et θ la transformée de Fourier de h. Posant $\xi = s\eta$ dans (2) avec $s = t^{1/2m}$, $f(y) = h(sy - sx_0)$, $\rho_s(\eta) = s^{2m}\psi_t(x_0, s\eta) e^{-i(x_0, s\eta)}$, $\rho(\eta) = a_1(\eta)^{-1}$, et remarquant que quand s est grand, f est dans $C_c^\infty(D)$, nous obtenons

$$|(\rho, \theta)_\infty - ({}_s\rho, \theta)_\infty| \leqq c_1\, \omega(\mu s^{-1}) \| h \|_m \to 0$$

quand $t \to +\infty$.

Comme les transformées de Fourier de $C_c^\infty(E^n)$ sont denses dans H et que $\|\rho_s\|_\infty$ est uniformément bornée en s, $(\rho_s, \rho) \to (\rho, \rho)$ quand $t \to \infty$. Il s'ensuit que $t^{1-n/2m} g_t(x_0, y)$ tend vers $\delta_{x_0 y}(2\pi)^{-n} \int_D d\eta / a_1(\eta)$ lorsque $t \to +\infty$. Appliquant alors un théorème tauberien de Hardy et Littlewood on obtient l'égalité (b) de notre énoncé; et (a) est obtenue d'une manière analogue par intégration sur D.

CINÉMATIQUE. — *Résolution grapho-mécanique des relations* $\varphi_{(x)} = f_{(x)} \cdot f'_{(x)}$, $\psi_{(x)} = f_{(x)}/f'_{(x)}$. Note (*) de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

Étant donnée une courbe, l'Auteur montre comment obtenir, immédiatement, la décomposition, ou la recomposition de cette courbe sous forme du produit, ou du quotient d'une primitive par sa dérivée; ainsi que le tracé réciproque de ces dernières (résultats utilisables dans l'intégration mécanique d'équations différentielles).

Combinant notre méthode géométrique d'intégration par « plans mobiles et cercles pivotants » ([1]), et l'action opportune d'un couple d'emboîtement hélicoïdal ([2]), nous allons, d'abord, considérer, dans le plan de figure Oxy, les deux plans mobiles P_1 et P_2 dont le centre commun de pivotement $\Omega_{1,2}$ balaie Ox. Les abcisses variables x de $\Omega_{1,2}$ et les ordonnées variables y de Ω_0 étant constamment celles du point courant qui balaie la courbe G ($y = f_{(x)}$), nous ferons que les rotations élémentaires $d\alpha$ de P_1 soient toujours proportionnelles à dx (roulement pur, sur Δ_1 fixe, du cercle T_1 lié à P_1), tandis que les rotations élémentaires $d\beta$ de P_2 le seront à dy (cercle T_0, de centre Ω_0, roulant sur Δ_0).

Nous aurons donc

$$dx = r\, d\alpha \tag{1}$$

et

$$dy = r\, d\beta = df_{(x)}. \tag{2}$$

Soient, de centres respectifs A_1 et A_2, même rayon R, et pivotements élémentaires correspondants dn_1 et dn_2, les deux cercles pivotants C_1 et C_2 normaux à Oxy. Leur axe commun d'alignement $A_1 A_2$ demeurant, constamment, parallèle à Oy, et à la distance R du plan de figure, chacun de ces deux cercles sera, *suivant les besoins*, lié rotativement à P_1 ou à P_2 par entraînement tangentiel périphérique (contact ponctuel, sans glissement dans le propre plan des cercles).

Soit, enfin, d'axe $A_1 A_2$, et sans déplacements axiaux, le cylindre pivotant H lié, d'une part, à C_2 par couple glissant (donc, ayant aussi les rotations dn_2); et, d'autre part, à C_1, soit, *selon le cas*, par couple hélicoïdal (vis et écrou), ou par couple glissant.

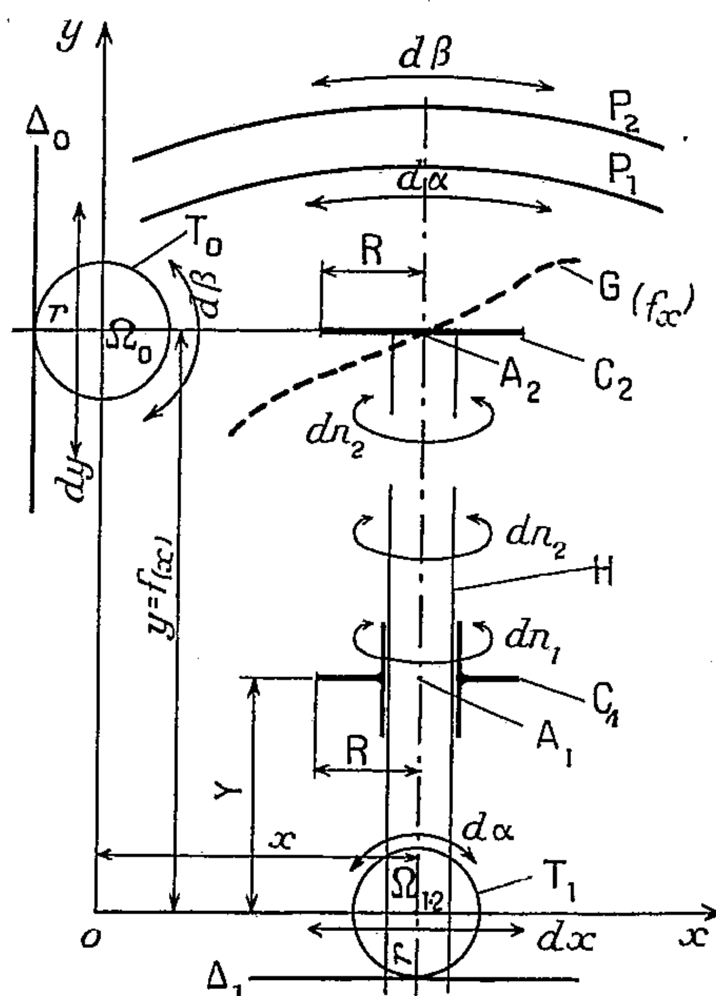
Étant donnée la courbe G représentant $y = f_{(x)}$ et supposant H et C_1 liés par couple hélicoïdal, nous voulons, successivement :

(*) Séance du 27 mai 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1947.

([2]) Et dont pareillement, nous fîmes jadis, l'emploi. Voir : *Revue générale de l'Électricité* (glissement des moteurs asynchrones); *Comptes rendus*, **196**, 1933, p. 1865; *Génie Civil*, **104**, n° 5, 1934, p. 103.

1° Obtenir $\varphi_{(x)} = f_{(x)} f'_{(x)}$. Alors, *lions rotativement* (comme indiqué ci-dessus) C_1 et P_1 ; et *lions rotativement*, de la même manière, C_2 et P_2. Puis faisons décrire à la projection de A_2 sur Oxy la courbe G.



Dès lors $f_{(x)}\,d\beta = R\,dn_2$. Et, pour une ordonnée arbitraire Y de C_1 : $Y\,d\alpha = R\,dn_1$. Or, la conjonction par couple hélicoïdal fait (si le temps relatif de réponse est très court) qu'aussitôt, et automatiquement, Y prend des valeurs successives telle que, sans cesse, $dn_1 = dn_2$. D'où $f_{(x)}\,d\beta = Y\,d\alpha$. Et, d'après (1) et (2) : $f_{(x)}\,df_{(x)} = Y\,dx$. D'où $Y = f_{(x)} f'_{(x)} = \varphi_{(x)}$.

La projection de A_1 sur Oxy décrit donc $\varphi_{(x)}$ lorsque la projection de A_2 décrit $f_{(x)}$.

2° Obtenir $\psi_{(x)} = f_{(x)}/f'_{(x)}$. Alors, *lions rotativement* C_2 et P_1, d'une part ; et C_1 et P_2 d'autre part. Et décrivons, encore, par projection de A_2, la courbe G. Nous aurons $f_{(x)}\,d\alpha = R\,dn_2$. Et $Y\,d\beta = R\,dn_1$. Et, comme précédemment, l'ordonnée Y de C_1 s'établira, aussitôt, pour que, sans cesse, $dn_1 = dn_2$. D'où $f_{(x)}\,d\alpha = Y\,d\beta$. Et, d'après (1) et (2) : $f_{(x)}\,dx = Y\,df_{(x)}$. D'où $Y = f_{(x)}/f'_{(x)} = \psi_{(x)}$. La projection de A_1 sur Oxy décrit donc $\psi_{(x)}$ lorsque celle de A_2 décrit $f_{(x)}$.

3° Obtenir $f'_{(x)} = df_{(x)}/dx$. Alors, simplifions *en éliminant* le plan P_2 et le cercle C_2. Et donnons, directement, au cylindre H les rotations $d\beta$; tandis qu'à nouveau la projection de A_2 décrira la courbe G. Le cercle C_1 et le plan P_1 étant *liés rotativement*, nous aurons : $Y\,d\alpha = R\,dn_1$. Mais, automatiquement, les valeurs successives de Y s'établissant pour que, constamment, $dn_1 = d\beta$, il s'ensuit : $Y\,d\alpha/R = df_{(x)}/r = Y\,dx/Rr$. C'est-à-dire : $Y = R f'_{(x)}$. R étant choisi pour unité de longueur, nous voyons que A_1 projeté décrit $f'_{(x)}$ lorsque A_2 projeté décrit $f_{(x)}$.

Tracés réciproques. — Il est évident que, réciproquement, et dans les conditions correspondantes, la description de l'une des courbes $\varphi_{(x)}$, $\psi_{(x)}$ ou $f'_{(x)}$ par la projection de A_1 entraîne, synchroniquement, le tracé de $f_{(x)}$, (courbe G); mais sous réserve, cette fois, de lier H et C_1 par un couple glissant (et non plus hélicoïdal), puisque les pivotements de C_1 et C_2 doivent être, impérativement et *a priori*, identiques par construction.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles.* Note (*) de M. **René Gibert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

A la suite d'Onsager ([1]), les auteurs qui ont appliqué la thermodynamique à l'étude des phénomènes irréversibles ont admis plus ou moins implicitement que les équations fondamentales, obtenues par des raisonnements de mécanique statistique, étaient étrangères à la thermodynamique classique.

Contrairement à cette opinion, on peut montrer que ces relations sont des conséquences directes de l'équation de Clausius.

Considérons un système i où se produisent des transformations irréversibles. Ce système est en relation avec un ou plusieurs systèmes e, dont toutes les transformations sont réversibles. Dans tout ce qui suit, nous ne ferons intervenir qu'un seul système e, mais les raisonnements se généraliseraient immédiatement à un nombre quelconque de tels systèmes.

Soit T_e la température du système e et dQ_e la quantité de chaleur qu'il cède réversiblement au système i. D'après Clausius, on peut écrire l'accroissement dS_i de l'entropie du système i :

$$dS_i = \frac{dQ_e}{T_e} + dS'$$

où $dS' \geqq 0$ est l'entropie créée dans le système i par les transformations irréversibles.

Puisque dQ_e est la quantité de chaleur cédée réversiblement par le système e, dQ_e/T_e représente la diminution $-dS_e$ de l'entropie de ce système :

$$\frac{dQ_e}{T_e} = -dS_e$$

l'équation de Clausius s'écrit donc

$$dS' = dS_e + dS_i.$$

Cette relation signifie que l'entropie créée dans le système i se partage entre i et e. En outre, puisque, comme on le sait, dS_e et dS_i sont des différentielles totales exactes, il en est de même de dS'.

(*) Séance du 27 mai 1953.

([1]) *Phys. rev.*, 37, 1931, p. 405; 38, 1931, p. 2265.

Considérons maintenant le cas où le système i est en régime permanent. Les valeurs des diverses variables qui définissent l'état du système sont alors constantes dans le temps en chacun de ses points. Il en est de même de son entropie, et

$$dS_i = 0.$$

Dans le cas du régime permanent, l'entropie produite se ramène donc simplement à

$$dS' = dS_e.$$

Donc, l'entropie crée dans un système en régime permanent s'exprime en fonction des seules variables d'état des systèmes réversibles avec lesquels il est en relation.

Désignons par dx_1, dx_2, ..., dx_p, ..., les variables d'état de position (ou d'extension) du système réversible e. L'entropie créée dans le système i peut donc s'écrire, compte tenu des équations de conservation, sous la forme :

$$dS' = dS_e = \sum_p X_p \, dx_p$$

où les X_p sont des fonctions des variables de tension du système e. Retranchant la différentielle totale exacte $d\left(\sum_p X_p x_p\right)$ des deux membres, on obtient :

$$dS' - d\left(\sum_p X_p dx_p\right) = -\sum_p x_p \, dX_p$$

qui est encore une différentielle totale exacte. Donc

$$\frac{\partial x_p}{\partial X_q} = \frac{\partial x_q}{\partial X_p}.$$

En dérivant les deux membres de cette relation par rapport au temps

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x_p}{\partial X_q}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x_q}{\partial X_p}\right).$$

Mais, en régime permanent, les X_p sont indépendants du temps. On peut donc commuter les opérateurs de dérivation, ce qui donne

$$\frac{\partial}{\partial x_q}\left(\frac{dx_p}{dt}\right) = \frac{\partial}{\partial X_p}\left(\frac{dx_q}{dt}\right).$$

On pose généralement

$$\frac{dx_p}{dt} = J_p,$$

on peut alors écrire

$$\frac{\partial J_q}{\partial X_p} = \frac{\partial J_p}{\partial X_q}.$$

On obtient ainsi les équations fondamentales d'Onsager sous une forme générale. Pour retrouver les équations particulières d'Onsager, il faut admettre que les J_p sont des fonctions linéaires des X_q :

$$J_p = \sum_q L_{pq} X_q$$

et les équations aux dérivées partielles prennent alors la forme simple connue :

$$L_{pq} = L_{qp}.$$

Les considérations purement thermodynamiques que nous venons d'exposer permettent donc d'obtenir les équations d'Onsager sous une forme généralisée.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectre de Raman de l'eau de cristallisation de* $HgCl_4K_2$, H_2O. Note de Mlle **Annette Weil**, présentée par M. Jean Cabannes.

Le chlorure de mercure et de potassium monohydraté cristallise dans le système orthorhombique. Il appartient au groupe spatial D_{2h}^9(*Pbam*) (1). La maille élémentaire contient quatre molécules de $HgCl_4K_2$, H_2O.

Nous n'étudierons ici que les vibrations internes de la molécule d'eau. Par couplage entre les molécules de la maille, les vibrations symétriques ν_1 et ν_2 donnent naissaance à une raie de type A_{1g} et une raie de type B_{1g} actives en diffusion; la vibration antisymétrique ν_3 à une raie de type B_{2g} et une raie de type B_{3g} actives en diffusion.

Le spectre de Raman d'un monocristal taillé en parallélépipède rectangle dont les arêtes, OX, OY, OZ, sont parallèles à celles de la maille, *a*, *b*, *c*, a été étudié en lumière incidente naturelle puis polarisée.

Le tableau suivant donne la fréquence moyenne $\Delta\nu$ en cm^{-1}, la largeur et le type des bandes observées dérivées de ν_1 et ν_3.

$\Delta\nu$ (cm^{-1})	3432	3411	3475
Largeur (cm^{-1})	35	70	75
Type	$A_{1g}(\nu_1)$	$B_{1g}(\nu_1)$	$B_{3g}(\nu_3)$

La bande de type B_{2g} n'étant pas visible dans le spectre, son intensité doit être très faible.

La bande de déformation ν_2 de l'eau apparaît très faiblement sur certaines plaques : elle est formée par deux raies de fréquences voisines de 1 608 cm^{-1} de type A_{1g} et B_{1g}.

On peut supposer que les molécules d'eau sont situées dans le plan vertical

(1) C. H. Mac Gillavry, J. H. de Wilde et J. M. Bijvoet, *Z. Krist.*, **100**, 1938, p. 212.

perpendiculaire au plan (001) et qui fait avec le plan (010) un angle de $\pm 19°$ suivant que l'on considère l'un ou l'autre des deux groupes de molécules d'eau de la maille.

Les deux liaisons OH de cette molécule seraient dirigées vers les deux atomes de chlore les plus proches; ce sont les atomes nommés [1] Cl_{II}, comme on le voit d'après les distances suivantes calculées à partir des coordonnées : $O—Cl_I = 3,39$ Å et $O—Cl_{II} = 3,26$ Å. L'angle $\widehat{HOH}$ de la molécule d'eau est ainsi de 94°.

Cette hypothèse s'accorde avec les résultats obtenus par des expériences de résonance nucléaire [2]. Voyons ce que l'effet Raman permet d'en déduire. Admettons que la molécule d'eau garde les éléments de symétrie qu'elle possède à l'état de vapeur.

Soient Ou, la bissectrice intérieure de $\widehat{HOH}$, Ov, la bissectrice extérieure de $\widehat{HOH}$, Ow, l'axe normal aux deux axes précédents.

Le tenseur des vibrations fondamentales ν_1 et ν_2 de la molécule d'eau s'exprime en fonction des coefficients ε_{uu}, ε_{vv}, ε_{ww}; celui des vibrations ν_3 en fonction de ε_{uv} seul. Si nous rapportons ces tenseurs aux axes du cristal OXYZ définis précédemment, nous obtenons les coefficients du tenseur calculé. En regard de ces valeurs, nous donnons les coefficients expérimentaux, déterminés par la mesure photométrique des bandes observées et rapportés aux axes OXYZ.

Vibrations ν_1.	Théorie.	Expérience.
Bande A_{1g}	$\varepsilon_{XX} = 0,892\,\varepsilon_{uu} + 0,107\,\varepsilon_{ww}$	$\lvert\varepsilon_{XX}\rvert = 0,4_5$
	$\varepsilon_{YY} = 0,107\,\varepsilon_{uu} + 0,892\,\varepsilon_{ww}$	$\lvert\varepsilon_{YY}\rvert = 0,1_2$
	$\varepsilon_{ZZ} = \varepsilon_{vv}$	$\lvert\varepsilon_{ZZ}\rvert = 0,4_4$
» B_{1g}	$\varepsilon_{XY} = 0,310(\varepsilon_{ww} - \varepsilon_{uu})$	$\lvert\varepsilon_{XY}\rvert = 0,1_4$
Vibrations ν_3.	**Théorie.**	**Expérience.**
Bande B_{2g}	$\varepsilon_{YZ} = 0,327\,\varepsilon_{uv}$	$\lvert\varepsilon_{YZ}\rvert = 0$
» B_{3g}	$\varepsilon_{ZX} = -0,945\,\varepsilon_{uv}$	$\lvert\varepsilon_{ZX}\rvert = 0,2_6$

En identifiant les résultats théoriques et expérimentaux, on trouve les coefficients suivants :

$$|\varepsilon_{uu}| = 0,50, \quad |\varepsilon_{vv}| = 0,45, \quad |\varepsilon_{ww}| = 0,07, \quad |\varepsilon_{uv}| = 0,28,$$

pour ε_{uu} et ε_{ww} de même signe;

$$|\varepsilon_{uu}| = 0,52, \quad |\varepsilon_{vv}| = 0,45, \quad |\varepsilon_{ww}| = 0,20, \quad |\varepsilon_{uv}| = 0,28,$$

pour ε_{uu} et ε_{ww} de signe contraire;

ε_{uu} serait du même ordre que ε_{vv} et nettement supérieur à ε_{ww}.

---

[2] J. ITOH, R. KUSAKA, Y. YAMAGATA, R. KIRIYAMA et H. IBAMOTO, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1503-1504.

Considérant la molécule d'eau comme formée de deux oscillateurs OH couplés entre eux et partant des valeurs des coefficients a et b du tenseur de polarisabilité dérivé correspondant données par Chapelle et Galy (3), on peut calculer celles de ε_{uu}, ε_{vv} et ε_{wvw} pour $\widehat{HOH} = 94°$. On trouve :

$$\varepsilon_{uu} = 0,55, \quad \varepsilon_{vv} = 0,50, \quad \varepsilon_{wvw} = 0,19, \quad \varepsilon_{uv} = 0,33.$$

L'accord est meilleur avec la première série de solutions.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination semi-directe des coefficients de fluorescence pour le niveau* K *de certains atomes par les mesures de largeurs de raies* X. Note de M. **Williams Laskar**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un atome excité sur un certain niveau met un certain temps pour revenir à son état stable et la largeur du niveau étudié en résulte; en particulier, dans le cas d'une raie K_{α_1} la transition étant $L_{III} \rightarrow K$, la largeur du niveau L_{III} est de l'ordre du 1/10e de la largeur du niveau K, ce qui s'explique par les calculs de H. Margenau (1), calculs en accord avec les mesures de Richtmyar, Barnes et Ramberg (2). Il en résulte que la largeur de la raie K_{α_1}, donne avec une approximation suffisante, la largeur totale du niveau K.

Weisskopf et Wigner (3) ont établi la relation entre cette largeur et les probabilités par unité de temps de transitions radiatives Γ_r et non radiatives (effet Auger) Γ_A; la probabilité par unité de temps de retour à l'état stable étant Γ, on aura

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_A.$$

Burhop (4) a montré que pour le niveau K, Γ_A ne dépend pas de Z, si l'on admet la proportionnalité de l'impulsion de l'électron éjecté, avec Z. Le calcul fait suivant sa méthode donne alors

$$\Gamma_A = \sum_n \sum_m b^p_{nm} = 2.4 \cdot 10^{15} \text{ transitions Auger.}$$

D'où il résulte que la largeur du niveau K comprend une bande de grandeur indépendante de Z et attribuable aux transitions Auger :

$$\Delta E_A = 1,7\ eV.$$

---

(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1653.

(1) *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 89.

(2) *Phys. Rev*,, 46, 1934, p. 245.

(3) *Z. Physik*, 63, 1930, p. 54.

(4) *The Auger effect*, Cambridge University Press, 1952; *Proc. Roy. Soc.*, A., 148, 1935, p. 272; E. H. S. Burhop and Massey, *Proc. Roy. Soc.*, A., 153, 1936, p. 661.

On a pour la définition du coefficient de fluorescence du niveau K

$$\varpi_k = \frac{\sum_n a_n^k}{\sum_n a_n^k + \sum_n \sum_m b_{nm}^k} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_A} = \frac{\Gamma - \Gamma_A}{\Gamma}.$$

En tenant compte de la proportionnalité des largeurs et des probabilités de transitions, on aura

$$\varpi_k = \frac{\Delta E_r}{\Delta E_r + \Delta E_A} = \frac{\Delta E - \Delta E_A}{\Delta E} = \frac{\Delta E - 1,7}{\Delta E}.$$

En résumé, la largeur de la raie K_{α_1}, d'un corps donné permet de calculer le coefficient de fluorescence pour le niveau K de ce corps.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des ϖ_k calculées à partir des largeurs de raies K_{α_1}, mesurées par Gokhale ([5]) pour les éléments de 37 à 50.

Z.	ΔE ([5]) (eV).	$\varpi_K = \frac{\Delta E - 1,7}{\Delta E}$.	Théorique (Burhop).
37	4,39	–	–
38	4,83	0,65	0,62
39	5,10	–	–
40	5,49	0,69	0,67
41	5,97	–	–
42	6,42	0,73	0,71
44	7,15	–	–
45	7,86	0,78	0,76
46	8,44	0,80	0,78
47	9,09	0,81	0,79
48	9,98	0,828	0,81
49	10,42	–	–
50	11,15	0,83	0,83

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude expérimentale des cavités submicroscopiques au sein des métaux écrouis.* Note de MM. **Jean Blin** et **André Guinier**, présentée par M. Pierre Chevenard.

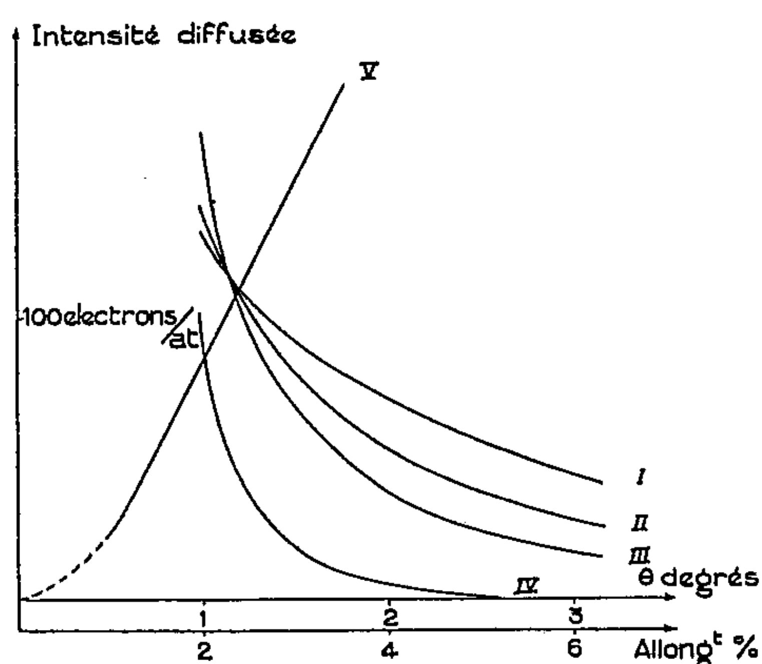
Nous avons montré que la diffusion centrale des rayons X par les métaux permettait de mettre en évidence des cavités submicroscopiques engendrées par l'écrouissage ([1]). Cette étude a été poursuivie avec un appareil dont la sensibilité a été accrue par l'élimination totale de la diffusion parasite. Nous avons pu ainsi mesurer la diffusion du métal à l'état recristallisé et non pas

([5]) *Thèse*, Paris, 1952.

([1]) J. Blin et A. Guinier, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1288.

seulement comme précédemment la différence entre la diffusion des métaux écrouis et recristallisés. Nous avons également déterminé la valeur absolue du coefficient de diffusion (²) avec une précision de ± 10 %.

Nous avons repris l'étude sur le cuivre, le nickel et l'aluminium. Nous avons vérifié que le rôle des impuretés était peu important en comparant deux échantillons de cuivre de différents degrés de pureté. Le choix des expériences est limité par la nécessité d'utiliser des échantillons très minces (3/100e de millimètre). Nous avons été amenés à étudier l'effet du laminage d'un métal recristallisé dont l'épaisseur a été réduite de 80 %. La diffusion par la feuille laminée a été observée en orientant la direction de laminage perpendiculairement ou parallèlement au plan des rayons incidents et réfléchis. Cette feuille a été ensuite recristallisée par chauffage dans une atmosphère d'argon. On obtient ainsi des courbes du type de celles de la figure 1 qui sont relatives au nickel. On remarque que la diffusion de l'échantillon recristallisé (courbe IV) est faible jusqu'à 1°30′ du centre. Au-dessous de cet angle elle croît rapidement et peut même dépasser celle du métal écroui. Ce résultat a déjà été signalé (³).



Nature du métal	Rayon de giration Å	Np maxi	$\frac{\Delta V}{V}$ mini	N mini
Ni_1	7,9	400	$3,3.10^{-4}$	$0,75.10^{17}$
Ni_2	11,5	1230	$0,98.10^{-4}$	$0,72.10^{16}$
Ni recuit	21,4	7950	$2,18.10^{-5}$	$0,25.10^{15}$
Ni traction	19,6	6170	$1,6.10^{-4}$	$0,23.10^{16}$
Cu_1	6,4	200	$2,5.10^{-4}$	$1,0.10^{17}$
Cu_2	8,7	501	$0,90.10^{-4}$	$1,5.10^{16}$
Cu recuit	27	14.600	$3,30.10^{-6}$	$1,9.10^{13}$
Al traction	17	4.300	$0,4.10^{-4}$	$0,4.10^{16}$

Les courbes I, II, III indiquent la variation de l'intensité suivant l'orientation de la direction (δ) de laminage par rapport au plan des rayons ($\pi/2$, $\pi/4$, 0). Afin d'étudier directement l'effet de l'écrouissage, nous sommes partis d'une feuille mince recristallisée dont nous avons observé la diffusion alors qu'elle était soumise à une traction. L'allongement maximum obtenu ne fut que de 8 à 10 %. Les intensités absolues sont nettement plus fortes dans ce cas que dans celui des feuilles laminées; en outre, les courbes retombent nota-

(²) J. Laval, *Thèse*, Paris.

(³) S. Hages, R. Smoluchowski et R. W. Turner, *Communication à l'American Physical Society* (Cambridge, U. S. A.), janvier 1953.

blement plus vite. L'accroissement de l'intensité est proportionnel à l'allongement (courbe V) pour un angle déterminé (le coefficient pouvant d'ailleurs varier avec l'angle). Dans le cas de l'aluminium on remarque nettement l'influence du fluage si l'on observe en fonction du temps.

Nous avons pu apporter également une nouvelle preuve de l'indépendance de la diffusion centrale et des distorsions du réseau. La largeur des raies de diffraction montre en effet que la distorsion du réseau est bien plus considérable dans le cas du laminage que dans celui de la traction, et néanmoins la diffusion au centre est moindre. D'autre part, même après recristallisation complète, il subsiste une diffusion importante impossible à expliquer par les distorsions du réseau.

On sait [1] que la diffusion observée s'explique par la présence de cavités au sein du métal. En traçant la courbe du logarithme de l'intensité en fonction du carré de l'angle, on peut déterminer le rayon de giration du volume représentant la cavité et le produit $N_c \Delta V$; N_c désigne le nombre d'atomes manquants dans la cavité et ΔV le volume total par centimètre cube de ces cavités. On peut également écrire cette dernière quantité sous la forme $N_c^2 N$, N étant le nombre de cavités par centimètre cube. L'existence d'une répartition dans la taille des cavités fait que les nombres inscrits dans le tableau ne sont qu'approximatifs. Nous avons également indiqué le volume total ΔV et le nombre N des particules dans l'hypothèse de cavités sphériques. Le volume ΔV indiqué est minimum et N est minimum. L'indice 1 est relatif au cas où (δ) est parallèle au plan des rayons, et 2 à celui où (δ) est perpendiculaire à ce plan.

Dans le cas des feuilles laminées, l'anisotropie de la diffusion indique que statistiquement les cavités sont allongées et ont leur plus grande dimension située dans la direction perpendiculaire au laminage. On peut ainsi déterminer deux moments d'inertie moyen de ces cavités (que nous désignons dans le tableau par rayon de giration pour simplifier) par rapport à des plans parallèles ou perpendiculaires au laminage. On notera que leur rapport (0,74 pour Cu, 0,69 pour Ni) est approximativement le même pour deux métaux de même structure.

Dans une prochaine Note nous indiquerons les conclusions que l'on peut tirer de l'existence de ces vides à l'intérieur des métaux.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés du trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne.* Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par hydrolyse, le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne conduit, avec un rendement presque quantitatif, à l'hydroxy-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne; ce dernier, sous sa forme linéaire, donne avec les réactifs ordinaires de la fonction aldéhyde, des *bis*-dérivés caractéristiques.

(*) Séance du 27 mai 1953.

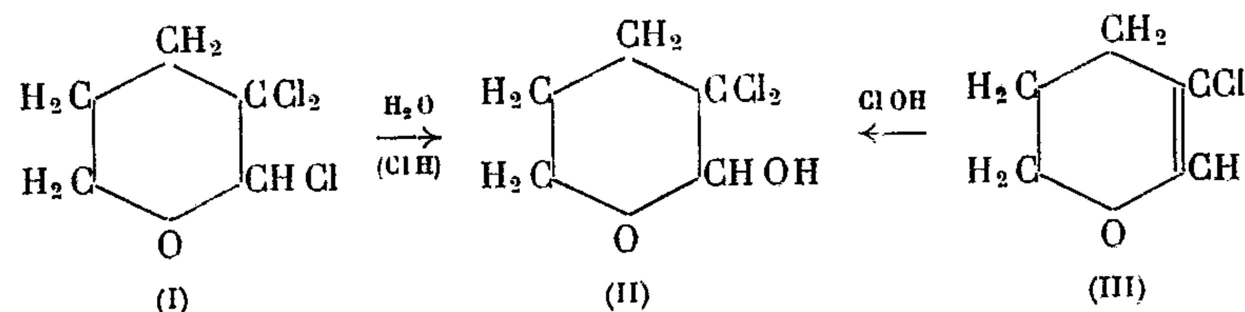
En fixant une molécule de chlore sec sur le chloro-3 dihydro-5.6 γ-pyranne (1), dissous dans l'éther anhydre, nous avons obtenu (Rdt 85 %) le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne, bouillant à 88° sous 13 mm, et se solidifiant en longues aiguilles fusibles à + 32°, identique par conséquent au produit déjà décrit par Hawkins et Bennet (2).

Distillé en présence d'une petite quantité (2 %) de gaz chlorhydrique sec, ce trichlorure se transforme en un produit plus condensé, bouillant vers 185° sous 24 mm, et dont nous n'avons pu encore déterminer la constitution.

Ce dernier produit, rectifié sur quelques fragments de potasse sèche, donne à nouveau un trichlorure $C_5H_7Cl_3O$ ($É_{10}$ 84°; d_4^{18} 1,437; n_D^{18} 1,5080; trouvé % Cl 56,24; calculé % Cl 56,20), mais qui ne cristallise pas, même après addition de trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne solide, et dont il constitue, croyons-nous, une forme liquide.

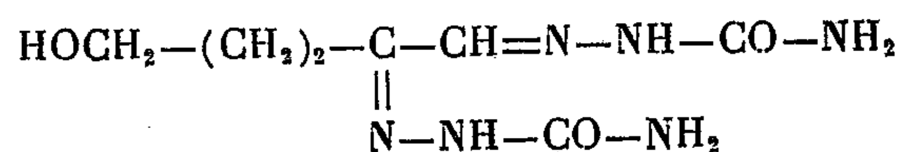
En effet, ces deux variétés, hydrolysées à chaud dans des conditions analogues à celles qui ont été indiquées pour le dichloro-2.3 tétrahydropyranne (1) et pour le méthyl-2 trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne (3), conduisent avec un rendement de 90 % au *même* dérivé, *l'hydroxy-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne* (II) dont l'hémihydrate cristallise en aiguilles fusibles à 83°5 ($C_5H_8Cl_2O_2$, 1/2 H_2O, trouvé %, C 33,2; H 4,85; Cl 39,45; calculé %, C 33,3; H 5,0; Cl 39,44).

Nous avons également obtenu ce composé en fixant une molécule d'acide hypochloreux sur le chloro-3 dihydropyranne :



L'hydroxy-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne, en milieu aqueux, réagit sans doute sous sa forme linéaire, *l'hydroxy-5 dichloro-2.2 pentanal*, $HO.CH_2—(CH_2)_2—CCl_2—CHO$. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, et colore en rouge le réactif de Schiff.

Avec la semicarbazide, il y a hydrolyse du groupe $—CCl_2—$, et l'on obtient la *bis-semicarbazone de l'hydroxy-5 pentanone-2 al* (F 258°; $C_7H_{14}N_6O_3$ trouvé %, N 36,6; calculé % N 36,52).

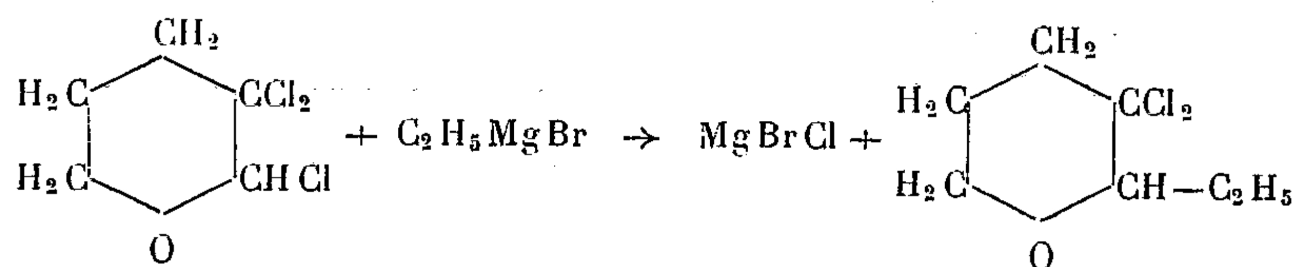


(1) R. PAUL, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 122.
(2) *U. S. P.*, **2 443 388** du 15 juin 1948.
(3) H. NORMANT et MONTAIGNE, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1656.

La dinitro-2.4 phénylhydrazine conduit à la *bis-dinitro*-2.4 *phénylhydrazone* du même aldhéhyde cétonique (F 216°). Avec l'hydroxylamine, la *bis*-oxime qui se forme encore, est liquide.

Vis-à-vis des organomagnésiens le trichloro-2.3.3 tétrahydropyranne se comporte très différemment du dichloro-2.3 tétrahydropyranne ([4]). Avec les bromures de butyl- ou d'éthylmagnésium, il y a élimination d'une molécule de chlore et l'on obtient presque quantitativement le chloro-3 dihydropyranne.

Toutefois, en opérant à — 10° et avec le bromure d'éthylmagnésium, nous avons pu isoler avec un rendement de 15 % *l'éthyl-2 dichloro-3.3 tétrahydropyranne* ($É_{28}$ 124°; d_4^{26} 1,152, n_D^{26} 1,4721; $C_7H_{12}Cl_2O$, trouvé %, Cl 38,52; calculé %, Cl 38,79).



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides α-polyphénylpiméliques.* Note de M. **François Salmon-Legagneur**, présentée par M. Marcel Delépine.

Aucun des quatre acides α-polyphénylpiméliques ne semble avoir été signalé jusqu'à présent. On décrit la préparation de trois d'entre eux : les acides αα-diphénylpimélique, αα'-diphénylpimélique et αα'α'-tétraphénylpimélique. Les essais réalisés pour obtenir le quatrième, l'acide αα'-triphénylpimélique, n'ont pas encore abouti.

Parmi les dérivés α-arylés de l'acide pimélique on connaît déjà l'α-phénylpimélique $CO_2H—CH(C_6H_5)—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$, préparé par Case ([1]); par contre, aucun des quatre dérivés α-polyphénylés possibles tels que les acides αα-diphénylpimélique (I), αα'-diphénylpimélique (II), αα'-triphénylpimélique (III) et αα'α'-tétraphénylpimélique (IV) ne semble avoir été isolé jusqu'à présent :

(I) $CO_2H—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$,

(II) $CO_2H—CH(C_6H_5)—CH_2—CH_2—CH_2—CH(C_6H_5)—CO_2H$,

(III) $CO_2H—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH(C_6H_5)—CO_2H$,

(IV) $CO_2H—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—(C_6H_5)_2C—CO_2H$.

Poursuivant depuis plusieurs années des recherches d'ensemble sur les

([4]) O. Riobé, *Ann. Chimie*, 4, 1949, p. 593.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2927.

acides αα-arylés ([2]), il m'a semblé intéressant d'essayer de combler cette lacune. J'y suis parvenu en grande partie, tout au moins en ce qui concerne la préparation des acides diphényl- et tétraphényl-piméliques (I), (II) et (IV). Le nitrile diphénylacétique ou l'ester phénylmalonique, d'une part, et le bromure de triméthylène $Br(CH_2)_3Br$, d'autre part, sont les agents de synthèse permettant d'arriver aux résultats désirés.

1° Pour obtenir l'acide αα-diphénylpimélique (I), on condense en milieu benzénique le nitrile diphénylacétique, préalablement sodé par $NaNH_2$, avec le γ-bromopropylmalonate d'éthyle : $CH_2Br—CH_2—CH_2—CH(CO_2C_2H_5)_2$, préparé suivant les indications de Leuchs ([3]) par action ménagée du bromure de triméthylène sur l'esther malonique sodé. Le produit de condensation qui est un diester-nitrile huileux, que je n'ai d'ailleurs pas cherché à isoler à l'état pur, est d'abord saponifié par la potasse alcoolique en le diacide-nitrile correspondant puis décarboxylé et hydrolysé par la potasse glycolique en le diacide (I) cherché.

Mais le rendement de ce mode de préparation est médiocre car le γ-bromopropyl-malonate d'éthyle déplace en partie le nitrile diphénylacétique sodé, non par son atome de brome, mais par l'hydrogène acide de son groupe malonique. Pour éviter cette réaction parasite, il y a avantage à transformer le γ-bromomalonate d'éthyle d'abord en acide δ-bromovalérianique par chauffage avec BrH à 48 % (ce qui constitue une méthode de préparation de cet acide bromé plus pratique que celle précédemment décrite ([4])), puis en ester δ-bromovalérianique et à faire réagir enfin ce dernier sur le nitrile diphénylacétique sodé. Dans ces conditions, les rendements sont nettement meilleurs. J'ai ainsi isolé les produits et dérivés suivants :

$CN—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH(CO_2H)_2$ ou $C_{20}H_{19}O_4N$, F 132° (crist. 1 mol H_2O);

$CN—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2H$ ou $C_{19}H_{19}O_2N$, F 122-123°;

Acide αα-diphénylpimélique (I) ou $C_{19}H_{20}O_4$, F 160°;

$CO_2H—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO_2CH_3$ ou $C_{20}H_{22}O_4$, F 85-86°.

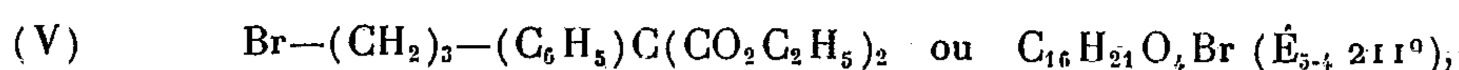
2° Pour obtenir l'acide αα′-diphénylpimélique (II), il suffit de condenser le bromure de triméthylène avec le phénylmalonate d'éthyle, sodé par l'éthylate de Na. Le produit brut de condensation est un mélange huileux d'où l'on isole par distillation fractionnée deux produits principaux : tout d'abord un diester

([2]) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1057 et **213**, 1941 p. 681; *Bull. Soc. Chim.*, 6e série, 1952, p. 580 et 994.

([3]) *Ber. d. chem. Gesells.*, **44**, 1911, p. 1510.

([4]) Merchant, Wickert et Marvel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 1829.

bromé

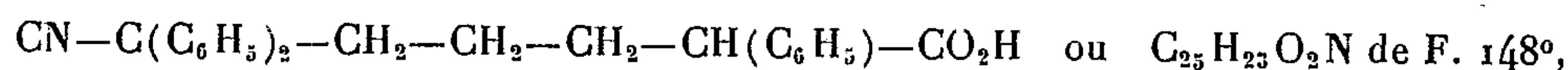
(V) 
$Br—(CH_2)_3—(C_6H_5)C(CO_2C_2H_5)_2$ ou $C_{16}H_{21}O_4Br$ ($É_{3\text{-}4}$ 211°),

qui m'a servi dans mes essais de préparation de l'acide triphénylpimélique (*voir* ci-dessous 3°) et ensuite un tétraester de formule


$(CO_2C_2H_5)_2C(C_6H_5)—CH_2—CH_2—CH_2—(C_6H_5)C(CO_2C_2H_5)_2$ ou $C_{29}H_{36}O_8$ ($É_{4\text{-}3}$ 268°)

dont la saponification par la potasse aqueuse et la décarboxylation conduit au diacide cherché (II) ou $C_{19}H_{20}O_4$ de F 143-145° (Diamide ou $C_{19}H_{22}O_2N_2$, F 155°).

3° Le diester-bromé (V), isolé dans la condensation précédente, peut être mis à réagir à son tour avec le nitrile diphénylacétique sodé. Le produit huileux obtenu a été saponifié par la potasse alcoolique et transformé en un acide-nitrile vraisemblablement de formule :


$CN—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH(C_6H_5)—CO_2H$ ou $C_{25}H_{23}O_2N$ de F. 148°,

mais que je n'ai pu isoler à l'état parfaitement pur. Malgré de nombreux essais en milieux divers, je n'ai pu encore réussir, comme je l'espérais, l'hydrolyse finale de cet acide-nitrile en l'acide triphénylpimélique (III).

4° Enfin pour avoir l'acide $\alpha\alpha\alpha'\alpha'$-tétraphénylpimélique (IV), on condense en milieu benzénique 1 mol. de bromure de triméthylène avec 2 mol. de nitrile diphénylacétique sodé. Le produit de la réaction cristallise spontanément et est constitué par le dinitrile :


$CN—C(C_6H_5)_2—CH_2—CH_2—CH_2—(C_6H_5)_2C—CN$ ou $C_{31}H_{26}N_2$ de F. 117°.

L'hydrolyse finale de ce produit est en même temps pénible et délicate; il faut le chauffer dans la potasse glycolique à 10 % de HOK pendant 4 à 8 heures, mais pas davantage. L'acide $\alpha\alpha'\alpha'$-tétraphénylpimélique (IV) ou $C_{31}H_{28}O_4$, ainsi obtenu fond à 245-246°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des amino-3 diphényl-1.2 propanones et amino-alcools dérivés.* Note (*) de MM. **Pierre Reynaud** et **Jean Matti** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

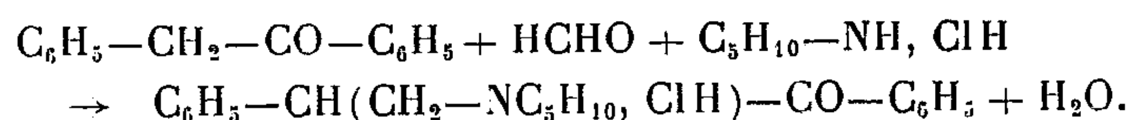
Les auteurs donnent une méthode simple et quantitative de préparation des amino-3 diphényl-1.2 propanones, à partir de l'α-phénylacrylophénone, qu'ils obtiennent avec un rendement de 75 %. Description des cétones et des aminoalcools correspondants.

(*) Séance du 27 mai 1953.

[1] Document retiré du pli cacheté n° 12892, déposé le 19 novembre 1951, ouvert à la demande des auteurs le 27 mai 1953.

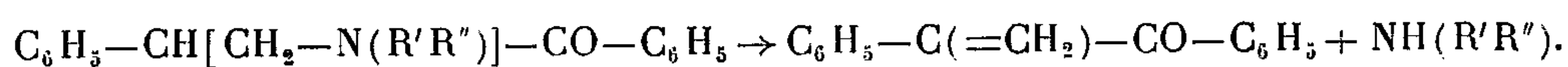
Dans une publication déposée le 21 octobre 1950 [2] développant notre pli cacheté du 20 avril 1950, nous décrivions aussi quelques amino-3 diphényl-1.2 propanones et aminoalcools correspondants que nous avions déjà préparés. Presque simultanément, était publié un brevet américain [3] qui, confirmant nos premiers résultats, nous devançait sur certains autres points. Encouragés par les propriétés pharmacologiques intéressantes de ces aminocétones, nous en avons poursuivi l'étude et nous donnons aujourd'hui une méthode pratique de leur synthèse.

C'est en 1922 que Mannich [4] prépara le premier terme de cette série : la pipéridino-3 diphényl-1.2 propanone suivant la réaction



$$C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_5 + HCHO + C_5H_{10}-NH, ClH$$
$$\rightarrow C_6H_5-CH(CH_2-NC_5H_{10}, ClH)-CO-C_6H_5 + H_2O.$$

Sa méthode est également celle qu'utilisent les auteurs du brevet cité plus haut. Néanmoins nous avons pu constater que, si avec la pipéridine les rendements sont acceptables, ils s'abaissent à 22 % avec la diméthylamine, et au-dessous de 15 % avec la diéthylamine. De plus, les chlorhydrates des bases obtenus sont parfois souillés du chlorhydrate de la matière première qu'il est souvent difficile d'éliminer. La grande sensibilité des aminocétones vis-à-vis des alcalis et même de la température qui les dédoublent en amines secondaires et cétones vinyliques, est une des causes principales de l'abaissement du rendement.



$$C_6H_5-CH[CH_2-N(R'R'')]-CO-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C(=CH_2)-CO-C_6H_5 + NH(R'R'').$$

Pour éviter ces inconvénients de la réaction de Mannich nous avons exploité la propriété que possèdent les amines secondaires de s'additionner sur la double liaison des cétones vinyliques [5]. Nous avons donc préparé directement l'α-phénylacrylophénone $C_6H_5-CO-C(C_6H_5)=CH_2$ nécessaire, à partir de la désoxybenzoïne et du trioxyméthylène en excès, en présence d'alcali caustique, nous inspirant des divers travaux antérieurs [6], [7], [8] et en particulier de ceux, plus récents, de Colonge et Cumet [9]. La deshydratation du carbinol intermédiaire a lieu simultanément et l'on obtient la cétone viny-

(2) J. MATTI et P. REYNAUD, *Bull.* (5), 18, 1951, p. 36.
(3) J. J. DENTON et V. A. LAWSON, *Amer. Cyanamid Co U. S. P.*, 2515700, 18 juillet 1950 (*C. A.*, 44, 1950, p. 8952).
(4) C. MANNICH et D. LAMMERING, *Ber.*, 55, 1922, p. 3524.
(5) E. BLAISE et M. MAIRE, *Bull.* (4), 3, 1908, p. 543.
(6) H. GAULT et L. A. GERMANN, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 620.
(7) J. DÉCOMBE, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1685.
(8) Sir G. MORGAN et Ch. F. GRIFFITH, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 841.
(9) J. COLONGE et L. CUMET, *Bull.* (5), 14, 1947, p. 838.

lique avec un rendement de 75 %. Eb = 193°/13 mm, d_{21} : 1,1054, $n_D^{21°}$ = 1,6118. A notre connaissance cette cétone n'avait pas été décrite jusqu'à ce jour ([10]). C'est une huile épaisse, lacrymogène, se transformant, après un certain temps, en un produit solide (F = 110° — alcool) de même composition centésimale, qui n'est pas un polymère et dont l'étude est en cours.

Elle fixe instantanément le brome pour donner un dérivé dibromé [F=89°,5 (alc. isopr.)] ([11]). L'hydrogène, en présence de nickel, la réduit en diphényl-1.2 propanol-1 (Eb = 180°/14 mm) que nous avons identifié en préparant le dérivé chloré (chloro-1 diphényl-1.2 propane F = 139-140°), ainsi que le firent F. Muller et M. Tiffeneau qui, les premiers, obtinrent cet alcool par des procédés tout différents ([12]). L'addition des amines secondaires est quantitative; on l'effectue au sein de l'éther ou du benzène à la température du laboratoire par simple mélange des solutions. L'hydrogène se fixe sur le carbone le plus substitué et l'on obtient les mêmes aminocétones que par la méthode de Mannich. La réduction des α-aminocétones s'effectue très aisément par l'hydrogène en présence de Ni de Raney à froid. Les aminoalcools distillent sans décomposition.

Voici un tableau qui résume les principales constantes des composés préparés :

(I) *Aminocétones :* $C_6H_5-CH(CH_2-R)CO-C_6H_5$.

(II) *Aminoalcools :* $C_6H_5-CH(CH_2-R)CHOH-C_6H_5$.

R........	$N(CH_3)_2$.	$N(C_2H_5)_2$.	Pipéridino.	Morpholino.
I....	Base F = 74° (benzène)	–	Base F = 89° (alc. abs.)	Base F = 124° (alc. abs.)
	Chlorh. $F_{(inst)}$ = 198° (alcool)	–	–	–
II...	Base F = 95° (alcool)	–	Base F = 94° (alc. abs.)	Base huile $Éb_{0,05}$ = 189-190°
	Chlorh. $F_{(inst)}$ = 213° (alcool)	Chlorh. $F_{(inst)}$ = 159° (alcool isopr.)	–	Chlorh. $F_{(inst)}$ = 228° (alc. abs.)

([10]) M. Garry (*Ann. Chimie*, **17**, 1942, p. 55) a obtenu, par action de l'aniline sur l'α-chloro-méthyldésoxybenzoïne, préparée elle-même par action du chlorure de thionyle sur la méthylbenzoïne, une substance solide F = 52-57° à laquelle elle attribue la formule de l'α-phénylacrylophénone car elle en a la composition centésimale. Cet auteur n'a malheureusement pas poursuivi l'étude de ce corps qui pourrait être un isomère ou un polymère de l'α-phénylacrylophénone ou même une substance de constitution bien différente.

([11]) Les propriétés additives générales de l'α-phénylacrylophénone en font un agent de synthèse remarquable et nous nous proposons l'étude de quelques-uns des innombrables produits susceptibles d'être obtenus à partir de cette matière première.

([12]) M. Tiffeneau, *Ann. Chim. Physique*, (8), **10**, 1907, p. 192 et 353.

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Lignes de niveau et représentation optique des séries de Fourier à deux dimensions.* Note de M. **Gérard von Eller**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans l'étude des structures cristallines une connaissance purement géométrique des séries de Fourier est généralement suffisante, ce qui est d'ailleurs amplement mis à profit par les méthodes optiques de représentation de ces fonctions (appareils interférentiels, film de Huggins, photosommateur harmonique). Mais il subsiste toujours des cas, surtout en ce qui concerne les calculs de facteurs de structure, où les nombres donnent la seule solution acceptable du problème, et, jusqu'ici, les techniques de calcul par analogie optique avaient dû déclarer forfait sur ce point. Le but de cette Note est de démontrer qu'au contraire un travail quantitatif est toujours possible, quoiqu'il ne soit pas forcément avantageux.

On se propose de moduler en fréquence la fonction bidimensionnelle

$$\rho_{\vec{r}} = \sum_{\vec{s}} F_{\vec{s}} \cos\left(2\pi \vec{r}.\vec{s} + \alpha_{\vec{s}}\right) = \sum_{\vec{s}} F_{\vec{s}} \cos \phi_{\vec{r}.\vec{s}},$$

c'est-à-dire de substituer à l'étude de $\rho_{\vec{r}}$ celle de $\gamma_{\vec{r}} = \cos(2\pi\varkappa\rho_r)$, où $\varkappa$ est une constante arbitraire que nous appellerons « constante de modulation ». $\gamma_{\vec{r}}$ passe par un maximum chaque fois que $\varkappa\rho_{\vec{r}}$ est un nombre entier, et par un minimum pour chaque valeur demie de cette quantité; les lignes de crête et de fond ainsi définies dessinent les zones d'égale grandeur de $\rho_{\vec{r}}$, c'est-à-dire ses lignes de niveau.

L'étude de $\gamma_{\vec{r}}$ par voie optique nécessite son développement en série de Fourier. On fait usage de l'expression

$$(1) \qquad e^{iz\cos\theta} = \sum_{n-\infty}^{+\infty} J_n(z)\, e^{in\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right)}$$

[$J_n(z)$, fonction de Bessel de première espèce d'ordre n du nombre z].

Posant $z = 2\pi\varkappa F_{\vec{s}}$ et $\theta = \phi_{\vec{r},\vec{s}}$, on applique (1) à chaque terme de $e^{2\pi i\varkappa\rho_r}$:

$$e^{2\pi i\varkappa\rho_{\vec{r}}} = e^{2\pi i\varkappa \Sigma F_{\vec{s}} \cos \phi_{\vec{r},\vec{s}}} = e^{2\pi i\varkappa F_1 \cos\phi_1} e^{2\pi i\varkappa F_2 \cos\phi_2} \ldots$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots J_{n_1}(2\pi\varkappa F_{\vec{s}_1}) J_{n_2}(2\pi\varkappa F_{\vec{s}_2}) \ldots e^{i\left[n_1\phi_1 + n_2\phi_2 + \ldots + \frac{\pi}{2}(n_1 + n_2 + \ldots)\right]}.$$

Cette dernière expression représente une nouvelle série de Fourier à deux dimensions que l'on peut écrire

$$e^{2\pi i\varkappa\rho_{\vec{r}}} = \sum_{\vec{\tau}} G_{\vec{\tau}}\, e^{i\psi_{\vec{r},\vec{\tau}}},$$

et dont on n'étudie que la partie réelle de façon à obtenir

$$\gamma_{\vec{r}} = \cos(2\pi\varkappa\rho_{\vec{r}}).$$

La convergence rapide des fonctions de Bessel simplifie considérablement le problème qui, autrement, serait impossible à traiter. La densité des lignes de niveau, proportionnelle à $\varkappa$, est aussi grande que l'on veut, mais il ne faut pas perdre de vue que la complexité du calcul de préparation croît en fonction de la constante de modulation.

La méthode a été expérimentée avec succès sur un exemple simple; diverses applications sont à l'étude.

GÉOPHYSIQUE. — *Intensité de la raie* $^4S - ^2D$ *de l'atome d'azote au crépuscule.* Note de M. **Maurice Dufay**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude de l'émission de la raie interdite 5199 Å au crépuscule a été poursuivie et les conditions de son observation ont été précisées. Par comparaison à la raie 5577 Å on a trouvé que son intensité moyenne correspondrait à l'émission d'environ $1,5.10^7$ quanta $cm^{-2}sec^{-1}$ suivant la verticale. Ce résultat est discuté dans l'hypothèse d'une excitation par fluorescence.

Les conditions d'observation de la raie interdite $^4S - ^2D$ (5199 Å) de l'atome neutre d'azote, dont l'émission au cours du crépuscule a fait l'objet de publications antérieures ([1]), ont été précisées par une nouvelle série de spectrogrammes pris régulièrement, pendant plus d'un an (août 1951, octobre 1952), à l'Observatoire de Haute Provence, avec le même instrument (spectrographe à deux prismes de J. Cojan ([2]).

La raie 5199 Å est observée très fréquemment durant les mois d'été, au cours du crépuscule du soir, avec des poses de l'ordre de 30 à 60 mn, commencées quand la dépression solaire est voisine de $-12°$, en visant à 11° au-dessus de l'horizon, dans l'azimut du Soleil couché. Son intensité, variable d'un soir à l'autre, paraît sans relation avec l'agitation magnétique. La raie, qui disparaît presque toujours pendant la nuit, semble bien plus faible pendant le crépuscule du matin, en visant cette fois vers l'est. Son apparition est d'autre part bien moins fréquente en hiver.

On a déterminé sur un certain nombre de clichés le rapport des intensités de la raie 5199 Å et de la raie 5577 Å obtenues sur le même spectre. Les poses de gradation sont réalisées au moyen d'un photomètre à pénombre

---

([1]) M. Dufay, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 419; *Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liége*, 4e série, 12, 1952, p. 141.

([2]) *Ann. Astrophys.*, 10, 1947, p. 33.

et la méthode de dépouillement des clichés est celle utilisée par Barbier ([3]). Le rapport trouvé I_{5199}/I_{5577}, compte tenu de la sensibilité spectrale de la plaque et de l'absorption atmosphérique différentielle, varie entre 1/40 et 1/10. Durant les périodes d'excitation de la raie, en été, il est en moyenne de 1/20.

D'après les travaux récents ([4]), le nombre de quanta émis par 5577 Å, pendant la nuit en été, est voisin de $1{,}5.10^8\,\mathrm{cm^{-2}sec^{-1}}$, au zénith. Au crépuscule, par suite du léger renforcement de la raie ([4]), ce nombre peut être porté à $3.10^8\,\mathrm{cm^{-2}sec^{-1}}$. L'intensité moyenne de la transition $^4S - ^2D$ au crépuscule correspondrait ainsi à un nombre de quanta de l'ordre de $1{,}5.10^7$ à $2.10^7\,\mathrm{cm^{-2}sec^{-1}}$, suivant la verticale.

Reprenons l'hypothèse déjà émise ([1]) d'une excitation par fluorescence, avec accumulation des atomes d'azote sur le niveau métastable ^2D, dont la durée de vie est très longue. En l'absence de désexcitation par choc, le rapport des nombres d'atomes d'azote aux niveaux ^2D et ^4S peut atteindre 3.10^{-6} et, pour rendre compte du nombre de quanta émis, le nombre d'atomes libres d'azote doit être de l'ordre de $0{,}33.10^{18}$ par colonne verticale de 1 cm² de section. Les résultats des mesures de masse spécifique à haute altitude ([6]) montrent que l'azote devrait être entièrement à l'état atomique au-dessus d'une altitude voisine de 160 km.

En fait, la désexcitation par choc peut jouer un rôle important qu'il est difficile de préciser. Suivant la valeur adoptée pour la probabilité de désexcitation par choc, l'altitude précédente peut être comprise entre 120 et 160 km. Toutefois le nombres d'atomes libres nécessaires au mécanisme d'excitation proposé n'est pas invraisemblable.

D'autres interprétations sont encore possibles. Bates ([7]) a suggéré, comme source d'atomes d'azotes métastables, la recombinaison d'ions N_2^+ et d'électrons. Il paraît actuellement difficile de préciser l'importance d'un tel mécanisme, qui permettrait de rattacher l'émission crépusculaire de la raie 5199 Å à celle des bandes du premier système négatif de N_2^+. Mais, contrairement à ce que j'ai observé dans le cas de la transition $^4S - ^2D$, l'intensité des bandes négatives au crépuscule montre une relation nette avec l'agitation magnétique ([8]).

([3]) *Ann. Astrophys.*, **7**, 1944, p. 78.

([4]) D. Barbier, J. Dufay et D. Williams, *Ann. Astrophys.*, **14**, 1951, p. 399.

([5]) J. Dufay et M. Dufay, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1208.

([6]) R. J. Havens et H. E. Lagow, *Mémoire de la Société Royale des Sciences de Liége*, 4e série, **12**, 1952, p. 185.

([7]) *Ann. Géophys.*, **8**, 1952, p. 194.

([8]) M. Dufay, *Ann. Géophys.*, 5, 1949.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une forme particulière de décarboxylation biologique. Propriétés décarboxylantes de l'uréase, de la papaïnase et de l'édestine.* Note de Mme **Geneviève Brunel-Capelle**, présentée par M. Raoul Combes.

Nous avons signalé antérieurement [1] l'existence, chez *Saccharomyces cerevisiae*, d'un catalyseur de décarboxylation de nature protéique qui, en dépit de sa thermostabilité, satisfait aux exigences classiques de définition d'un enzyme. Ce catalyseur provoque la transformation de l'acide mésoxalique en acide glyoxylique et anhydride carbonique; son mécanisme d'action est simple, il met en jeu les groupes thiols. On peut se demander si des protéines riches en SH autres que celles de la levure, possèdent également des propriétés décarboxylantes ? Nous avons étudié, à ce point de vue, l'action sur l'acide mésoxalique M/50 (à pH 2,2 et à 38°) de deux thiols-enzymes et de l'édestine.

	Acide mésoxalique décarboxylé (en mg/l).		
Catalyseurs.	2 h.	5 h.	8 h.
Uréase	24,5	54,2	98,3
» portée 30 mn à 100°	4,6	11,0	17,0
Papaïnase	10,1	21,1	27,7
» portée 30 mn à 100°	10,1	21,8	28,4
Edestine	27,1	74,9	120,4
» portée 30 mn à 100°	19,3	63,4	114,9

L'uréase, la papaïnase et la globuline des graines de chanvre possèdent en commun la propriété de décarboxyler l'acide mésoxalique. Ces mêmes protéines dénaturées par la chaleur se comportent différemment : l'uréase perd ses propriétés décarboxylantes, l'édestine devient un peu moins active, l'activité de la papaïnase n'est pas modifiée. Les groupes thiols intervenant directement dans le processus de décarboxylation, on conçoit qu'une protéine puisse se comporter comme un enzyme thermolabile ou présenter une thermostabilité remarquable; en effet, il est bien connu que ces groupes actifs, présents dans la molécule native, sont susceptibles de disparaître par dénaturation ou, au contraire, d'être révélés.

On sait que la papaïnase est considérablement activée par l'acide cyanhydrique; le phénomène persiste-t-il lorsque cet enzyme fonctionne comme α-carboxylase? Pour cette étude nous avons adopté sensiblement le protocole de Willstatter et Grassmann convenant à la mesure de l'activité de l'enzyme protéolytique : à pH 2,2, à 38° et après 30 mn d'action on observe une activation

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1480 et 1658.

de 117%. Avec les autres thiols-protéines elle atteint 190% pour l'uréase et 120% pour l'édestine. L'acide cyanhydrique exalte donc dans de fortes proportions les propriétés décarboxylantes; mais, en fonction du temps, on note une diminution du pourcentage d'activation explicable par l'action secondaire de l'acide cyanhydrique sur l'acide glyoxylique engendré. Par ailleurs, nous avons constaté que le nitrile formique possède un pouvoir décarboxylant non négligeable qui s'accentue quand on se déplace vers la zone alcaline des pH.

L'activation ne se manifeste, même après incubation de la protéine avec l'acide cyanhydrique, que si ce dernier est présent dans le milieu. Les résultats obtenus avec la papaïnase (activation et détermination de l'activité à pH 2,2) le montrent clairement; on retrouve ici un phénomène identique à celui signalé pour la papaïnase, enzyme protéolytique :

	Acide glycoxylique formé (en mg/l).		
Catalyseurs.	0,30 h.	1 h.	2 h.
Acide cyanhydrique	11	17	25
Papaïnase	–	–	5,2
Papaïnase activée	29	37	47
Papaïnase activée, privée de HCN	–	9,2	13,2

L'activation ne semble pas due à la mise en liberté de nouveaux groupes thiols puisqu'elle cesse rapidement dès qu'on élimine l'acide cyanhydrique du milieu; de plus, une rupture des ponts disulfures paraît improbable, les propriétés réductrices de cet acide ne se manifestant qu'au-dessus de pH 7,0. Nous pensons que le mécanisme d'action est identique à celui proposé pour la papaïnase par Bergmann qui considère l'acide cyanhydrique comme un véritable co-enzyme. La formation d'un complexe HCN-protéine, actif et dissociable, en fournit la preuve et conduit à regarder la papaïnase, l'uréase et l'édestine comme des apo-enzymes.

L'étude de la décarboxylation de l'acide mésoxalique souligne l'existence de différents degrés dans le caractère de thermostabilité des biocatalyseurs protéiques. La mise en évidence de l'action mésoxalcarboxylasique de l'édestine et les résultats de Vennesland sur les propriétés décarboxylantes des globulines des graines de Cucurbitacées vis-à-vis de l'acide oxalacétique permettent d'envisager une similitude du mode d'action de ces catalyseurs. En outre, il apparaît que deux hydrolases typiques sont susceptibles de jouer le rôle d'α-carboxylases, confirmant le fait que la notion de spécificité basée uniquement sur la nature de la liaison scindée n'est plus un critère suffisant pour la discrimination des enzymes. Enfin, l'activation par l'acide cyanhydrique, qui s'étend à l'ensemble des protéines étudiées, laisse supposer que le nitrile formique peut intervenir dans les processus de décarboxylation chez les végétaux.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Rôle des* Corpora allata *dans le métabolisme des glucides, de l'azote et des lipides chez le* Phasme dixippus morosus. Note de M[lle] **Colette L'Hélias**, présentée par M. Paul Portier.

L'étude par ultramicrodosages de ces métabolismes montre, après ablation des *Corpora allata*, une augmentation des sucres dans les tissus, une diminution dans le sang et un décalage des teneurs maxima en azote par rapport aux témoins. Il y a peu de changements dans le métabolisme des graisses. Une corrélation est établie entre l'absence de croissance de ces animaux et l'accroissement des glucides.

De nombreux biologistes, notamment Wigglesworth (1), Pflugfelder (2) et Pfeiffer (3) ont étudié le rôle des *corpora allata* au point de vue physiologique. L'ablation de ces derniers provoque une accélération de la métamorphose. Seul subsiste le dernier intermue nécessaire à la formation des gonades et l'animal semble atteindre l'état adulte sans avoir eu le temps de croître. Le Phasme, après l'ablation des *corpora allata* mue deux fois après de longs intermues : l'animal obtenu est nain avec un corps épaissi, mais il reste fécond et présente les caractères sexuels secondaires normaux : rubéfaction des fémurs et développement des valves. Ces modifications sont liées à des variations du métabolisme qu'il était intéressant d'étudier.

Ces dernières ont été mises en évidence grâce à des ultramicrodosages, les trois séries de dosages étant exécutées sur le sang et les tissus du même individu divisé en portions aliquotes.

Les animaux élevés à 25° ont été pris au début du 4e stade, opérés immédiatement après leur 3e mue. A cette température les mues normales ont lieu tous les 15 jours. Les opérés subissent leur 5e mue au bout de 28 jours et leur 6e et dernière mue 40 jours après.

Les techniques utilisées sont :

La méthode de Linderstrom-Lang pour les glucides;

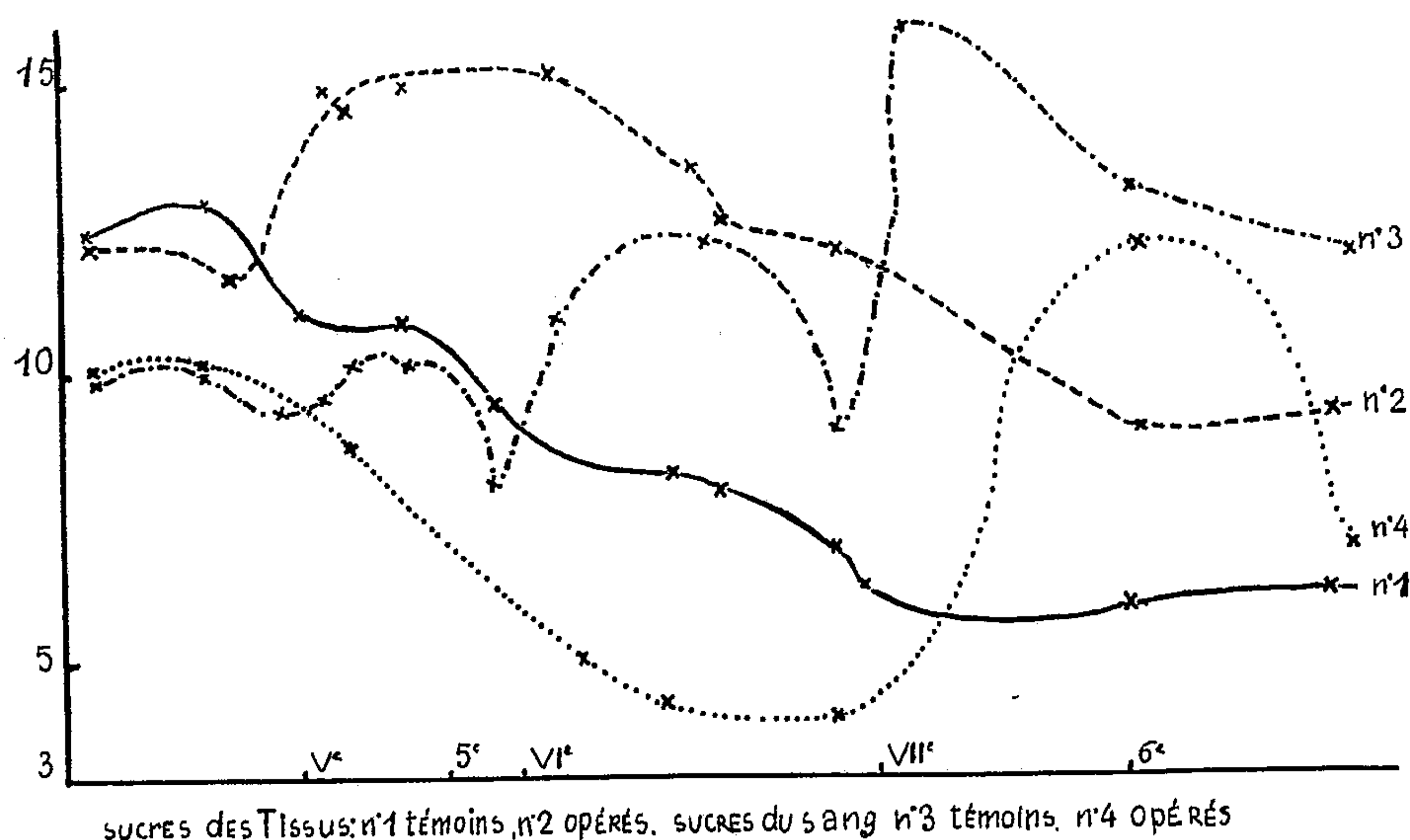
La méthode de Conway (ultramicrokjeldahl) pour l'azote total;

La réaction sulfo-phosphovanillique pour les lipides.

La comparaison des poids permet de voir l'évolution différente des animaux normaux et opérés. Du début du 4e où ils pèsent 75 mg frais, le sujet normal arrive à maturité à 880 mg, après avoir décrit une courbe en escalier caractéristique de la croissance discontinue des Hétérométaboles. Au contraire, le sujet allactectomisé, parti du même point n'atteint que 270 mg frais. Le témoin pèse donc plus de trois fois le poids du sujet opéré.

(1) *Quart. J. Micr. Sc.*, **79**, p. 91-121.
(2) *Z. Weiss Zool.*, **151**, p. 149-191.
(3) *Anat. Rec.*, **81**, p. 57.

La teneur en eau ne présente pas de grandes différences entre les opérés et les témoins. Il y a simplement une légère augmentation par rapport à la normale qui débute au milieu du 5e stade chez le sujet allatectomisé et s'atténue au début du 6e stade.



En ordonnée : pourcentages exprimés en valeurs angulaires. — *En abscisse :* mues des témoins (chiffres romains), des opérés (chiffres arabes).

C'est dans le métabolisme des glucides que les variations les plus importantes sont enregistrées. Chez les allatectomisés, le pourcentage de sucre dans les tissus augmente de 3,5 % jusqu'à la 5e mue, pendant le 6e stade, l'augmentation se maintient à 1,2 % (courbes 1 et 2). Dans le sang la teneur en sucres est fortement diminuée; le taux descend pendant tout le 5e stade, puis il augmente à la fin de ce dernier et atteint son maximum quelques jours après la mue suivante, enfin il décroît brutalement de nouveau; ce point maximum correspond à celui observé chez les témoins au 6e stade, mais il est inférieur de 3,4 % et nettement décalé dans le temps. Sans doute ces deux maxima coïncident-ils tous deux avec la maturation des ovaires (courbes 3 et 4).

Pour l'azote total, on constate le même décalage que pour les sucres. Les taux maxima dans les tissus et minima dans le sang correspondant à la croissance des gonades sont légèrement retardés. Ces valeurs sont d'ailleurs moins fortes que chez les témoins. La synthèse des substances azotées semble plus lente que chez ces derniers.

La teneur des lipides subit peu de modifications après ablation des *corpora allata*. Les faibles changements dans la teneur en eau confirment, du reste, ces résultats. La diminution de l'eau au 6e stade est due à une remontée du taux des lipides chez les uns et les autres.

Les modifications les plus intéressantes paraissent donc jouer dans le métabolisme des sucres et de l'azote : augmentation de la teneur en sucres dans les tissus, diminution dans le sang et retard dans le métabolisme azoté. Or, la croissance se déclenche au moment de la synthèse des protéines. Cette synthèse à partir des aminoacides est peut-être inhibée d'une part, et d'autre part la haute teneur en sucres des tissus chez les opérés peut être justement expliquée par la conversion des aminoacides en glycogène au lieu des protéines. Le rôle des *corpora allata* serait de permettre la synthèse de ces dernières et par conséquent de contrôler la croissance, ce qui expliquerait le nanisme et l'impossibilité de subir des mues supplémentaires chez les animaux allatectomisés. Seul subsiste l'intermue nécessaire à la formation des gonades.

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Particularités histologiques des cellules neurosécrétrices chez quelques Gastéropodes opisthobranches.* Note de M. **Manfred Gabe**, présentée par M. Louis Fage.

Des cellules neurosécrétrices, situées souvent dans les ganglions cérébroïdes, sont mises en évidence chez 25 espèces d'Opisthobranches. Le cycle sécrétoire de ces cellules comporte fréquemment une participation nucléaire et présente des rapports avec l'évolution de l'appareil reproducteur.

Des cellules neurosécrétrices ont été décrites, dès les premières recherches sur la neurosécrétion chez les Invertébrés (1), (2), (3) chez *Aplysia limacina* et chez *Pleurobranchæa meckeli*; leur existence a été signalée de façon plus sommaire chez *Philine, Doridium, Doris, Tethys* et *Aeolis* (3), (4).

La netteté des phénomènes de neurosécrétion chez le Dentale (5) et chez les Gastéropodes prosobranches (6), (7) devait inciter à reprendre la recherche de cellules neurosécrétrices chez un plus grand nombre d'Opisthobranches.

L'étude de 35 espèces appartenant à la sous-classe des Opisthobranches montre que les ganglions dotés de cellules neurosécrétrices sont les suivants :

1° ganglion palléal accessoire droit : *Acteon tornatilis* L.;
2° ganglions pleuraux et supra-intestinal : *Philine aperta* L.;
3° ganglions pleuraux : *Haminea navicula* da Costa et *Bulla striata* Brug.;
4° ganglions cérébroïdes et supra-intestinal : *Runcina coronata* Quatref.;

(1) B. Scharrer, *Pubbl. Stat. zool. Napoli*, 15, 1935, p. 132.
(2) B. Scharrer, *Naturwissenschaften*, 25, 1937, p. 131.
(3) E. et B. Scharrer, *Biol. Rev.*, 12, 1937, p. 185.
(4) E. et B. Scharrer, *Physiol. Rev.*, 26, 1945, p. 171.
(5) M. Gabe, *Comptes rendus*, 229, 1949, 1172.
(6) M. Gabe, *Rev. canad. Biol.*, 10, 1951, p. 391.
(7) M. Gabe, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 323.

5° ganglions cérébroïdes et abdominal : *Aplysia punctata* Cuv., *A. fasciata* Poiret, *A. depilans* L., *Aplysiella weebbi* van Beneden.;

9° ganglions cérébro-pleuraux : *Spiratella retroversa* Flem., *Creseis acicula* Rang, *C. virgula* Rang, *Cavolinia tridentata* Forskal, *Cav. inflexa* Lesueur, *Cymbulia peroni* Blainville, *Gleba chrysosticta* Krohn.;

7° ganglions cérébroïdes : *Pneumoderma atlanticum* Ggb., *Pneumodermopsis paucidens* Boas, *P. canephora* Pruvot-Fol, *P. ciliata* Gbg.;

8° ganglions cérébro-pleuraux : *Berthella plumula* Mtg.;

9° ganglions cérébroïdes : *Aegyrus punctilucens* d'Orbigny, *Thecacera pennigera* Flem.;

10° ganglions cérébroïdes et pleuraux : *Archidoris tuberculata* Cuv., *Goniodoris nodosa* Mtg., *G. castanea* Ald. et Hanc., *Acanthodoris pilosa* Müll., *Jorunna tomentosa* Cuv.;

11° ganglions cérébroïdes et supra-intestinal : *Elysia viridis* Mtg.;

12° ganglions cérébroïdes : *Doto coronata* Gmelin, *D. pinnatifida* Mtg., *Aeolidia papillosa* L., *Aeolidiella alba* Ald. Hanc., *Ae. glauca* Ald. Hanc., *Ae. gracilis* Ald. Hanc.

La localisation des cellules neurosécrétrices dans les ganglions cérébroïdes est donc beaucoup plus fréquente chez les Opisthobranches que chez les Prosobranches monotocardes (7). Cette différence est peut-être à rapprocher de la concentration des ganglions et de la « céphalisation » du système nerveux des Opisthobranches (8), (9).

Comme les neurones banaux, les cellules neurosécrétrices des Opisthobranches sont beaucoup plus volumineuses que celles des Prosobranches. Leurs noyaux présentent souvent des signes d'une participation active à l'élaboration du produit de sécrétion. Ce dernier se présente sous forme de grains ou de flaques, qui prennent énergiquement tous les colorants acides, l'azocarmin et l'hématoxyline au fer. L'oxydation permanganique lui confère, à certains stades du cycle sécrétoire, une forte basophilie, d'où sa coloration en bleu par l'hématoxyline chromique de Gomori; à d'autres stades du cycle, le produit garde son acidophilie, malgré l'oxydation permanganique et se colore par la phloxine de la méthode de Gomori.

Les cellules neurosécrétrices parcourent les étapes successives d'un cycle sécrétoire, dont les premiers stades sont caractérisés par l'accumulation du produit au sein du cytoplasme. Les images de cheminement le long des axones sont moins rares que chez les Prosobranches, mais il est généralement impossible de suivre le produit dans le trajet extraganglionnaire des nerfs. La dissolution intracytoplasmique semble précéder l'extrusion dans un grand nombre de cas.

Le déroulement du cycle sécrétoire présente, chez un certain nombre d'espèces, des rapports avec l'évolution de l'appareil reproducteur. Les

---

(8) A. Portmann, *Die Tiergestalt*, Bâle.

(9) K. Wirtz, *Arch. Zool. exp. gén. N.R.*, 88, 1951, p. 161.

premiers signes de neurosécrétion apparaissent au moment où la gamétogenèse devient active; l'accumulation du produit de sécrétion atteint son maximum avant l'achèvement de la maturation des gonocytes et son élimination est souvent complète au moment de la ponte.

BIOLOGIE. — *Teneur en lipides et déterminisme des caractères sexuels externes chez le Crabe* Carcinus mænas *Pennant, parasité par le Rhizocéphale* Sacculina carcini *Thompson*. Note de MM. **René Frentz** et **André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Pour expliquer la féminisation des caractères sexuels externes des Décapodes mâles sous l'action des Rhizocéphales, Smith (1) et Robson (2) admettent que les racines du parasite déclenchent chez l'hôte mâle une production accrue de substances lipidiques, tout comme le fait l'ovaire chez la femelle indemne. Cette hypothèse, confirmée par Hughes (3), est mise en doute par Reinhard et Von Brand (4) dont les analyses de Pagures parasités décèlent une diminution de la teneur en graisses.

Les travaux cités ne tiennent pas compte de deux faits essentiels : 1° le taux des lipides subit chez les Décapodes, ainsi que l'a montré Renaud (5), des variations cycliques liées aux stades de l'intermue et pouvant aller du simple au double; 2° la féminisation de l'hôte mâle peut être très poussée lorsque la Sacculine est encore interne et incapable de soustraire des quantités notables de graisses à son hôte.

A la lumière de ces remarques, nous avons fait 164 analyses de matières grasses sur 1894 Crabes mâles ou femelles, parasités ou indemnes, avec ou sans Sacculine externe, ovigères ou dépourvus d'œufs. La technique d'analyse est une adaptation de celle de Reinhard (4), elle-même dérivée de la méthode de Kumagava et Suto (6). L'influence de la mue, chaque fois qu'elle pouvait s'exercer, a été éliminée en groupant dans une même analyse ou pour une même moyenne un nombre suffisant d'animaux pour que les étapes importantes de l'intermue puissent s'y contre-balancer. Dans le même but, ont été écartés systématiquement tous les Crabes qui venaient de muer et dont la carapace était molle. Tous les nombres obtenus ont été soumis à une interprétation statistique suivant les méthodes habituelles. En particulier, la différence entre deux moyennes n'a été considérée comme

(1) *Qu. J. Mic. Sc.*, 55, 1910, p. 225; 57, 1912, p. 251; 59, 1913, p. 267.
(2) *Qu. J. Mic. Sc.*, 57, 1912, p. 267.
(3) *J. Expér. Biol.*, 17, 1940, p. 331.
(4) *Physiol. Zoöl.*, 17, 1944, p. 31; *Proc. Helm. Soc. Washington*, 14, 1947, p. 69.
(5) *Ann. Inst. Océan.*, 24, 1949, p. 259.
(6) *Biochem. Z.*, 8, 1908, p. 212.

significative que lorsqu'elle s'est révélée inférieure au double de son erreur-standard. Un travail préliminaire a permis d'établir qu'il n'y a pas de corrélation entre la teneur en lipides et la taille.

Les mâles à Sacculine interne ont fait l'objet d'une étude détaillée. Ils ont été groupés en 16 classes millimétriques de 7 à 22 mm, à l'intérieur desquelles ils ont été rangés en six catégories de féminisation croissante suivant le rapport R défini par Veillet [7]. Les analyses de tous ces lots ont montré qu'il n'existe pas de corrélation entre la teneur en lipides et le degré de féminisation des Crabes mâles.

A cette première conclusion s'ajoutent des résultats complémentaires dont l'expression numérique est consignée dans le tableau ci-dessous.

Groupes d'analyse.	Nombre d'analyses.	Nombre d'animaux.	Lipides par rapport au poids sec total (%).	Écart-type.	Erreur standard.
		Crabes mâles.			
A. (à parasite interne).........	96	971	3,57	0,32	0,08
B. (à parasite externe enlevé)..	9	76	4,52	0,68	0,24
		Crabes femelles.			
C. (à parasite interne).........	31	791	4,28	0,61	0,11
D. (à parasite externe enlevé)..	4	8	3,66	0,50	0,29
E. (sur le point de pondre)....	8	16	6,82	1,04	0,39
F. (à ponte externe)...........	8	16	5,50	1,06	0,40
G. (à ponte externe enlevée)...	8	16	2,45	0,71	0,27

Ces données montrent : 1° que les Crabes mâles s'enrichissent en graisses une fois que la Sacculine est externe; la différence entre la teneur en lipides des groupes A et B est en effet significative;

2° que le phénomène est inverse pour les groupes homologues femelles C et D;

3° que les femelles ovigères E et F sont beaucoup plus riches en matières grasses que les animaux de tous les autres lots;

4° que les femelles ovigères G dont on a enlevé les œufs avant l'analyse ne renferment que peu de lipides et moins que les femelles du groupe D.

En résumé, nous constatons que la vitellogenèse induit chez les femelles indemnes une synthèse considérable de matériaux lipidiques, stimulation métabolique que nous retrouvons atténuée chez les mâles à Sacculine externe. Sacculine et ovaire semblent donc bien jouer un rôle analogue quoique quantitativement différent. Par contre, une telle stimulation ne s'observe pas chez les mâles à parasite encore interne chez lesquels la

---

(7) *Ann. Inst. Océan.*, **12**, 1945, p. 211.

féminisation est pourtant déjà très avancée. Il est alors évident que l'augmentation du taux des lipides ne peut être à l'origine de la féminisation des Crabes sacculinés, étant donné qu'elle ne débute qu'après cette féminisation.

L'hypothèse de Smith ne nous semble donc pas de nature à éclairer le mécanisme intime des modifications des caractères sexuels externes des Décapodes parasités.

BIOLOGIE. — *Modifications cytologiques du pancréas au cours des régimes déficients en protides chez le Rat.* Note M. **Jean Verne** et Mme **Simone Hébert**, présentée par M. Léon Binet.

Un régime carencé en protides entraîne d'importantes modifications du pancréas : disparition progressive des grains de sécrétion dans les cellules acineuses et affaissement des acini. Dans les ilôts de Langerhans, diminution du nombre et disparition des cellules A. Ces modifications, tout à fait différentes de celles du jeûne total, sont à rapprocher de celles des gastrectomisés dénutris.

Au cours de recherches que nous avons poursuivies, chez le Rat, sur les stigmates cytologiques et cytochimiques de la carence azotée, nous avons observé, au niveau du pancréas tant exocrine qu'endocrine, des modifications constantes. Nous n'avons trouvé signalées des images comparables qu'accessoirement et incomplètement à propos d'enfants soumis à un régime déficient en protides animaux ou chez des gastrectomisés dénutris. [Véghelyi et Coll. 1950, (1)].

Nous avons réalisé la carence protidique par deux sortes de régime : A. Suppression de tous protides. Les animaux recevaient du lard gras et du sucre de betterave avec addition des vitamines essentielles. B. Régime de Munro et Chalmers (1945) comportant de l'amidon, du sucre, de la margarine et un mélange salin.

Les animaux étaient sacrifiés au bout d'un mois ayant présenté un amaigrissement de l'ordre de 20 à 25 % du poids primitif.

A l'examen du pancréas, à un grossissement moyen, on est tout de suite frappé par la diminution, dans des proportions considérables, et parfois même par la disparition totale des grains de sécrétion qui occupent normalement la région apicale des cellules acineuses. On sait que dans les conditions physiologiques et sous l'action de la sécrétine, ces grains présentent des variations de nombre mais ne disparaissent jamais. Par contre, cette disparition peut être provoquée par la pilocarpine.

En même temps, les acini se collabent au point qu'il est souvent difficile de

(1) P. V. Véghelyi, T. T. Kemeny, J. Pozsonyi et J. Sos, *Amer. J. Dis. Childr.* Chicago, 79, 1950, p. 658.

reconnaître leur structure. A l'état normal, on peut caractériser, dans la région apicale des cellules acineuses la présence d'une estérase appartenant au vaste groupe des ali-estérases et d'une lipase vraie, active en présence de tauro-cholate de sodium. Il était permis de penser que ces enzymes avaient comme support les grains de sécrétion. Cependant, dans le pancréas de nos animaux en carence protidique, les deux réactions enzymatiques persistent alors que les grains ont disparu. Il faut donc admettre une indépendance entre estérases-lipases et grains.

Chez les animaux dont le jeûne protéique est poussé, la réaction des lipases disparaît d'abord, celle des ali-estérases persiste puis disparaît à son tour. Il existe donc, au cours de la carence en protides, de sérieuses perturbations de l'activité enzymatique de la cellule acineuse du pancréas. Si l'on admet que les grains de sécrétion sont des supports d'enzymes, on est obligé de conclure qu'ils ne sont pas le support des estérases mais le seraient sans doute pour les autres enzymes du suc pancréatique notamment les enzymes protéolytiques.

La zone basale des cellules acineuses contient normalement de l'acide ribonucléique sous la forme de filaments connus depuis longtemps sous le nom d'ergastoplasme. Dans les cellules acineuses complètement dégranulées, on observe toujours une forte réduction de l'acide ribonucléique mais il ne disparaît jamais complètement, persistant probablement au niveau du chondriome comme les Vendrely l'admettent pour la cellule hépatique ([2]).

Dans le jeûne total, nous n'avons jamais observé aucune de ces images dans les cellules pancréatiques acineuses.

Dans les pancréas où l'on observe seulement une diminution du nombre des acini, dont les cellules contiennent des grains de sécrétion, ceux qui persistent sont toujours disposés autour des ilôts de Langerhans.

Les ilôts présentent également des modifications cytologiques. Il ne paraît pas y avoir de variation dans le nombre (polynésie) ou la taille (macronésie) des ilôts de Langerhans comme il en existe au contraire dans le jeûne total mais on observe des modifications de la formule cellulaire. D'une façon constante, il y a une forte réduction du nombre des cellules A qui, de 18 % à l'état normal tombent à 2 ou 3 %. Souvent même on assiste à leur disparition. Ce phénomène est inverse de celui que l'on observe dans le jeûne total [Sendrail, Bazex et Cahuzac ([3])], où il y a au contraire augmentation des cellules A, chez le Cobaye.

Si l'on admet que ces cellules produisent une hormone hyperglycémiante,

([2]) C. Vendrely et R. Vendrely, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 3333.
([3]) *C. R. Soc. Biol.*, 136, 1942, p. 730.

leur réduction de nombre peut être en rapport avec la richesse du régime en glucides.

Si l'on admet qu'elles sont en rapport avec la production d'hormone lipocaïque, on doit rapprocher ce fait de la surcharge lipidique constante du foie au cours du jeûne protidique. Mais on sait que cette surcharge s'observe aussi après pancréatectomie et après ligature des canaux pancréatiques ([4]). Dans notre cas, on réalise la suppression de l'activité glandulaire acineuse et il est possible que la surcharge lipidique du foie dépende de cette suppression. Nous avons observé de telles images au cours des toxicoses des enfants ([5]) et elles ont été décrites chez les gastrectomisés dénutris ([6]).

Il faut également rapprocher nos images pancréatiques de celles que nous avons observées au niveau du cortex surrénal où existe un ralentissement de l'activité se traduisant par une accumulation des lipides soudanophiles et du cholestérol. Une telle accumulation accompagne toujours, d'après nos constations ,la diminution du nombre des cellules A dans les ilôts ([7])

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Stérilisation totale des gonades après traitement par le phosphore radioactif, chez les Cyprinodontes :* Lebistes *et* Xiphophores. Note de M. **Jean Vivien**, présentée par M. Maurice Caullery.

Divers auteurs ayant étudié sur les Mammifères l'action de nombreux isotopes radioactifs, par administration interne, ont conclu, notamment à propos du ^{32}P, à l'impossibilité d'obtenir une stérilisation complète des testicules, même après administration de doses sub-léthales qui perturbent considérablement le développement et le métabolisme général de l'animal. Les effets enregistrés sur les ovaires, dans les mêmes conditions sont, en général, nuls ou peu concluants.

Nous avons déjà signalé ([1]) les involutions observées au début du traitement et fixé les conditions de l'administration du ^{32}P chez les Poissons; nous rapportons aujourd'hui les résultats enregistrés 100 à 130 jours après le début du traitement : d'une part, sur des adultes maintenus en milieu de radioactivité décroissante ou ramenés dès le 8e jour en milieu normal; d'autre part, sur de jeunes poissons mis en traitement avant l'âge de 1 mois ou dès la naissance.

([4]) E. Aubertin, A. Lacoste et R. Castagnou, *C. R. Soc. Biol.*, **118**, 1935, p. 149-151.

([5]) J. Verne, Julien-Marie, Ph. Seringe, S. Hébert et F. Pette, *XIIe Congrès des Pédiatres de Langue française*, 1949.

([6]) M. Sendrail in Froelich et Coll., *Acta Gastroenterologica Belgica*. **14**, 1951, p. 178.

([7]) J. Verne et S. Hébert, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 818.

([1]) J. Vivien, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 535.

Tous présentent, quel que soit le sexe, des gonades réduites à un simple cordon transparent, à partir du 100e jour.

Les animaux adultes, matures au moment de la mise en traitement, ont donc subi une involution complète des éléments germinaux et une résorption des éléments en gamétogénèse ou matures. Les testicules sont réduits aux tubules et aux voies déférentes dont l'épithélium, resté parfaitement fonctionnel, entoure une lumière vide de spermatophores mais pleine de sécrétions trophiques; du tissu conjonctif lacuneux, où ne figurent aucune cellules germinales ou sertoliennes, forme le seul vestige du cortex; les éléments du tissu interstitiel sont peu nombreux entre les tubules et paraissent très peu actifs. Les ovaires sont réduits à une gaine conjonctive entourant l'épithélium de la cavité ovarienne largement dilatée.

Les jeunes, traités avant l'âge de 1 mois ou dès la naissance, n'ont subi aucune poussée gamétogène et leur réserve de cellules germinales a été complètement détruite. Chez les ♂, la poussée et l'organisation tubulaire déférente du testicule s'est effectuée normalement ainsi que le développement de l'interstitiel. Les caractères sexuels secondaires s'étant différenciés à l'âge normal, on peut affirmer que le traitement, tout en stérilisant les gonades, n'a pas perturbé leur différenciation et leur évolution endocrinienne. Chez les ♀, la gonade unique est réduite à la cavité ovarienne ceinturée d'une gaine conjonctive contenant quelques éléments éosinophiles.

Un léger ralentissement de la croissance des jeunes au début du traitement se traduit par une taille plus faible des ♂ par rapport à ceux des élevages témoins. La sex-ratio, chez les jeunes traités dès la naissance n'a pas été modifiée par le traitement.

Après 130 jours, aucune régénération de la lignée germinale n'a été observée, après examen de 70 testicules et 47 ovaires, même dans le cas des animaux ramenés en milieu normal après 8 jours seulement de traitement.

L'analyse de la répartition du ^{32}P dans l'organisme au cours du traitement, faite à l'aide de la méthode des « traces histophotographiques » [2], nous a permis quelques remarques préliminaires intéressantes :

— dès le 4e jour, la présence du phosphore peut être décelée en forte concentration au niveau du tube digestif et au niveau des noyaux magnocellulaires, préoptique et périventriculaire;

— à partir du 6e jour, de nombreuses traces apparaissent au niveau de l'hypophyse épithéliale;

(2) Gros, Cüer et Rechenmann, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2236. La préparation des émulsions et les processus photographiques ont été mis en œuvre dans le laboratoire de MM. Cüer et Gros.

— à partir du 8e jour seulement, des concentrations de ^{32}P sont décelables au niveau des cystes à spermatocytes et à spermatogonies, dans le testicule.

L'observation du blocage des mitoses multiplicatives et maturatives dans le testicule, souligné par l'arrêt de l'évolution spermatogoniale et spermatocytaire dès le 6e jour — arrêt en tous points comparable à celui que nous avons observé plusieurs jours après hypophysectomie chez des poissons de même espèce — nous permet de formuler l'hypothèse d'une action précoce du ^{32}P sur les gonades, s'exerçant par l'intermédiaire du complexe hypothalamopituitaire. Cette action, comparable à celle d'une hypophysectomie temporaire, entraînerait l'involution des gonades sans altérer les réserves germinales et permettrait une restitution ultérieure de l'activité gamétogène. La concentration du ^{32}P, observée au niveau des gonades à partir du 8e jour, serait alors responsable des destructions locales plus profondes qui déterminent la stérilisation totale des gonades en détruisant le stock des cellules germinales et sertoliennes sensibles aux radiations β du phosphore. Cette dernière action est tout à fait comparable à celle observée après irradiation localisée par les rayons X ([3]).

Des expériences en cours nous permettront de préciser si des traitements de durée inférieure à 8 et à 6 jours permettent de limiter l'involution et d'obtenir une restitution rapide de l'activité gamétogène, voire même une régénération de la lignée germinale telle qu'elle a été signalée par divers auteurs à propos d'autres Vertébrés. De telles restitutions ou régénérations ne se sont produites chez aucun de nos animaux dans la limite des 130 jours d'observation.

Les observations ci-dessus sont également favorables à l'hypothèse d'un contrôle neurosécrétoire du fonctionnement hypophysaire par les noyaux magnocellulaires hypothalamiques, tel qu'il a été mis en évidence, au cours de ces dernières années, chez les Mammifères et récemment chez les Oiseaux.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action du benzoate d'œstradiol sur la différenciation sexuelle des embryons de* Scylliorhinus canicula *C.* Note de M. **Jean-Jacques Thiebold**, présentée par M. Maurice Caullery.

Sans inhiber la différenciation des ptérygopodes, le benzoate d'œstradiol administré à faibles doses provoque l'intersexualité de la gonade et la persistance des canaux de Müller chez les mâles génétiques de *Scylliorhinus canicula*. Il provoque, dans les deux sexes, la différenciation précoce des organes nidamentaires.

([3]) J. Vivien, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2394; E. Follenius, *C. R. Soc. Biol.*, **146**, 1952, p. 1776-1778.

L'injection de 1/20e de milligramme de benzoate d'œstradiol dans le sac vitellin d'embryons de Roussette au stade indifférencié (9-15 mm) nous a permis d'obtenir la transformation de mâles génétiques en intersexués.

Les gonades de ces embryons traités ont la structure de très jeunes ovotestis. On y distingue une région corticale dorsale comparable au cortex d'un ovaire de même âge, et une région médullaire dans laquelle ont migré quelques cellules germinales. La structure de cette région médullaire diffère de celle de testicules témoins, par le fait que les gonies y sont beaucoup plus rares et qu'elles n'y sont pas disposées en files de 4 à 5 éléments, mais éparpillées dans un stroma lâche.

Nous avons indiqué antérieurement (1) que les canaux de Müller entraient en régression chez les mâles normaux de taille comprise entre 3 et 4 cm. Au stade où nos animaux d'expérience ont été sacrifiés (5 à 7 cm) les mâles témoins présentent comme seuls vestiges mülleriens l'extrémité céphalique de ces canaux, se terminant en cul-de-sac au niveau du premier segment du mésonéphros. Or, sous l'effet du benzoate d'œstradiol, les canaux de Müller persistent sur toute leur longueur chez tous les embryons génétiquement mâles.

Outre le maintien de ces canaux, on peut observer une hypertrophie considérable de leur partie proximale. Les coupes histologiques faites à ce niveau ont montré l'évagination dorsale et ventrale de l'épithélium dans la lumière du canal, ce qui correspond, selon toute vraisemblance, au début de la différenciation de l'organe nidamentaire. Il est bon de noter que, dans la morphogénèse normale, ce début de différenciation se place chez les jeunes femelles ayant atteint la taille de 58 cm (2). Il s'agirait donc d'une induction extrêmement précoce de cette différenciation.

Les différenciations copulatrices de la nageoire pelvienne se sont développées normalement chez les embryons mâles traités par le benzoate d'œstradiol. Des séries expérimentales utilisant des doses plus fortes d'hormone sont en cours, qui permettront de savoir si le seuil de sensibilité de ces organes au benzoate d'œstradiol est plus élevé que celui des autres éléments du tractus génital.

Sur les femelles traitées par le benzoate d'œstradiol, nous avons observé une accélération dans la régression de la gonade gauche, et l'hypertrophie de la partie proximale des canaux de Müller, également enregistrée chez les mâles et interprétée comme un début de différenciation des organes nidamentaires.

---

(1) J. J. Thiebold, *Bull. Soc. Zool.*, 77, 1952, p. 470.

(2) E. Faure-Frémiet, *Bull. Biol.*, 76, 1942, p. 244.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Accumulation d'un glucide non identifié dans les cultures d'un mutant de* Streptobacterium plantarum. Note de M. **Benoît Wurtz**, présentée par M. Roger Heim.

En partant de cultures de Streptocoques lactiques, ou de grains de Kéfir, Gibshman [1] a isolé des bactéries mobiles, Gram négatives, douées d'un fort pouvoir protéolytique et ne rentrant d'après lui dans aucun des groupes actuellement décrits. Nos précédentes recherches [2] ont montré que des germes présentant les mêmes caractéristiques morphologiques et très répandus dans le règne végétal, sont à considérer comme des mutants de *Sbm. plantarum.* Il est possible en effet de provoquer systématiquement la transformation d'un certain nombre de ces cellules Gram négatives, mobiles, en éléments immobiles, Gram positifs, présentant toutes les caractéristiques de *Sbm. plantarum*, en cultivant le mutant dans un milieu attaqué au préalable par ce dernier germe, après avoir reglucosé le milieu, réajusté à pH 6,0 et stérilisé. Dans un tel milieu le métabolisme glucidique présente une particularité se traduisant par l'accumulation d'une substance réductrice qui ne se forme ni dans les cultures du mutant en bouillon glucosé ordinaire, ni dans celles de *Sbm. plantarum*, substance qui n'a pas été identifiée au cours des présentes recherches, mais qui est obtenue et caractérisée de la façon suivante :

Les bouillons de culture âgés de 60-80 h, ayant atteint en moyenne un pH 4,5, débarrassés des corps microbiens par centrifugation, sont concentrés et additionnés de 12-15 fois leur volume d'alcool à 96°. Le précipité qui se dépose est recueilli après 4-5 h de contact et dissous dans un peu d'eau. La solution est centrifugée. Le liquide clair surnageant est concentré, traité à l'alcool comme précédemment. Le précipité est à nouveau récolté et dissous dans l'eau. Cette solution, de couleur brune, qui réduit la liqueur de Fehling, renferme encore des substances azotées que l'on élimine par l'hydroxyde de Zn ($SO_4Zn + NaOH$). On obtient une solution pratiquement incolore, présentant encore un très net pouvoir réducteur vis-à-vis de la liqueur de Fehling, mais non vis-à-vis de celle de Barfoed (acétate de Cu) : en partant de 100 cm^3 de bouillon de culture, on aboutit à une solution renfermant en moyenne 150 mg % de substance réductrice exprimée en glucose. Cette substance donne une phénylosazone qui n'apparaît qu'au refroidissement. Son aspect microcristallin est analogue à celui de la lactosazone (oursins radiés). Elle présente les mêmes carac-

---

[1] *Microbiologia S.S.S.R.*, **14**, 1945, p. 403.

[2] *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 327 et 456; *Bull. Soc. Ch. Biol.*, **34**, 1952, p. 790; *Ann. Inst. Nat. Agr.*, 1952, p. 39.

tères de solubilité et un F 208-210° (bain de Hg). Cette substance n'est constituée ni par du glucose, ni par un cétose (réaction négative à la phloroglucine), ni par un pentose ou un acide uronique (pas de production de furfural), ni par un dérivé phosphoré. D'autre part, le fait qu'elle ne réduit les sels de Cu qu'en milieu alcalin et qu'elle précipite à l'alcool, est également compatible avec l'hypothèse de la présence d'un diholoside (le lactose, par exemple, précipite bien dans ces conditions). Enfin, l'étude du pouvoir réducteur conduit à une conclusion analogue. Cette grandeur, définie par le poids de Cu précipité par 100 mg de substance, a été déterminée sur le produit d'extraction brut : la valeur obtenue oscille entre 131,2 et 144,9 mg de Cu, alors que pour le lactose elle est de 131,4 mg.

En résumé, la substance réductrice qui s'accumule dans les cultures du mutant effectuées en présence des productions du *Sbm. plantarum* peut être considérée comme un dérivé de polymérisation, du type diholoside. Sa formation intéresse les premiers stades de la fermentation du glucose. L'identification de ce glucide apportera un élément nouveau dans l'étude du mécanisme biochimique de la mutation au cours de laquelle il se produit.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la formation d'un substrat de la D-acidaminodéshydrogénase dans les tissus sains et néoplasiques.* Note de MM. **Paul Boulanger** et **Roger Osteux**, présentée par M. André Mayer.

L'incubation d'homogénats de muqueuse intestinale en présence d'acide pyruvique conduit à la formation d'une petite quantité d'un substrat oxydable par la D-acidaminodéshydrogénase avec libération d'ammoniaque (probablement de la D-alanine). Le tissu d'épithélioma de Guérin donne dans les mêmes conditions un pourcentage de forme D beaucoup plus élevé, de l'ordre de 10 % par rapport à l'alanine totale.

L'éventualité d'une synthèse symétrique d'acides aminés *in vivo*, dont la preuve a été faite chez certains organismes inférieurs (acide D-glutamique de *B. anthracis*, etc.), a été également envisagée chez les animaux supérieurs, mais elle n'a reçu jusqu'à présent aucune confirmation expérimentale (*cf.* en particulier les travaux de Shemin et Rittenberg, effectués au moyen d'acides aminés marqués par ^{15}N) (1).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette question en mettant en œuvre les méthodes d'isolement et d'identification des acides aminés et des acides cétoniques par chromatographie sur papier.

(1) *J. Biological. Chem.*, **151**, 1943, p. 507.

Nos essais ont porté sur des homogénats de muscle, de foie, de rein, de muqueuse intestinale, de métastases d'Épithélioma de Guérin du Rat, qui sont laissés plusieurs heures en aérobiose au contact d'acides α-cétoniques et d'ions ammonium. Le mélange est déféqué par l'alcool éthylique ou l'acide trichloracétique, et les acides cétoniques sont éliminés par passage sur une colonne de résine à échange d'ions; dans certaines expériences, nous avons soumis la solution à une électrodialyse qui a permis d'obtenir trois fractions : anodique (acides aminés dicarboxyliques), médiane (a. a. neutres) et cathodique (a. a. basiques). La désamination est effectuée ensuite en présence d'une préparation purifiée de D-acidaminodéshydrogénase; on réalise une série de témoins par addition de benzoate de sodium, inhibiteur spécifique de la D-acidaminodéshydrogénase, et par incubation séparée de la solution et de la préparation enzymatique. Cette opération a lieu soit en fioles coniques au bain-marie à 37,5° C sous courant d'oxygène et agitation, soit en fioles manométriques de Warburg; dans ce cas, l'oxygène consommé et l'ammoniaque formée sont mesurés suivant le mode opératoire habituel. Les acides α-cétoniques sont transformés en dinitrophénylhydrazones que l'on identifie par chromatographie sur papier. Enfin, on estime la quantité d'amino-acides qui a pris naissance au cours de l'incubation initiale grâce à des chromatogrammes sur papier bidimensionnels, en présence de témoins titrés.

Voici le résumé de nos résultats :

1° les essais ont été négatifs pour les tissus musculaire, rénal et hépatique;

2° l'incubation de muqueuse intestinale en présence d'acide pyruvique et d'acide oxalo-acétique conduit à la formation d'une quantité mesurable de D-amino-acide, probablement de la D-alanine; sur les chromatogrammes des dinitrophénylhydrazones après désamination, la tache de l'hydrazone pyruvique est intense, alors qu'elle est à peine décelable sur les témoins; on observe souvent en même temps une tache petite, mais nette, au niveau où se situent normalement les hydrazones d'acides céto-dicarboxyliques. La désamination en fioles de Warburg a donné des nombres que l'on peut considérer comme significatifs et dont nous donnons un exemple dans le tableau ci-dessous. Rapportés à la quantité d'alanine totale estimée en chromatographie bidimensionnelle, ces nombres correspondent à 2 ou 3 % d'isomère D;

3° avec le tissu de métastases d'Épithélioma de Guérin, les résultats sont beaucoup plus caractéristiques encore, et la formation de D-amino-acide atteint des proportions notables, même sans addition d'acide cétonique; nous avons vérifié qu'il ne s'agissait pas d'une libération autolytique de D-amino-acides préexistant dans les protéines, ni d'une racé-

misation au cours de l'incubation, en effectuant une hydrolyse enzymatique prolongée (pepsique et pancréatique) d'un homogénat : aucun indice de la présence d'acides aminés non naturels n'a pu être décelé. Ici encore, la seule tache caractéristique des chromatogrammes des dinitrophénylhydrazones est celle de l'hydrazone pyruvique.

	Alanine totale (mg).	D-alanine (mg).	Forme D (%).
Muqueuse intestinale (n° 50) (fraction acides aminés neutres).			
1	20,0	0,48	2,4
2	16,0	0,28	1,1
3	8,0	0,16	2,0
Épithélioma de Guérin (n° 52) (fraction acides aminés neutres).			
1	17,5	1,31	7,4
2	12,5	1,39	11,1
3	5,0	0,31	6,2
H	11,6	0	0

1, incubation en présence de pyruvate; 2, incubation sans addition d'acide α-cétonique; 3, témoin non incubé; H, hydrolysat enzymatique.

En conclusion, nos résultats permettent d'envisager, au niveau de la muqueuse intestinale et surtout du tissu néoplasique d'Épithélioma de Guérin, l'existence d'un processus de synthèse symétrique de la fonction α-amino-acide.

DERMATOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le mécanisme physio-pathologique de l'eczéma de sensibilisation*. Note de M. **Jacques Charpy**, présentée par M. René Leriche.

L'eczéma de sensibilisation à un allergène donné est une réaction cutanée d'une grande banalité, qu'on peut reproduire expérimentalement chez le cobaye, en faisant, par exemple, des onctions quotidiennes d'une pommade, contenant 10 % de paraphénylène diamine (PPD) dans un excipient gras, sur un territoire cutané préalablement épilé. La dermite apparaît sur place après un délai de 8 à 15 jours. Dès lors, toute la surface tégumentaire de l'animal se trouve sensibilisée à la PPD, de sorte que toute nouvelle application du produit, en un point quelconque de la peau, déterminera, en ce point, une lésion d'eczéma caractéristique en 48 h.

Ces faits sont bien connus depuis longtemps. La plupart des auteurs les interprètent comme la conséquence d'un conflit antigène-anticorps, qui se déroulerait non pas dans les humeurs, mais dans la peau elle-même. Le délai d'incubation de l'eczéma serait le temps nécessaire à la formation des anticorps et à leur transport jusqu'à la peau.

Des recherches faites en collaboration avec L. Oddoze, A. Stahl, M. Peyron et R. Mancy, montrent que *le mécanisme de l'eczéma est essentiellement et primitivement nerveux.*

Chez le Cobaye, on peut déclencher constamment un eczéma *immédiat* de sensibilisation à la paraphénylènediamine (PPD), en réalisant *une irritation bipolaire spécifique de la voie sensitive périphérique.* Il suffit pour cela de mettre l'allergène en contact simultanément, avec les terminaisons tactiles périphériques, et avec des centres trophiques situés en amont sur la voie sensitive.

a. On dépose quelques gouttes d'une solution aqueuse de PPD à 1 %, sur les ganglions postérieurs des nerfs rachidiens D 10, D 11, D 12 du côté droit. Immédiatement après, on applique une pommade à 10 % de PPD (ou une solution pénétrante à 1 %) sur deux territoires cutanés différents préalablement épilés : α. sur le flanc droit, c'est-à-dire sur le territoire sensitif correspondant aux racines traitées. β. sur la région axillaire gauche. Des biopsies cutanées de ces territoires, pratiquées 24 à 48 h plus tard, montrent, dans tous les cas *des lésions en foyers caractéristiques de l'eczéma.*

b. On obtient les mêmes résultats, si la solution aqueuse de PPD est déposée non plus sur les ganglions postérieurs, mais sur les cordons postérieurs de la moelle, à n'importe quelle hauteur.

c. Le mécanisme de la réaction est central, vraisemblablement diencéphalique. En effet, toute section de la moelle faite au dessus du territoire en expérience, supprime toute réaction cutanée.

D'autre part, avec H. Gastaut et Mme Roger [1], nous avons constaté que les poussées aiguës d'eczéma de contact chez l'Homme s'accompagnaient régulièrement d'une accélération des rythmes de fond de l'électroencéphalogramme, et parfois d'autres anomalies des tracés. Ce mécanisme central explique enfin que bien que nous ayons dans certaines de nos expériences créé l'irritation bipolaire sur une ou deux racines sensitives seulement, la sensibilisation ait d'emblée diffusé à toute la surface cutanée.

---

(1) J. Charpy, H. Gastaut, E. Calas et Mme A. Roger, *Soc. Fr. Dermat. et Syph.*, 1952.

d. L'application de l'allergène au contact du cortex cérébral sur le lobe pariétal droit, détermine une hémisensibilisation controlatérale exclusive ou préférentielle. En effet, les applications percutanées de l'allergène déterminent du côté traité des lésions minimes ou nulles, et de l'autre côté, au contraire, des images histologiques caractéristiques.

Ces résultats, obtenus avec la paraphénylènediamine ont été retrouvés avec d'autres allergènes.

Nous avons ainsi, *pour la première fois, réalisé d'emblée une sensibilisation de type eczéma*, et *montré que la création d'une irritation bipolaire spécifique de la voie sensitive périphérique est nécessaire et suffisante pour obtenir un syndrome vésiculeux d'eczéma.*

Un mécanisme semblable se retrouve dans d'autres syndromes vésiculeux (herpès, zona) déclenchés par la présence simultanée de virus au niveau des terminaisons sensitives de la peau, et dans les ganglions postérieurs. Les différences histologiques ou éruptives qui séparent ces syndromes vésiculeux de celui de l'eczéma, tiennent à des facteurs infectieux et d'immunité qui jouent dans un cas et pas dans l'autre.

Notre expérimentation est de nature à éclairer les eczémas de contact de l'Homme : l'hypothèse peut être retenue que l'allergène, mis en contact avec la peau, traverse celle-ci, arrive d'abord au contact des terminaisons sensitives, puis est véhiculé le long des nerfs sensitifs jusqu'aux cellules des ganglions postérieurs. La sensibilisation serait créée à ce moment là. En faveur de cette hypothèse joue le fait que le délai d'incubation d'un eczéma de contact est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la distance qui sépare la peau traitée du ganglion postérieur correspondant. D'autre part, il ne semble pas possible de créer un eczéma de contact sur un territoire de peau, dont la racine sensitive a été sectionnée et a dégénéré. L'emploi d'allergènes marqués permettrait sans doute de confirmer cette hypothèse.

Conclusions. — L'eczéma de sensibilisation est un syndrome d'irritation bipolaire de la voie sensitive périphérique, créé spécifiquement par la présence simultanée d'un allergène au contact des terminaisons sensitives cutanées, et d'un centre trophique sensitif situé en amont. Dans les dermites de contact, l'allergène atteint d'abord les terminaisons périphériques, puis est véhiculé jusqu'aux ganglions postérieurs. La sensibilisation est alors créée; elle s'étend à toute la surface cutanée.

Un syndrome identique d'irritation bipolaire portant sur d'autres voies sensitives est vraisemblablement à la base d'autres manifestations allergiques spécifiques (asthme, colites, etc.).

CANCÉROLOGIE. — *Étude d'une relation entre* pK *et pouvoir cancérogène pour deux séries de benzacridines.* Note (*) de Mme **Monique Pagès-Flon**, MM. **N. P. Buu Hoï** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans le cadre des substances étudiées, il existe une relation entre le pK des molécules polycycliques azotées et le pouvoir cancérogène, relation qui avait été postulée par la théorie. Si cette relation se vérifie expérimentalement dans d'autres séries, on aura là une possibilité intéressante de recoupement de résultats biologiques et de calculs théoriques, par une méthode physico-chimique précise.

On sait que chez les hydrocarbures polycycliques dérivés du 1.2 benzanthracène, le pouvoir cancérogène croît avec la charge de la région mésophénanthrénique (région K) ([1]), et que, d'autre part, chez les noyaux azotés, le pK croît avec la charge de l'hétéroatome par stabilisation de l'ion basique ([2]). Des substituants du type des radicaux méthyles, en perturbant la répartition des densités d'électrons π de chaque atome de carbone, modifient en particulier les charges de ces deux régions. L'apport de charge sur un certain atome s d'une molécule conjuguée, dû à un substituant placé sur un atome r de cette molécule est donné, en première approximation, par la relation $dq_s = \pi_{rs}\,\alpha_r$ si $d\alpha_r$ représente la perturbation produite par la substitution sur le terme coulombien de l'atome r et π_{rs} la polarisabilité mutuelle entre les atomes r et s.

Les polarisabilités mutuelles du 1.2-benzanthracène n'étant pas encore toutes connues, nous donnons dans le tableau I, celles de l'anthracène ([3]).

Tableau I.

r.	π_{r9}.	π_{r1}.	π_{r8}.	$\pi_{r1}+\pi_{r8}$.	π_{r5}.	π_{r6}.	$\pi_{r5}+\pi_{r6}$.
10..........	— 0,22	0,0142	— 0,0402	— 0,026	0,043	— 0,054	— 0,012
4...........	— 0,04	0,0040	— 0,0084	— 0,004	0,008	— 0,010	— 0,002
3...........	+ 0,014	— 0,0124	0,0040	— 0,008	— 0,012	0,001	— 0,011
2...........	— 0,054	0,0010	— 0,0124	— 0,011	0,004	— 0,012	— 0,008
1...........	0,043	— 0,010	0,008	— 0,002	0,0040	— 0,008	— 0,004

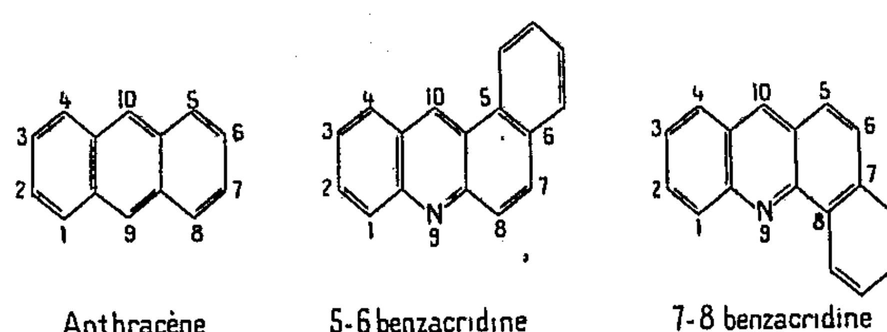
(*) Séance du 27 mai 1953.

([1]) *Voir* par exemple O. Schmidt, *Z. Phys. Chim.*, 1938, **39**, p. 59; 1939, **83**, p. 185; 1939, **44**, p. 193; *Naturwiss*, 1941, **29**, p. 146; A. Pullman, *Thèse*, Sciences, Paris, 1946; P. et R. Daudel, *Extrait de la Biologie médicale*, vol. 39, juillet-août 1950, n° 4; H. H. Greenwood, *British J. Cancer*, 1951, vol. 5, p. 441.

([2]) Albert, Goldacre et Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240; R. Daudel et O. Chalvet, *J. Chim. Phys.*, **46**, 1949, n° 7-8.

([3]) H. C. Longuet-Higgins et C. A. Coulson, *J. Chem. Soc.*, London, 1949, p. 971.

Ce tableau montre que les deux positions de substitution qui augmentent le plus la charge en 9 (position de l'azote dans les benzacridines) sont aussi parmi celles qui augmentent le plus les charges aux sommets 5 et 6 (zone K des 7.8-benzacridines) et aux sommets 7 et 8 (zone K pour les 5.6-benzacridines).



Ceci confirme l'hypothèse suggérée récemment, que les benzacridines angulaires à pK élevés devraient être les plus cancérogènes ([4]).

Les résultats expérimentaux rassemblés dans le tableau II sont en accord avec cette proposition.

TABLEAU II.

Série des 7.8-benzacridines.	pK_a.	I*.	B*.	Série des 5.6-benzacridines.	pK_a.	I*.	B*.
3-10 diméthyl.......	4,26	40,8	81 ([5])	2-10 diméthyl	5,13	0	8 ([5])
2-10 diméthyl.......	2,99	64,1	54 ([5])	10 diméthyl	4,60		
1-3-4-10 tétra.......	3,98			1-2-10 trim.	4,59	0	0 ([6])
1-2 diméthyl........	3,74	0	0 ([6])	2 méthyl	4,52	0	([6])
2 méthyl...........	3,68	0	0 ([6])	3 méthyl	4,22		
4 méthyl...........	3,67	0	0 ([6])	non méthylée	3,95		
6-10 diméthyl.......	3,63	0	0 ([6])				
non méthylée.......	3,24						

I* : Index expérimentaux du pouvoir cancérogène par injection.
B* : Index expérimentaux du pouvoir cancérogène par badigeonnage.

Les valeurs des pK figurant dans le tableau ci-dessus ont été déterminées par titrage potentiométrique. Après purifications des substances étudiées, par chromatographie et recristallisations dans l'éther de pétrole, 10 cm³ d'une solution alcoolique M/600 de chacune des benzacridines sont neutralisés par de l'acide chlorhydrique N/600. L'opération s'effectue à température constante et sous agitation permanente, dans un bécher où plongent les électrodes de

([4]) R. DAUDEL, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1241.

([5]) BUU-HOÏ, DAUDEL et DAUDEL, LACASSAGNE, LECOQ, MARTIN et RUDALI, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 238.

([6]) ZAJDELA et BUU-HOÏ, *Acta Union Inter. contre cancer*, 7, 1950, n° 1.

verre et calomel. Les solutions alcooliques utilisées sont obtenues par dissolution de la substance dans un mélange eau-alcool à 70 % d'alcool, proportions convenables pour les solubilités des différentes benzacridines, l'eau ayant été au préalable soigneusement purifiée par distillations, et fraîchement préparée.

Les valeurs des pK_a rassemblées dans le tableau ci-dessus résultent d'une moyenne de 20 à 25 déterminations effectuées entre 10 et 90 % de neutralisation. Les valeurs des pK pour des solutions à 70 % d'alcool des 5.6- et 7.8- benzacridines non méthylées résultent d'une extrapolation des valeurs obtenues par Albert et ses collaborateurs ([7]) à partir de solutions à 50 et à 0 % d'alcool de ces mêmes benzacridines.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 10 m.

L. B.

([7]) Albert, Goldacre et Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 2240-2249.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 JUIN 1953.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE DE BROGLIE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Edwin Hubble**, Correspondant de l'Académie, Directeur de l'Observatoire de Pasadena (Californie), qui assiste à la séance.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Péganacées. Développement de l'embryon chez le* Peganum Harmala *L.* Note de M. **René Souèges**.

Le *Peganum Harmala* présente quelques variations dans les formes embryonnaires. Cependant, en général, par ses caractères embryogéniques fondamentaux, il se rapproche des *Helianthemum* et du *Radiola linoides*. Il ne s'écarte du *Ruta graveolens* que par sa tétrade en C_2. Des différences autrement profondes le séparent des Zygophyllacées.

Le nombres des espèces qui n'ont pas encore trouvé leur vraie place dans la systématique est plus important qu'on ne le croit généralement. Dernièrement A. Lebègue (1) a envisagé le cas des *Parnassia*. Pour ce qui est des *Peganum*, l'on est encore dans le plus grand embarras ; l'on demeure confondu devant le désordre qu'offrent à leur sujet les classifications. Certains les rangent parmi les Zygophyllacées ; mais cette dernière famille est tantôt classée dans les Rutales, tantôt parmi les Géraniales ; L. Beille (1935) la considère comme formant transition entre ces deux alliances. D'autres auteurs rattachent directement les *Peganum* aux Rutacées. Ph. Van Pieghem (1906) les élève au rang d'une famille particulière qu'il incorpore aux Géraniales, à côté des Géraniacées et des Elatinacées, alors qu'il fait entrer les Zygophyllacées dans les Oxalidales, alliance correspondant dans l'ordre des Primulinées, à l'alliance des Géraniales dans l'ordre des Renonculinées.

---

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1693.

L'embryogénie dont les données étaient jusqu'ici très imparfaites n'a pu intervenir dans les discussions. *Étant essentiellement la science des origines*, elle doit être cependant en mesure d'apporter des arguments décisifs en faveur de l'une ou de l'autre des opinions émises dans des directions si profondément divergentes.

Les deux cellules superposées qui s'observent à la première génération à partir de l'œuf (*fig.* 1) donnent, chez le *Peganum Harmala*, à la deuxième génération, une tétrade en C_2 (*fig.* 3); à la troisième génération (*fig.* 2), un proembryon octocellulaire offrant 4 quadrants en 2 dyades superposées; à la quatrième génération, un proembryon hexadécacellulaire dont la figure 14 reproduit une forme très rapprochée comportant 8 octants engendrés par segmentation verticale des quadrants. Entre ces formes-types ont été observées des

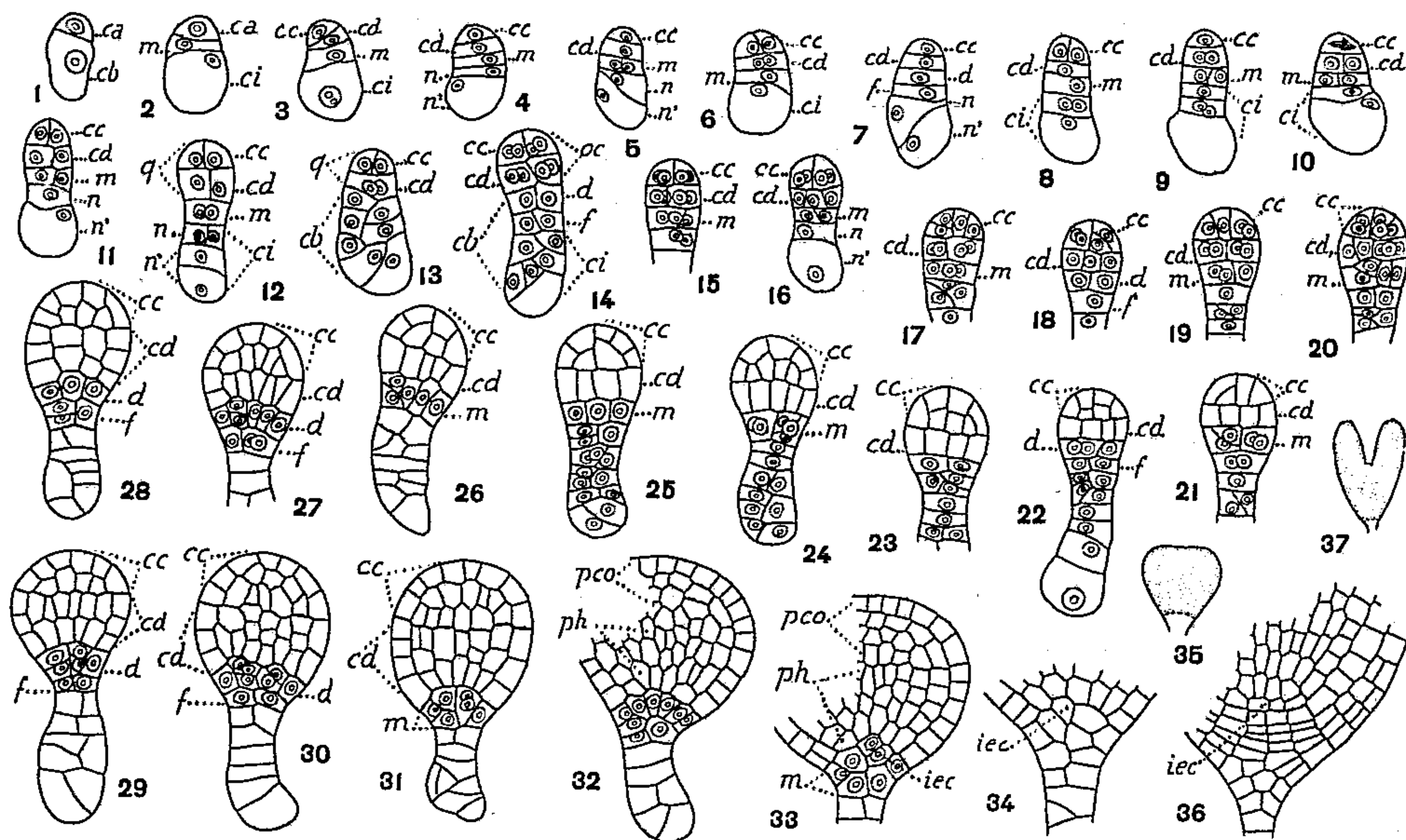


Fig. 1 à 37. — *Peganum Harmala* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *m* et *ci*, cellule-fille de *cb*; *n* et *n'*, cellule-fille de *ci*; *cc*, cellule-fille supérieure de *ca* ou partie cotylée, *pco*; *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou partie hypocotylée, *ph*; *d* et *f*, cellules-filles de *m*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine. En 35 et 37, aspect général des formes d'où sont tirés les détails des figures 34 et 36. G. = 260.

intermédiaires : l'une, en 4, pentacellulaire, résulte du cloisonnement de la cellule inférieure *ci* de la tétrade en deux éléments superposés, *n* et *n'*; d'autres, en 5, 6, 7, hexacellulaires, différant entre elles soit par l'antériorité des segmentations dans les deux éléments *cc* et *cd* (*fig.* 6), soit par la direction des cloisons de séparation dans l'élément *m*, direction verticale en 5, transversale en 7 ; enfin, dans les exemples des figures 8, 9 et 10, les divergences sont dues simplement aux divisions plus ou moins précoces de tel ou tel blastomère.

La variation qui se rattache à la segmentation longitudinale ou transversale de l'élément *m* de la tétrade revêt une certaine importance, car elle entraîne, au cours des processus ultérieurs du développement, la génération de deux séries de formes, dans lesquelles l'hypophyse se développe tantôt aux dépens de *m*, tantôt aux dépens de *d*, cellule-fille supérieure

de *m*. Ainsi, en 15, 16, 17, 19, 20, 21, 24, 26, 31, 34, dans la généralité des cas, semble-t-il, le blastomère *m* contribue seul à la construction de l'hypophyse, tandis que, dans les figures 14, 18, 22, 27, 28, 29, 30 et probablement 32, l'élément *m* s'étant divisé transversalement, sa cellule-fille supérieure *d* produit l'hypophyse et sa cellule-fille inférieure, *f*, entre dans la constitution du suspenseur. Dans les figures 20, 21, 24, des cloisons obliques semblent présider à la différenciation précoce du *iec* aux dépens des quatre cellules circumaxiales, homologues de quadrants hypophysaires, qui se constituent (*fig.* 17, 19) par cloisonnement vertical des deux cellules tout d'abord juxtaposées engendrées par *m* (*fig.* 5, 9 à 12).

Les octants supérieurs (*cc*, *fig.* 14 à 16) produisent la partie cotylée. Les premières cloisons dans leur intérieur sont quelquefois tangentielles (*fig.* 18 à d., 21 à g.), mais généralement anticlines, à direction horizontale (*fig.* 17 à g., 20 à d.), le plus souvent verticale (*fig.* 17, 21 à d., 19 à g.). Les octants inférieurs (*cd. fig.* 14, 15) engendrent la partie hypocotylée. En 18, 20, 27, par divisions longitudinales, ils ont donné naissance à une assise cellulaire, qui, plus tard, par segmentations transversales, produit deux, trois (*fig.* 28 à 31) nouvelles assises et finalement tout l'hypocotyle.

Aux dépens de la cellule inférieure *ci* de la tétrade se développe le suspenseur. Elle se partage généralement en deux éléments superposés *n* et *n'* (*fig.* 4, 5, 7, 10, 11), qui se segmentent ensuite, à leur tour, selon des processus irréguliers et fort variables. Les figures 22, 26, 28 à 33 donnent une idée du mode de construction, de la forme générale et des dimensions du suspenseur engendré.

Comme le démontrent ces observations, l'embryon du *Peganum Harmala* se range dans la première période du système embryogénique, dans la série C de ce système par sa tétrade en C et dans la sous-série a, variante a_1 de cette série par le mode de formation et la disposition des quadrants. La cellule basale engendrant une hypophyse véritable et le suspenseur, il se rattache au mégarchétype IV et vient ainsi prendre place dans la case que commande l'*Helianthemum guttatum* et où se trouve déjà le *Radiola linoides* [2], Linacée de l'alliance des Géraniales. Mais le *Peganum* offrirait des caractères plus primitifs que ces deux dernières espèces par l'équipollence plus durable de division de ses premières blastomères et par la formation de quadrants hypophysaires.

Chez le *Ruta graveolens* [3], qui a été rangé dans le premier groupe embryogénique étant donnée sa tétrade en A_2 d'où dérivent quatre quadrants disposés en deux dyades superposées, ont été rencontrées de jeunes formes semblables à celles qui sont figurées ici même en 4, 6, 8, 11. Chez le *Ruta*, en outre, comme chez le *Peganum*, la construction de l'hypophyse procède par formation de quadrants hypophysaires. S'il avait été possible de rattacher, dans tous les cas, les formes proembryonnaires du *Ruta* à une tétrade en C_2, cette plante aurait trouvé place, comme le *Peganum*, dans la famille embryogénique de l'*Helianthemum guttatum*.

---

(2) R. Souèges, *Embryogénie et classification*, 3e fasc. p. 71, Paris, 1948; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 84, 1937, p. 297.

(3) R. Souèges, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1957; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1926, p. 249 et 253.

Les caractères embryogéniques du *Peganum* n'autorisent aucun rapprochement avec les Zygophyllacées déjà examinées ([4]). D'autre part, on ne voit pas quelles sérieuses critiques on pourrait adresser aux auteurs qui érigent les *Peganum* en une famille spéciale en la rattachant aux Géraniales où les Linacées trouvent place également.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation du glucose par des bactéries du genre* Pseudomonas. Note de MM. **Maurice Lemoigne**, **Henri Blachère** et **Jean-Paul Aubert**.

Beaucoup de bactéries du genre *Pseudomonas* (Ps) oxydent le glucose en acide gluconique et souvent en acide α-cétogluconique qui sont quelquefois eux-mêmes dégradés.

On sait d'autre part que le glucose peut être oxydé par quatre systèmes enzymatiques différents. Il peut être phosphorylé en glucose-6-phosphate qui est transformé en acide 6-phosphogluconique par une déshydrogénase dont le coenzyme est le triphosphopyridinenucléotide (TPN), c'est le cas de la levure ([1]). Le glucose peut être oxydé sans phosphorylation en acide gluconique par l'enzyme d'Harrison dont le coenzyme est le diphosphopyridinenucléotide (DPN) ([2]), c'est le cas de certains tissus animaux. Le même résultat peut être obtenu par la déshydrogénase de Müller dont le coenzyme serait le flavineadéninedinucléotide ([3]). On trouve cet enzyme chez certaines souches de *Penicillium*. Enfin, récemment, Aubert, Milhaud et Gavard ont montré l'existence dans *Neisseria winogradskyi* d'un enzyme, vraisemblablement du type oxydase, qui transforme également le glucose en acide gluconique mais qui diffère des enzymes précédents et qui, après inactivation, est réactivé par les ions Mg^{++} et surtout Mn^{++} ([4]).

Nous avons recherché si l'un de ces quatre systèmes enzymatiques existe dans les bactéries du genre *Pseudomonas*. Kœpsell ([5]) avec des bactéries proliférantes et Entner et Doudoroff ([6]) avec un extrait enzymatique admettent, avec les souches de *Pseudomonas* qu'ils ont étudiées, qu'il y a phosphorylation avant oxydation. Au contraire Stockes et Campbell ([7]) utilisant des cellules desséchées de *Ps. æruginosa* concluent

([4]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1817; 236, 1953, p. 1316.

([1]) O. Warburg, W. Christian et W. Griese, *Biochem. Z.*, 282, 1935, p. 157.
([2]) *Biochem. J.*, 25, (2), 1951, p. 1016.
([3]) *Erg. Enzymforsch.*, 5, 1936, p. 259.
([4]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1165.
([5]) *J. Biol. Chem.*, 186, 1950, p. 743.
([6]) *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 853.
([7]) *Arch. Biochem.*, 30, 1951, p. 121.

que la phosphorylation n'est pas nécessaire à l'oxydation, mais ils n'ont pas étudié la nature de l'enzyme oxydant. Tout récemment Wood et Schwerdt ([8]) utilisant un extrait de *Ps. fluorescens* trouvent que cet extrait, formé d'une suspension de particules, oxyde le glucose-6-phosphate ainsi que le 6-phosphogluconate et transforme directement le glucose en acide gluconique puis en acide α-cétogluconique sans phosphorylation. Les auteurs admettent que les cytochromes *c* et *b* jouent un rôle dans cette oxydation, malgré l'absence de cytochrome oxydase.

Nous avons travaillé particulièrement avec *Ps.* 14 A isolé par Villecourt, Blachère et Jacobelli. Il est très abondant dans le sol et peut être rapproché de *Ps. ovalis.* Par comparaison nous avons également étudié *Ps.* 5 B qui peut être apparenté à *Ps. lemonieri* et *Ps. angulata* parasite du tabac. Les cultures ont été faites en milieu synthétique liquide nitraté où le glucose ($c = 3$ %) est le seul substrat organique; elles sont constamment agitées à 30°.

1. Essais avec des cellules non proliférantes. — Les expériences sont faites à l'appareil de Warburg dans l'air à 37°. Pour 1 mol de glucose, il faut 3 mol d'oxygène avec *Ps.* 14 A et plus de 4 mol avec *Ps.* 5 B et *Ps. angulata.* C'est dire qu'avec les cellules non proliférantes la dégradation oxydative du glucose va au-delà des acides gluconique et α-cétogluconique.

2. Essais avec des extraits sans cellules. — A. *Préparations des extraits.* — Nous étudierons avec la souche 14 A la première étape de l'oxydation aboutissant à l'acide gluconique. Les suspensions bactériennes (5 %) dans l'eau distillée sont ultrasonées pendant 90 mn. On centrifuge à haute vitesse dans une centrifugeuse Servall SS 1, le liquide surnageant inactif sur glucose est rejeté. Le résidu est mis en suspension dans l'eau distillée et l'on centrifuge pendant 15 mn (4500 g). Le résidu formé de débris cellulaires est rejeté, le liquide surnageant est formé d'une suspension de fines particules sans cellules. C'est cette suspension qui a servi aux essais.

B. *Absorption d'oxygène.* — Dans un tampon phosphaté à pH 6,2, à la disparition de 1 mol de glucose correspond l'absorption de 0,5 mol d'oxygène dans le cas de *Ps.* 14 A et de 1 mol pour les deux autres souches. En aucun cas il n'y a décarboxylation. Donc avec cet extrait l'oxydation va moins loin qu'avec les cellules vivantes, s'arrêtant à l'acide gluconique dans un cas, sans doute à l'acide α-cétogluconique dans les deux autres.

C. *Spécificité.* — Dans les trois espèces, les extraits oxydent le *d*-glucose, le *d*-galactose, le *d*-mannose et le *l*-arabinose. Mais c'est le glucose qui est oxydé le plus vite. Le *d*-xylose, le *d*-arabinose et le *d*-fructose ne sont pas

([8]) *J. Biol. Chem.*, **201**, 1953, p. 501.

attaqués. L'extrait de *Ps.* 14 A n'oxyde pas l'acide gluconique contrairement aux extraits des deux autres *Pseudomonas*.

D. pH *optimum*. — Pour la première réaction qui nous intéresse ici, seul peut servir l'extrait de *Ps.* 14 A qui n'oxyde pas l'acide gluconique. Le pH optimum est à 6,1-6,2.

E. *Influence du phosphate*. — L'extrait de *Ps.* 14 A est centrifugé et les particules sont remises en suspension dans l'eau distillée. 40 μmol de glucose et 0,5 ml de la suspension (1,5 mg d'N par millilitre, 2.10^{-4} M en P) sont mis dans un tampon phosphate ou acétate 0,2 M (1 ml à pH 6,2). La respiration endogène est nulle. En présence de phosphate en 30 mn l'absorption est de 272 μl d'O_2, en présence d'acétate de 270 μl. Des résultats analogues ont été obtenus avec les extraits des deux autres souches. Le phosphate n'active donc pas l'oxydation.

F. *Influence de la pression partielle d'oxygène*. — Avec l'extrait de *Ps.* 14 A la vitesse d'oxydation est la même dans l'air ou dans l'oxygène pur.

G. *Action des inhibiteurs*. — L'inhibition par l'iodoacétate (10^{-2} M) est nulle, avec CNK et N_3Na (5.10^{-3} M) elle est respectivement de 74 et de 45 %.

H. *Nature de l'enzyme*. — En anaérobiose en présence de bleu de méthylène le système ne fonctionne pas, d'autre part on n'observe pas de réduction du DPN. On n'a pas pu mettre en évidence la formation d'eau oxygénée même en présence d'un inhibiteur de la catalase comme N_3Na (5.10^{-3} M) qui n'inhibe que partiellement l'oxydation du glucose.

Tous ces caractères, positifs et négatifs, éloignent ce système enzymatique oxydatif des systèmes de Warburg à TPN, de Harrison à DPN et de Müller et le rapprochent du système étudié par Aubert et collaborateurs. C'est pourquoi nous avons cherché si ce système peut être inactivé par acidification et réactivé par addition d'ions Mn^{++}.

La suspension sans cellules, obtenue avec *Ps.* 14 A, est additionnée de sulfate d'ammonium (saturation 0,25); en agitant et maintenant dans la glace fondante on ajoute lentement ClH 0,1 N jusqu'à ce que le pH atteigne la valeur de 2,8. On centrifuge, le précipité contenant les particules est remis en suspension dans une solution tampon (phosphate ou acétate à pH 6,2). Cet extrait inactif sur glucose l'oxyde à nouveau après addition de Mn^{++} (*voir* tableau ci-dessous).

Chaque cupule contient 0,3 ml de tampon phosphate 0,2 M à pH 6,2.
Volume final : 2 ml. Glucose : 40 μmol, Mn^{++} (SO_4Mn) : 200 μg. Extrait : 1,0 ml.

	O_2 absorbé en 40 mn (en μl).
Extrait + glucose	0
Extrait + Mn^{++}	0
Extrait bouilli + glucose + Mn^{++}	0
Extrait + glucose + Mn^{++}	93

La récupération de l'activité est environ de 11 % par rapport à l'extrait initial. Plusieurs expériences ont donné des résultats analogues. Il en a été de même avec les extraits de *Ps.* 5 B et *Ps. angulata*.

Conclusion. — Les observations que nous avons faites avec ces trois souches de *Pseudomonas* nous conduisent à conclure que ces organismes possèdent un système enzymatique de déshydrogénation du glucose auquel participe l'enzyme étudié par Aubert et collaborateurs (4).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Propriétés des fonctions para-analytiques à n dimensions*. Note de M. MAURICE FRÉCHET.

Après avoir donné la définition des « fonctions vectorielles paracomplexes dérivables relativement à une règle R_p de multiplication vectorielle » et plus spécialement la définition de celles de ces fonctions qui sont « para-analytiques relativement à R_p » (1) l'auteur indique maintenant des propriétés de ces fonctions qui généralisent d'importantes propriétés des fonctions analytiques.

Nous conservons ici la terminologie et les notations de la dernière Note (1).

Propriétés des fonctions vectorielles paracomplexes dérivables relativement à la règle de multiplication R_p. Soient $F(v)$, $G(v)$, $H(v)$, $M(w)$, $L(z)$, cinq fonctions vectorielles paracomplexes qui sont dérivables relativement à la même règle R_p, les trois premières en v^0, les deux dernières en w^0, z^0 respectivement, avec

$$w^0 = F(v^0), \qquad z^0 = M(w^0).$$

Alors

$$F(v) + G(v), \quad F(v).G(v), \quad M(F(v)) \quad \text{(en abrégé, MF)}$$

sont aussi des fonctions vectorielles paracomplexes dérivables en v^0 relativement à R_p. De plus, en désignant, pour abréger, par DF, la dérivée de $F(v)$, on peut écrire

$$D(F+G) = DF + DG, \qquad D(F.G) = F.DG + G.DF, \qquad D(MF) = (DM)F.DF.$$

Et la règle R_p étant supposée commutative et associative, on aura

$$F.G = G.F, \qquad F.(G.H) = (F.G).H.$$

Systèmes d'équation aux dérivées partielles.— Les composantes $F_h(x_1, \ldots, x_n)$ *d'une fonction*

$$F(v) = \sum_h F_h(x_1, \ldots, x_n)e_h$$

vectorielle paracomplexe dérivable pour $v = v^0 = x_1^0 e_1 + \ldots + x_n^0 e_n$ *relativement à la règle* R_p *vérifient pour* $v = v^0$ *un système de* $n(n-1)$ *équations aux*

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1832.

dérivées partielles du premier ordre (à n fonctions inconnues et n variables) algébriquement indépendantes, linéaires, homogènes et à coefficients constants. On généralise ainsi une importante propriété des fonctions analytiques classiques. Il en est de même pour la proposition suivante :

Les mêmes composantes de la même fonction $F(v)$ (*mais, supposées, de plus, deux fois différentiables pour* $v = v^0$ *et dérivables relativement à* R_p *au voisinage de* v^0), *vérifient séparément pour* $v = v^0$ *un* même *système de* $[n(n-1)/2]$ *équations aux dérivées partielles du second ordre, algébriquement indépendantes (à une fonction inconnue et n variables), linéaires, homogènes et à coefficients constants.*

En prenant Ox_1 sur le vecteur principal I relatif à la règle R_p, $(I.v = v.I = v)$, ces deux systèmes se réduisent aux formes suivantes :

(1) $$\boxed{\frac{\partial F_h}{\partial x_r} = \sum_k u_{krh} \frac{\partial F_k}{\partial x_1} \quad \text{pour} \quad \begin{cases} h = 1, 2, \ldots, n, \\ r = 2, \ldots, n; \end{cases}}$$

(2) $$\boxed{\frac{\partial^2 U}{\partial x_r \, \partial x_s} = \sum_k u_{rsk} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \, \partial x_k} \quad \text{pour} \quad \begin{cases} r = 2, \ldots, n, \\ s = 2, \ldots, n. \end{cases}}$$

Primitive vectorielle. — Quelle que soit la fonction vectorielle paracomplexe $F(v)$, *dérivable relativement à* R_p *au voisinage de* v^0, *il existe une fonction* $\Phi(v)$ *de même nature, qui a pour dérivée* $F(v)$ *au voisinage de* v. Et toute autre telle fonction ne diffère de $\Phi(v)$ que par un vecteur additif constant.

Bien entendu, ces résultats subsistent si on les applique aux fonctions paraanalytiques

Séries vectorielles entières. — Soit la série vectorielle entière formelle

(3) $$a_0 + a_1 . v + \ldots + a_q . v^q + \ldots,$$

où $a_0, a_1, \ldots$ et v sont des vecteurs soumis à la règle R_p. Si la série numérique

$$\| a_0 \| + \| a_1 \| \rho + \ldots + \| a_q \| \rho^q + \ldots.$$

a pour rayon de convergence ρ_0 *la série* (3) *converge pour*

$$\| v \| < \frac{\rho_0}{N}$$

et sa somme EST UNE FONCTION PARAANALYTIQUE DANS CE SPHÉROÏDE (Ici N est la borne supérieure nécessairement finie de

$$\frac{\| v . w \|}{\| v \| \| w \|},$$

où v, w sont des vecteurs quelconques de l'espace t_n, pourvu que $\| v \|$ et $\| w \|$ soient $\neq 0$).

En particulier, les fonctions *vectorielles*

$$e^{v} = I + v + \frac{1}{2}v^2 + \ldots + \frac{1}{q!}v^q + \ldots,$$

$$\cos v = I - \frac{v^2}{2} + \ldots + \frac{(-1)^q}{(2q)!}v^{2q} + \ldots,$$

$$\sin v = v - \frac{1}{3!}v^3 + \ldots + \frac{(-1)^q}{(2q+1)!}v^{2q+1} + \ldots$$

sont trois fonctions paraanalytiques quel que soit v et satisfont aux relations (de forme classique mais qui sont ici vectorielles)

$$de^{v} = e^{v}.dv, \qquad d\cos v = -\sin v.dv, \qquad d\sin v = \cos v.dv;$$
$$e^{0} = I, \qquad \cos O = I, \qquad \sin O = O.$$

Nota. — Les démonstrations de ces résultats seront publiées ailleurs.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons toutes les formes « canoniques » des fonctions paraanalytiques à deux et trois dimensions.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur quelques types d'équations* $f(x, y, z, p, q) = 0$. Note de M. **Georges Bouligand**.

Les types dont il s'agit contiennent des équations satisfaites par les surfaces des trois familles d'un système triple orthogonal au moins. La présente Note explicite les processus qui permettent de les engendrer géométriquement.

1. Soit d'abord $F(x, y, z, p, q, -1) = 0$ l'équation obtenue en posant

$$F(x, y, z; \xi, \eta, \zeta) = \alpha\xi^2 + \beta\eta^2 - (\alpha + \beta)\zeta^2 + 2(A\eta\zeta + B\zeta\xi + C\xi\eta)$$

et appelant α, β, A, B, C des fonctions du point M de coordonnées rectangulaires x, y, z. Au vecteur ξ, η, ζ, normal en M à une surface intégrale qui passe en ce point, la condition $F = 0$ impose d'être sur un cône donné du second ordre $\gamma(M)$, capable de trièdres trirectangles inscrits. La forme de $F = 0$ subsiste par les transformations sphériques. Un plan tangent en M à une surface intégrale coupe $\gamma(M)$ suivant deux droites rectangulaires MT, MT'. On détermine une $F = 0$ en se donnant *deux fonctions intégrales* $u(M)$ et $v(M)$, c'est-à-dire dont les surfaces de niveau soient des solutions de $F = 0$ et *deux angles droits* MS, MS' et MT, MT' ayant leurs côtés tangents en M respectivement aux surfaces de niveau $u = u(M)$ et $v = v(M)$. Le cône $\gamma(M)$ porte alors les arêtes des deux trièdres trirectangles ayant chacun l'un de ces angles droits comme face.

Cas particulier : l'équation $F = 0$ a une intégrale $v(M)$ sur laquelle les tangentes MT, MT' sont principales en chaque point. Alors les $v =$ const. sont des surfaces intégrales communes à $F = 0$ et à une équation

$$G = Hr - 2Ks + Lt = 0,$$

H, K, L étant des polynomes en p, q à coefficients linéaires en α, β, A, B, C. On a des cas de compatibilité de $F = 0$, $G = 0$, en partant des surfaces de niveau d'une $\varphi(M)$ donnée et de leurs lignes de courbure. La propriété ϖ ainsi réalisée pour une intégrale $\varphi(M)$ peut l'être pour des intégrales plus nombreuses : elle l'est pour six au moins, en partant de deux systèmes triples orthogonaux S_1, S_2 et confondant six arêtes de $\gamma(M)$ avec les tangentes principales en M aux surfaces de S_1 et de S_2

2. Lié à la conservation des directions, un type plus restreint

$$f(x, y, z, p, q) = Aq + Bp - Cpq = 0$$

provient du cas où $F = 0$ a pour intégrales les trois fonctions x, y, z : ce qui réduit $G = 0$ à

$$g = Aqr + Bpt - (Ap + Bq + C)s = 0\cdot$$

Une équation du type $f = 0$ se détermine d'après le mode μ suivant : on s'impose une intégrale $\varphi(M)$, et en chaque point d'une surface de niveau, un couple de tangentes rectangulaires MT, MT′ ; outre ces droites, $\gamma(M)$ porte le support de $\overrightarrow{\operatorname{grad}}\varphi$ et les parallèles aux axes menées par M. Quand les tangentes MT, MT′ sont principales, il y a compatibilité de $f = g = 0$, avec une famille $\varphi(M) = \text{const.}$ d'intégrales communes, et trois familles au moins si $\varphi(M)$ correspond à une *famille de Lamé* (¹).

3. Partant d'une $f = 0$ du type précédent, déterminée par une intégrale $\varphi(M)$ dont chaque surface de niveau porte, selon le mode μ, un réseau orthogonal imposé, peut-on en déduire une $f_1 = 0$ du même type et telle, que, le passage se faisant, non pas sur l'ensemble des surfaces intégrales de $f = 0$, mais *sur celles de la famille* $\varphi(M)$, par une transformation ponctuelle $M_1 = \tau(M)$ qui transforme φ en φ_1, on réalise en M et M_1, le parallélisme de $\overrightarrow{\operatorname{grad}}\varphi$ et $\overrightarrow{\operatorname{grad}}\varphi_1$, les cônes $\gamma(M)$ et $\gamma_1(M_1)$ étant en outre translatés l'un de l'autre? En écrivant

$$f = Ap^{-1} + Bq^{-1} - 1 = 0, \qquad f_1 = A_1 p^{-1} + B_1 q^{-1} - 1 = 0$$

la transformation vérifiera les conditions $A(M) = A_1(M_1)$ et $B(M) = B_1(M_1)$. A la courbe C^{hk} de la congruence $A = h$, $B = k$, elle fait correspondre la courbe C_1^{hk} de la congruence $A_1 = h$, $B_1 = k$. Reste à préciser comment, sur une C^{hk} et la C_1^{hk} associée, il faut accoupler M et M_1, pour que, menant par M_1 la parallèle à $\overrightarrow{\operatorname{grad}}\varphi$ en M, il existe des surfaces normales au champ directionnel obtenu. Si τ existe, deux surfaces correspondantes $\varphi(M) = \rho$, $\varphi_1(M) = \rho$ peuvent se définir à partir d'un couple p, q livrant deux points associés

$$M\left(\frac{\partial\theta}{\partial p}, \frac{\partial\theta}{\partial q}, p\frac{\partial\theta}{\partial p} + q\frac{\partial\theta}{\partial q} - \theta\right) \text{ et } M_1\left(\frac{\partial\theta_1}{\partial p}, \frac{\partial\theta_1}{\partial q}, p_1\frac{\partial\theta_1}{\partial p} + q_1\frac{\partial\theta_1}{\partial q} - \theta_1\right).$$

(¹) Pour exemple d'un cas de dépassement, *voir* G. Bouligand, *Gazeta matematica* (Lisbonne), **11**, n° 7, 1950, p. 1-6. On l'obtient au moyen de quadriques homofocales.

Ainsi, $\theta_1(p, q)$ et $\theta(p, q)$ devraient satisfaire à trois équations aux dérivées partielles du premier ordre; l'incompatibilité qui s'offre en général montre que A_1, B_1 ne peuvent être choisis arbitrairement. Ce partage des équations $f=0$ en classes d'équivalence se confirme en déterminant f_1 selon le mode géométrique μ du n° 2. A cette fin, outre $v(M)$, on se donne $v_1(M_1)$ et on établit entre les surfaces $v(M)=\rho$, $v_1(M_1)=\rho$ une correspondance par plans tangents parallèles, donnant la loi d'accouplement de M et M_1; quant à l'angle M_1T_1, $M_1T'_1$ il est translaté de MT, MT′, ce qui achève de fixer f_1. *Cas particulier* : f est capable d'un certain système triple orthogonal, et f_1 d'un second, qui s'en déduit par la *transformation de Combescure*.

En appliquant ce qui précède à la recherche de systèmes triples, on pourra en regarder les trois familles comme des intégrales communes à des équations $F_1=0$, $F_2=0$, $F_3=0$ du type du n° 1, admettant respectivement les intégrales $(x, y-z, y+z)$, $(y, z-x, z+x)$, $(z, x-y, x+y)$.

M. Charles Jacob offre à l'Académie le fascicule n° 2 (1953) des *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences Coloniales* en tête duquel figure un article dont il est l'auteur sur la XIXe Session du Congrès géologique international à Alger en 1952.

Sans entrer dans le détail de cet exposé, il profite de la circonstance pour offrir à la Bibliothèque de l'Institut diverses publications. Parmi celles du Congrès lui-même, il cite d'abord : une belle *Carte géologique du Nord-Ouest de l'Afrique au* 2 000 000e en deux feuilles allant de l'Atlantique et de la Méditerranée jusque dans le Nord des régions sahariennes et le milieu de la Tripolitaine; un *Atlas photographique de l'Algérie*, avec planches commentées à l'aide de calques lorsqu'il y a lieu; un *Symposium sur les Gîtes de Fer du Monde*, en 3 volumes, collationné par MM. F. Blondel et L. Marvier; un *Symposium sur les Séries de Gondwana*, rassemblé par M. Curt Teichert, de Melbourne, concernant les importantes formations de l'hémisphère Sud et des régions voisines, amorcées vers la fin du Primaire et comportant en particulier les gîtes houillers de cette moitié du globe.

Parmi les autres documents, sans revenir sur la *Carte géologique internationale d'Afrique* dont M. E. de Margerie a parlé dès septembre dernier, il offre : la 2e édition de la *Carte géologique au* 2 000 000e *de l'Indochine*, due à J. Fromaget et E. Saurin; la *Carte géologique de l'Afrique équatoriale et du Cameroun* de Maurice Nicklès, 1952; les *Recherches géologiques aux Iles Saint-Pierre et Miquelon* d'E. Aubert de la Rüe, 1951; la *Géologie et Pétrographie de la Guyane française* de Boris Choubert, 1949.

Bien d'autres cartes ou ouvrages présentés au Congrès, au moins en minutes, sont à l'édition. L'ensemble, véritablement impressionnant, incite

à désirer une exposition permanente, par exemple à Paris, de tous les documents qui affluent des divers Gouvernements Généraux et Ministères français et qui traduisent l'effort poursuivi depuis plus d'un siècle dans les territoires d'outre-mer où la géologie française a eu les moyens de s'exercer.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Raoul Combes** : *Recherches géologiques et minières aux Iles Saint-Pierre et Miquelon*, par Edgar Aubert de La Rüe.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Émile Borel**, **Jean Cabannes**, pour la Division des Sciences mathématiques; **Maurice Caullery**, **Paul Lebeau**, pour la Division des Sciences physiques; **Pierre Lejay**, **Gaston Dupouy**, pour la Section des Membres non résidants, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants par le décès de M. *Jules Haag*.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° National Committee for geodesy and geophysics, Science Council of Japan. *Officers and Members as of* 1952.

2° *Principles of Rationalization in Biology and Medicine*, by Raymond Jonnard.

3° Académie des Sciences de l'Esthonie. *Eesti NSV teaduste Akadeemia Toimetised*. Fasc. 1 et 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les directions de Borel-Valiron communes à une fonction entière, à ses dérivées et à ses intégrales successives.* Note de M. **Ferran Sunyer i Balaguer**, présentée par M. Jacques Hadamard.

La Note ci-dessous énonce que les mêmes résultats que M. H. Milloux a obtenus pour la totalité des directions de Borel-Valiron, peuvent s'obtenir pour les directions de Borel-Valiron d'espèce maximum, et l'on en tire des résultats qui relient ces dernières directions avec les valeurs exceptionnelles de la fonction, des dérivées ou des intégrales, et avec les lacunes de la série de Taylor.

1. Avec des modifications dans les démonstrations on peut, dans la plupart

des résultats du chapitre II d'un récent Mémoire de M. H. Milloux ([1]), écrire *direction de Borel-Valiron d'espèce maximum* au lieu d'écrire simplement *direction de Borel-Valiron*. Par exemple, on peut énoncer les théorèmes suivants :

Théorème I. — *Étant donné une fonction entière $f(z)$ d'ordre fini $\rho > 0$ et d'ordre précisé $\rho(r)$ il existe toujours au moins une direction de Borel-Valiron d'espèce maximum commune à $f(z)$, à toutes ses dérivées et à toutes ses intégrales successives.*

Théorème II. — *Toute direction de Borel-Valiron d'espèce maximum d'une fonction entière d'ordre fini $\rho > 0$ et d'ordre précisé $\rho(r)$ est aussi une direction de Borel-Valiron d'espèce maximun des intégrales de cette fonction.*

Téorème III. — *Toute fonction entière d'ordre fini $\rho \geqq 1$ possède, en commun avec ses dérivées et ses intégrales successives, au moins deux directions de Borel-Valiron d'espèce maximum; s'il n'y en a que deux, celles-ci font entre elles l'angle π/ρ; s'il y en a plus de deux, on ne peut pas les enfermer dans un angle d'ouverture inférieure à π/ρ.* On peut aussi donner les résultats correspondants pour $\rho \geqq 1/2$.

Pour avoir quelques idées sur la relation, pas encore complètement élucidée, entre les directions de Borel-Valiron d'espèce maximum et l'indicatrice de croissance, et pour d'autres raisons, je crois qu'il n'est pas sans intérêt de remplacer, comme nous l'avons fait pour les résultats de H. Milloux, les directions de Borel-Valiron par les directions de Borel-Valiron d'espèce maximum.

2. De plus, le théorème II permet d'améliorer un résultat que j'avais énoncé antérieurement ([2]). Lorsque l'on représente, comme d'habitude, par $f^{(k)}(z)$ les dérivées, la fonction ou les intégrales, suivant respectivement que k est un entier positif, nul ou négatif, la précision citée peut s'énoncer comme suit :

Théorème IV. — *Étant donnée une fonction entière $f(z)$ d'ordre entier $\rho \geqq 1$ et d'ordre précisé $\rho(r)$; si $f(z)$ possède, en commun avec toutes ses dérivées et toutes ses intégrales, un nombre $< 2\rho$ de directions de Borel-Valiron d'espèce maximum, pour toute valeur finie de a et quel que soit l'entier k (positif, nul ou négatif) on aura*

$$\varlimsup_{r=\infty} \frac{n\left(r, \dfrac{1}{f^{(k)}-a}\right)}{r^{\rho(r)}} \geqq \mathrm{B} > 0 \tag{1}$$

où B *est une quantité indépendante de a et de k et dépend uniquement de ρ.*

Lorsque ρ n'est pas entier on sait que les théorèmes classiques donnent déjà une borne inférieure positive indépendante de a et de k pour le premier membre de (1) sans qu'on ait besoin de faire aucune hypothèse sur le nombre

---

([1]) *J. Anal. Math.*, **1**, 1951, p. 244-330.

([2]) *Mem. R. Acad. Ci. Art. Barcelona* (3), **30**, 1952, p. 451-459.

de directions de Borel-Valiron, mais lorsque ρ est voisin d'un entier, cette borne inférieure est très petite; dans ce cas en supposant que le nombre de directions de Borel-Valiron d'espèce maximum communes à $f(z)$, à ses dérivées et à ses intégrales est inférieur à $2q$ (où q est l'entier positif le plus voisin de ρ) on peut énoncer un résultat équivalent au théorème IV avec une borne plus grande que celle donnée par les théorèmes classiques. D'ailleurs, lorsque $1/2 < \rho < 3/2$ l'hypothèse du théorème ne peut pas être satisfaite car il existe toujours au moins deux directions de Borel-Valiron d'espèce maximum communes à $f(z)$, à ses dérivées et à ses intégrales; lorsque $0 < \rho \leq 1/2$ notre démonstration donne une borne aussi petite que les théorèmes classiques, cet échec est-il dû à la méthode employée? Cette remarque est la conséquence d'une indication de M. H. Milloux qui m'a demandé si le théorème IV peut se démontrer quand $0 < \rho < 1$.

3. Le théorème II nous permet aussi de généraliser des résultats de Pólya ([3]) et de Mandelbrojt ([4]), on peut en effet énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME V. — *Soit $f(z) = \Sigma a_n z^{\lambda_n}$ une fonction entière d'ordre ρ et d'ordre précis $\rho(r)$; si la suite des entiers $\{\lambda_n\}$ a une densité moyenne supérieure $\overline{D}^*$, dans tout angle d'ouverture supérieure à $2\pi \max(\overline{D}^*, 1/(2\rho))$ il existe une direction de Borel-Valiron d'espèce maximum commune à la fonction, à toutes ses dérivées et à toutes ses intégrales.*

4. *Remarque.* — On pourrait dans la démonstration des théorèmes IV et V utiliser directement le théorème correspondant de M. Milloux, au lieu d'utiliser le théorème II, mais au détriment de la précision puisqu'on obtiendrait des énoncés sans l'expression : *d'espèce maximum.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Autocorrélation et spectre quadratique d'une fonction définie sur un groupe abélien localement compact.* Note de M. **JOSEPH KAMPÉ DE FÉRIET**, présentée par M. Henri Villat.

1. Soit G un *groupe abélien localement compact* ([1]) et $\hat{G}$ son *dual* ([2]), nous désignerons par $\chi(x, \xi)$, $x \in G$, $\xi \in \hat{G}$ les *caractères*; par μ la *mesure de Haar* définie (à un facteur près) sur G, invariante pour les translations de G. Considérons l'ensemble $M^2(G)$ des fonctions à valeurs complexes sur G, non nulles presque partout et à carré sommable sur tout compact $K \subset G$. Si $f(x) \in M^2(G)$

([3]) *Math. Z.*, 29, 1929, p. 549-640.

([4]) *The Rice Institute Pamphlet*, 31, n° 4, 1944, p. 157-272.

([1]) Nous notons sa loi de composition additivement $x + y$; O désigne l'élément neutre.

([2]) Groupe des représentations linéaires bornées irréductibles de G dans le groupe multiplicatif des nombres complexes de module 1.

posons, pour tout compact $K \subset G$ et tout a, $b \in G$

(1) $$\rho(h \mid f_K) = \int_G f_K(x+a) f_K^*(x+b)\, d\mu : \int_G |f_K(x)|^2\, d\mu$$

où $h = b - a$ et $f_K(x)$ désigne la fonction tronquée $= f(x)$ si $x \in G$ et $= 0$, si $x \in G - K$. Le fait que ρ ne dépend que de h est évident à cause de l'invariance de μ; on a $\rho = 0$ dès que h est assez grand pour que $(K - h) \cap K = 0$; ρ est une fonction de h de type positif défini, c'est-à-dire que : *a.* ρ est continue pour $h = 0$ ce qui entraîne sa continuité pour tout h; *b.* quel que soit l'ensemble fini $\{h_1, \ldots, h_n\} \subset G$ la forme hermitienne à n variables complexes X_i :

$$\Sigma X_i X_j^* \rho(h_i - h_j \mid f_K)$$

est définie positive.

2. DÉFINITION. — $f(x) \in S^2(G)$ *si a.* $f(x) \in M^2(G)$; *b. quand* $K \to G$ *la limite de* $\rho(h \mid f_K)$ *existe pour tout* $h \in G$; *c. cette limite est continue pour* $h = 0$. Nous poserons

(2) $$\rho(h \mid f) = \lim_{K \to G} \rho(h \mid f_K)$$

et, généralisant l'expression employée en Analyse harmonique, nous appellerons ρ l'*autocorrélation* de f. On a

$$\rho(0 \mid f) = 1, \qquad |\rho(h \mid f)| \leq 1, \qquad \rho(-h \mid f) = \rho^*(h \mid f).$$

THÉORÈME 1. — *L'autocorrélation d'une fonction* $f \in S^2(G)$ *est une fonction de type positif défini sur* G.

THÉORÈME 2. — *A toute fonction* $f \in S^2(G)$ *correspond une mesure* $\sigma(A \mid f)$ *définie sur une* σ*-Algèbre de parties* A de $\hat{G}$:

$$0 \leq \sigma(A \mid f) \leq \sigma(\hat{G} \mid f) = 1,$$

telle que

(3) $$\rho(h \mid f) = \int_{\hat{G}} \chi(h, \xi)\, d\sigma.$$

Conservant le vocabulaire de l'Analyse harmonique, nous dirons que $\sigma(A \mid f)$ représente le *spectre quadratique* de f. La démonstration de 1 est immédiate; 2 s'en déduit par la généralisation du théorème de S. Bochner due à A. Weil [3].

3. Soit $G = R$ groupe additif des nombres réels ; en prenant pour compacts les intervalles $T : |x| \leq T$ nous poserons

$$\rho(h \mid f_T) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_T(x+b) f_T^*(x+a)\, dx : \int_{-\infty}^{+\infty} |f_T(x)|^2\, dx,$$

d'où, en particularisant a et b, l'expression symétrique :

(4) $$\rho(h \mid f_T) = \int_{-T+\frac{|h|}{2}}^{T-\frac{|h|}{2}} f\left(x + \frac{h}{2}\right) f^*\left(x - \frac{h}{2}\right) dx : \int_{-T}^{T} |f(x)|^2\, dx,$$

(3) *L'intégration dans les groupes topologiques*, Paris, 1940, p. 122.

$|h|\leq 2T$ et $\rho(h|f_T)=0$, $|h|\geq 2T$. Si $f(x)\in S^2(R)$ son autocorrélation est définie par

(5) $$\rho(h|f)=\lim_{T\to+\infty}\rho(h|f_T).$$

Comme $\hat{G}=R$ et $\chi(x,\xi)=e^{ix\xi}$ l'on a d'après (3) :

$$\rho(h|f)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{ih\xi}\,dS(\xi|f),$$

$S(\xi|f)$ étant une fonction monotone non décroissante bornée sur R. $S^2(R)$ contient comme cas particuliers la classe L^2 et la classe S de N. Wiener ([4]); mais on utilisait jusqu'ici deux définitions différentes selon que

(6) $$\int_{-T}^{T}|f(x)|^2\,dx=O(1)\quad\text{ou}\quad O(T),$$

en posant, quand $F\in L^2$,

(7) $$\rho_1(h|f)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(x+h)f^*(x)\,dx$$

et quand $f\in S$:

(8) $$\rho_2(h|f)=\lim_{T\to+\infty}\frac{1}{2T}\int_{-T}^{T}f(x+h)f^*(x)\,dx.$$

L'introduction de l'intégrale (6) au dénominateur de (4) fait donc disparaître une anomalie; comme $L^2\subset S$ une fonction de L^2 avait deux autocorrélations différentes $\rho_1\neq\rho_2=0$; (5) ne lui en donne qu'une seule égale à ρ_1, à un facteur près. *Grâce à la présence de l'intégrale* (6) *au dénominateur de* (4), $S^2(R)$ *est beaucoup plus générale que* S : *aucune restriction n'est imposée à la croissance de* (6). Un autre avantage de la définition (5), même quand on se borne à la classe S, c'est que les fonctions (4) par lesquelles on approche ρ sont des fonctions du type positif défini (nulles en dehors de $|h|\leq 2T$), ce qui n'est pas réalisé pour (8) et présente des conséquences intéressantes dans les applications ([5]).

4. Soit $G=N$, groupe additif des entiers n; $f(n)=c_n$; si $f\in S^2(N)$

$$\rho(h|f)=\lim_{m\to+\infty}\left[\sum\nolimits_m c_{n+h}c_n^*:\sum_{-m}^{m}|c_n|^2\right]$$

(h entier) où Σ_m est étendue à tous les n tels que $|n+h|\leq m$, $|n|\leq m$; ici $\hat{G}=$ groupe additif des nombres réels modulo 2π, et $\chi(n,\xi)=e^{in\xi}$, $0\leq\xi<2\pi$; dans le cas particulier où $\Sigma|c_n|^2<+\infty$, (3) correspond à un résultat classique de la théorie des séries de Fourier des fonctions périodiques à carré sommable.

([4]) *The Fourier Integral*, Cambridge, 1933, p. 150.

([5]) J. Kampé de Fériet, *Actes Col. Int. Mec. Poitiers*, 3, 1950, p. 317-335.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les distributions sur les multiplicités.* Note (*) de Mme **Yvonne Fourès-Bruhat**, présentée par M. Jean Leray.

L'étude des équations hyperboliques (1) exige la définition sur une multiplicité de distributions ayant les propriétés suivantes : les fonctions sont des distributions, une mesure est le produit d'une distribution par un élément de volume, les lois de dérivation pour les fonctions et les distributions sont les mêmes (2). Nous donnons ici une telle définition et une application.

Soit X une variété indéfiniment différentiable, V_x un voisinage ouvert dans X, x des coordonnées locales dans V_x et $u(x)$ une fonction indéfiniment dérivable dont le support $S(u)$ est contenu dans V_x.

Définitions. — Une distribution T sur X attache à chaque système de coordonnées locales x une fonctionnelle linéaire continue (3) $T_{[x]}$ opérant sur les fonctions $u(x)$ telle que, y étant des coordonnées locales dans V_y et $x(y)$ la correspondance entre x et y dans $V_x \cap V_y$; on a si $S(u) \subset V_x \cap V_y$

$$\int_{V_x} T_{[x]} u(x)\, dx = \int_{V_y} T_{[y]} u(x(y)) \left| \frac{D(u)}{D(y)} \right| dy \tag{1}$$

[nous notons le produit scalaire $T_{[x]} . u(x)$ sous forme intégrale].

Une formule identique (4) permet d'écrire la distribution $T_{[y]}$ définie sur Y composée de $T_{[x]}$ définie sur X par un homéomorphisme indéfiniment différentiable de Y sur X, $x(y)$ étant alors la transformation des coordonnées, indéfiniment dérivable, faisant correspondre biunivoquement un ouvert V_x de X à un ouvert V_y de Y.

Nous définissons, suivant Schwartz, le produit de la distribution T et de la fonction indéfiniment dérivable v par la formule

$$T_{[x]} v(x) . u(x) = v(x) T_{[x]} . u(x) = T_{[x]} . v(x) u(x)$$

et la dérivée $\partial T / \partial x^i$ de T par rapport à x^i sur l'ouvert V_x par

$$\frac{\partial T_{[x]}}{\partial x^i} . u(x) = - T_{[x]} . \frac{\partial u(x)}{\partial x^i}.$$

(*) Séance du 18 mai 1953.

(1) *Cf.* J. Leray, *Séminaire de l'Institute for advanced Study*, Princeton, 1951 (*équations hyperboliques d'ordre quelconque*); Y. Fourès-Bruhat, *Équations hyperboliques du second ordre*) à paraître au *bulletin de la Société mathématique*, 1953.

(2) La définition que donne Schwartz dans son traité *Théorie des distributions* (Hermann, 1950) d'une distribution sur une variété indéfiniment différentiable ne conduit pas à ces propriétés, « une fonction n'est pas une distribution particulière » et « l'expression d'une dérivation n'est pas la même pour les fonctions et les distributions » (*cf.*, p. 51).

(3) Distribution sur l'ouvert V_x (Schwartz, *Théorie des distributions*, p. 26).

(4) La description du changement de variables sur les distributions donnée par Leray (1) conduit à cette formule.

Propriétés. — 1° Une fonction sur X est une distribution particulière et une mesure est le produit d'une distribution par un élément de volume.

2° L'expression d'une dérivation partielle dans un changement de variables est la même pour les fonctions et les distributions : les dérivées partielles de $T_{[y]}$ par rapport à une coordonnée y^j sont en effet données d'après la formule (1) par

$$\frac{\partial T_{[y]}}{\partial y^j}\cdot u\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right| = -T_{[y]}\cdot\frac{\partial}{\partial y^j}\left(u\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right|\right) = -T_{[x]}\cdot\left|\frac{D(y)}{D(x)}\right|\frac{\partial}{\partial y^j}\left(u\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right|\right).$$

Or on a (la sommation doit être effectuée par rapport à l'indice i) :

$$\left|\frac{D(y)}{D(x)}\right|\frac{\partial}{\partial y^j}\left(u\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right|\right) = \frac{\partial u}{\partial y^j} + u\left|\frac{D(y)}{D(x)}\right|\frac{\partial}{\partial y^j}\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right|$$
$$= \frac{\partial x^i}{\partial y^j}\frac{\partial u}{\partial x^i} + u\frac{\partial}{\partial x^i}\left(\frac{\partial x^i}{\partial y^j}\right) = \frac{\partial}{\partial x^i}\left(u\frac{\partial x^i}{\partial y^j}\right).$$

D'où finalement

$$\frac{\partial T_{[y]}}{\partial y^j}\cdot u\left|\frac{D(x)}{D(y)}\right| = -T_{[x]}\cdot\frac{\partial}{\partial x^i}\left(u\frac{\partial x^i}{\partial y^j}\right) = \frac{\partial x^i}{\partial y^j}\frac{\partial T_{[x]}}{\partial x^i}\cdot u.$$

Avec la définition (1) du changement de variables on trouve donc pour la dérivée partielle $\partial T_{[y]}/\partial y^j$ la formule de dérivation des fonctions

$$\frac{\partial T_{[y]}}{\partial y^j} = \frac{\partial x^i}{\partial y^j}\frac{\partial T_{[x]}}{\partial x^i}.$$

Application. — Détermination de la solution élémentaire $\sigma_{[x^\alpha]}$ de l'équation des ondes.

On associe à $\sigma_{[x^\alpha]}$ qui vérifie l'équation

$$\frac{\partial^2\sigma_{[x^\alpha]}}{(\partial x^4)^2} - \sum_{i=1}^{3}\frac{\partial^2\sigma_{[x^\alpha]}}{(\partial x^i)^2} = \delta \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4)$$

la distribution $\sigma_{[x^i]}$ définie sur le demi-cône Σ, $(x^4)^2 - \sum_{i=1}^{3}(x^i)^2 = 0$, $x^4 > 0$ vérifiant

$$\sigma_{[x^\alpha]}\cdot u(x^\alpha) = \sigma_{[x^i]}\cdot u\left(x^i, \sqrt{\Sigma(x^i)^2}\right) \qquad (i = 1, 2, 3)$$

Prenant pour variables sur le cône les coordonnées polaires x^4, θ, φ, $\sigma_{[x^i]}$ vérifie une équation différentielle en x^4. On trouve

$$\sigma_{[x^4, \theta, \varphi]} = \frac{1}{4\pi x^4},$$

distribution sur l'ouvert $(0, \infty)\times(0, \pi)\times(0, 2\pi)$, d'où

$$\sigma_{[x^\alpha]}u(x^\alpha) = \iiint_{\Sigma}\frac{1}{4\pi}u(x^i, x^4)x^4\,dx^4\sin\theta\,d\theta\,d\varphi.$$

La méthode se généralise aux équations à coefficients variables.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la cohomologie des variétés analytiques complexes*. II. Note de M. **Pierre Dolbeault**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On établit une relation entre deux théorèmes démontrés antérieurement ([1]). Application aux espaces fibrés analytiques principaux à fibre abélienne munis d'une connexion analytique invariante et aux fonctions thêta de diviseur donné.

1. Soit V une variété analytique complexe, les notations $H^{p,q}(V)$, $K^{p,q}(V)$, $A^{p,r}$, $F^{p,r}$, Ω^p, $B^{p,r}$, $\Phi^{p,r}$, Φ^p sont celles d'une Note précédente que l'on désignera par I ([1]).

Soient f l'injection $B^{p+1,r} \to B^{p,r+1}$ et k la projection $B^{p,r} \to A^{p,r}$ qui associe, à tout germe de courant, sa partie de type (p, r). L'injection (resp. la projection) définit un homomorphisme de la d-cohomologie des sections de $B^{p+1,r}$ (resp. $B^{p,r}$) dans celle des sections de $B^{p,r+1}$ (resp. dans la d''-cohomologie des sections de $A^{p,r}$). De même, d' définit un homomorphisme de la d''-cohomologie des sections de $A^{p,r}$ dans la d-cohomologie des sections de $B^{p+1,r}$.

Théorème 3. — *Pour tous entiers p, $q \geq 0$, le diagramme suivant (dont les lignes sont exactes) est commutatif,*

$$\begin{array}{ccccccccc}
\ldots \to & K^{p+1,q}(V) & \xrightarrow{f'} & K^{p,q+1}(V) & \xrightarrow{k'} & H^{p,q+1}(V) & \xrightarrow{h} & K^{p+1,q+1}(V) & \to \ldots \\
& \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow & \\
\ldots \to & H^q(V, \Phi^{p+1}) & \to & H^{q+1}(V, \Phi^p) & \to & H^{q+1}(V, \Omega^p) & \to & H^{q+1}(V, \Phi^{p+1}) & \to \ldots
\end{array}$$

Les homomorphismes f', k', h de la première suite sont respectivement induits par l'injection, la projection et $(-1)^{q+1} d'$. Les homomorphismes de la seconde suite sont définis par ceux de la suite exacte de coefficients $0 \to \Phi^p \xrightarrow{j} \Omega^p \xrightarrow{d} \Phi^{p+1} \to 0$. Les isomorphismes figurés par les flèches verticales sont ceux des théorèmes 1 et 2 de I.

Ce théorème se démontre aisément à partir du diagramme commutatif de coefficients

$$\begin{array}{ccccccccc}
& & 0 & & 0 & & 0 & & \\
& & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
0 & \to & \Phi^{p+1,r} & \xrightarrow{f} & \Phi^{p,r+1} & \xrightarrow{k} & F^{p,r+1} & \to & 0 \\
& & j\downarrow & & j\downarrow & & j\downarrow & & \\
0 & \to & B^{p+1,r} & \xrightarrow{f} & B^{p,r+1} & \xrightarrow{k} & A^{p,r+1} & \to & 0 \\
& & d\downarrow & & d\downarrow & & d''\downarrow & & \\
0 & \to & \Phi^{p+1,r+1} & \xrightarrow{f} & \Phi^{p,r+2} & \xrightarrow{k} & F^{p,r+2} & \to & 0 \\
& & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\
& & 0 & & 0 & & 0 & &
\end{array}$$

dans lequel les lignes et les colonnes sont des suites exactes, et en utilisant la définition des isomorphismes des théorèmes 1 et 2 de I.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 175.

Remarque. — Si la variété V est kählérienne compacte, il résulte du théorème 3 et de I.4.*d* que l'homomorphisme $H^{q+1}(V, \Omega^p) \to H^{q+1}(V, \Phi^{p+1})$ est nul.

2. Soit X un espace fibré analytique principal, de base V, de fibre un groupe de Lie abélien complexe $G \approx C^n/\pi$ (π est un sous-groupe discret de C^n). Désignons par Ω_n^p (resp. Φ_n^p) le faisceau des germes de formes différentielles holomorphes (resp. holomorphes fermées) de degré p, à valeurs dans C^n, par $\mathcal{G}$ le faisceau des germes d'applications analytiques de V dans G et par $\lambda' : \mathcal{G} \to \Phi_n^1$ l'homomorphisme de faisceaux qui applique $l \in \mathcal{G}_x$ sur $dl \in (\Phi_n^1)_x$. Le diagramme commutatif ([2])

$$\begin{array}{ccccccccc} 0 & \to & \pi & \xrightarrow{j} & \Omega_n^0 & \to & \mathcal{G} & \to & 0 \\ & & \downarrow j & & \updownarrow i & & \downarrow \lambda' & & \\ 0 & \to & C^n & \xrightarrow{j} & \Omega_n^0 & \xrightarrow{d} & \Phi_n^1 & \to & 0, \end{array}$$

définit le diagramme commutatif

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ccccc} H^1(V, \Omega_n^0) & \to & H^1(V, \mathcal{G}) & \xrightarrow{\mu} & H^2(V, \pi) \\ \updownarrow i & & \downarrow \lambda & & \downarrow \\ H^1(V, \Omega_n^0) & \to & H^1(V, \Phi_n^1) & \to & H^2(V, C^n). \end{array} \right.$$

Soit $u \in H^1(V, \mathcal{G})$ une classe d'espaces fibrés X; μu est son obstruction topologique. Pour que X admette une connexion analytique invariante, il faut et il suffit que l'image de λu dans $H^1(V, \Phi_n^1) \to H^1(V, \Omega_n^1)$ soit nulle. Il résulte du diagramme (1) et du théorème 3 :

PROPOSITION 1. — *Pour qu'un élément de* $H^2(V, C^n)$ *soit l'obstruction topologique d'un espace fibré* X *possédant une connexion analytique invariante, il faut et il suffit qu'il soit représentable par une forme différentielle fermée de type* (2, 0).

Si V est kählérienne compacte, compte tenu de la Remarque, on obtient un théorème de A. Blanchard ([3]).

3. Soit V une variété analytique complexe connexe, Γ son groupe fondamental, $\tilde{V}$ son revêtement universel et q la projection $\tilde{V} \to V$. Désignons par q^* (resp. ξ^*) l'application des formes différentielles de V (resp. $\tilde{V}$) dans celles de $\tilde{V}$ définie par q (resp. par un automorphisme $\xi \in \Gamma$ de $\tilde{V}$).

Une p-forme différentielle méromorphe fermée G sur $\tilde{V}$ est appelée *p-forme additive* si, pour tout ξ, $G - \xi^* G = F_\xi$ est l'image par q^* d'une p-forme holomorphe fermée sur V. La forme G définit, sur V, un « système de parties singulières », i. e. un élément de $H^0(V, m^p/\Phi^p)$ où m^p désigne le faisceau des germes de p-formes méromorphes fermées. Soit φ_x^p le sous-espace de Φ_x^p formé des restrictions au point $x \in V$ des sections globales de Φ^p. La considération du faisceau φ^p des φ_x^p et le théorème 2 de I conduisent à :

([2]) i désigne l'homomorphisme identique.

([3]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 284, théorème 2.

PROPOSITION 2. — *Étant donné un élément $s \in H^0(V, m^p/\Phi^p)$, pour qu'il existe, sur $\tilde{V}$, une p-forme additive G admettant s comme système de parties singulières, il suffit que l'image de s dans $K^{p,1}(V)$ soit représentable par une somme de produits de p-formes holomorphes fermées et de 1-formes fermées. Cette condition est aussi nécessaire si l'espace C-vectoriel des p-formes holomorphes fermées sur V est de dimension finie ou si le premier groupe de Betti de V est de dimension finie.*

Une fonction g sur $\tilde{V}$ est dite *fonction thêta* si elle est méromorphe et si, pour tout $\xi \in \Gamma$, $y \in \tilde{V}$, $g(\xi y)/g(y) = \exp h_\xi(y)$, où $h_\xi(y)$ est une intégrale de 1-forme holomorphe fermée sur V. La différentielle logarithmique de g est une 1-forme G particulière. Dans le cas où l'homomorphisme $H^1(V, \Phi^1) \to H^2(V, C)$ est biunivoque, la condition de la proposition 2, compte tenu du théorème 3, se traduit ainsi : la classe de cohomologie complexe du diviseur de g est représentable par une somme de produits extérieurs de 1-formes holomorphes fermées et de 1-formes fermées. Dans le cas où V est kählérienne compacte, I.4.*c* et la proposition 2 redonnent un théorème de K. Kodaira [4].

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les formes différentielles quadratiques dégénérées.* Note de M. **GERMÁN ANCOCHEA**, présentée par M. Jean Leray.

1. Dans l'étude des variétés isotropes (variétés avec une métrique donnée par un ds^2 dégénéré) le problème se pose de déterminer les minimums de variables au moyen desquelles on puisse exprimer le ds de la variété. C'est une question qui fut évoquée à plusieurs reprises [1] sans recevoir de réponse. Dans la présente Note nous en donnerons une.

2. Soit

$$F = g_{ij}\,dx^i dx^j \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n) \tag{1}$$

une forme différentielle quadratique, le rang r de la matrice $\|g_{ij}\|$ étant quelconque ($0 \leqq r \leqq n$). Considérons les n formes de Pfaff

$$\omega_i = \frac{1}{2}\frac{\partial F}{\partial dx^i} = g_{ij}\,dx^j$$

et leurs différentielles extérieures

$$d\omega_i = \gamma_{irs}[dx^r dx^s], \qquad \text{avec} \quad \gamma_{irs} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial g_{is}}{\partial x^r} - \frac{\partial g_{ir}}{\partial x^s}\right).$$

Pour un changement de variables

$$x^i = x^i(y^1, y^2, \ldots, y^n), \tag{2}$$

posons

$$\frac{\partial x^i}{\partial y^j} = e^i_j.$$

(4) *Harmonic Integrals*, Part 2, theorem 5, Princeton, 1950.

(1) *Voir* J. LENSE, *Jahresber. D. M. V.*, 50, 1940, p. 1-6.

Soit H la forme transformée de F par (2) et soient ϖ_r les formes de Pfaff correspondantes. On a les relations

$$(3) \qquad \varpi_r = e_r^i \, \omega_i$$

desquelles on tire, par différentiation extérieure,

$$(5) \qquad d\varpi_r = [de_r^i \, \omega_i] + e_r^i \, d\omega_i.$$

De (3) et (4) on conclut :

Le système différentiel extérieur

$$(5) \qquad \omega_i = d\omega_j = 0 \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, n).$$

est un covariant de la forme (1).

3. Il est immédiat de voir que, pour toute variable x^i figurant dans (1), que ce soit dans un coefficient ou sous le signe d, la différentielle dx^i figure effectivement dans (3) ou dans (4). En conséquence de ce fait et du résultat du n° 2, le problème de la transformation de F en une forme avec un nombre minimum de variables se réduit au problème analogue pour le système différentiel extérieur fermé (5). Mais pour ce dernier la solution est connue ([2]) : le nombre minimum de variables au moyen desquelles on puisse exprimer le système (5) est égal au rang de son système caractéristique. Le système caractéristique de (5) étant

$$g_{ij} \, dx^j = 0, \qquad \gamma_{rsj} \, dx^j = 0 \qquad (i, j, r, s = 1, 2, \ldots, n),$$

on peut donner le résultat :

Le nombre minimum de variables au moyen desquelles on puisse exprimer la forme (1) *est égal au rang de la matrice*

$$\left\| \begin{matrix} g_{ij} \\ \gamma_{rsj} \end{matrix} \right\|.$$

4. En vue des applications à la géométrie différentielle, il est peut être utile de donner le résultat précédent sous une autre forme. On sait que, étant donnée une forme F quelconque du type (1), il est toujours possible d'écrire

$$F = (\omega^1)^2 + (\omega^2)^2 + \ldots + (\omega^h)^2 \qquad (h \leq n),$$

où les ω^i sont des formes de Pfaff, en les dx^i, linéairement indépendantes. Prenons alors $n - h$ autres formes de Pfaff $\varpi^\alpha (\alpha = 1, \ldots, n - h)$, telles que le système ω^i, ϖ^α soit de rang n. Dans ces conditions on peut poser

$$d\omega^i = \gamma_{rs}^i [\omega^r \omega^s] + \gamma_{j\alpha}^i [\omega^j \varpi^\alpha] + \gamma_{\beta\alpha}^i [\varpi^\beta \varpi^\alpha] \qquad (i, j, r, s = 1, \ldots, h; \alpha, \beta = 1, \ldots, n - h),$$
$$(\gamma_{rs}^i = -\gamma_{sr}^i ; \gamma_{\beta\alpha}^i = -\gamma_{\alpha\beta}^i).$$

([2]) E. Cartan, *Les systèmes différentiels extérieurs et leurs applications géométriques* (*Exposés de géométrie*, XIV), Paris, 1945, chap. III.

Notre résultat s'exprime alors ainsi :

Le nombre minimum des variables au moyen desquelles on peut exprimer F *est égal à* $h+k$, k *étant le rang de la matrice*

$$\left\|\begin{matrix}\gamma^{i}_{j\alpha}\\ \gamma^{i}_{\beta\alpha}\end{matrix}\right\| \qquad (i, j=1, \ldots, h;\ \alpha, \beta=1, n-h).$$

MÉCANIQUE ANALYTIQUE — *Sur une image corpusculaire et un prolongement matriciel de la méthode ondulatoire des orbitales moléculaires.* Note de M. **Frédéric Roger**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Vu les équations de la méthode des orbitales moléculaires, en Mécanique ondulatoire, l'auteur, se plaçant en Mécanique analytique classique, donne aux équations de la théorie des petits mouvements une forme nouvelle qui les identifie aux précédentes; puis, rejoignant la Mécanique matricielle, il propose un moyen nouveau d'investigation des niveaux électroniques quantifiés des édifices moléculaires.

Dans le cadre de la Mécanique ondulatoire de de Broglie-Schrödinger, on doit à MM. F. Hund, R. S. Mulliken, E. Hueckel, etc. (1), une méthode féconde pour l'interprétation des phénomènes physicochimiques mettant en jeu les transitions entre niveaux électroniques des molécules conjuguées de la Chimie organique : c'est la méthode des orbitales moléculaires considérées comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Le niveau énergétique E d'une telle orbitale moléculaire $\psi=\Sigma c_r\varphi_r$ ainsi que les poids c_r avec lesquels elle se répartit suivant chacune des orbitales atomiques φ_r, vérifient le système fondamental d'équations :

$$\text{(O. M.)} \qquad \sum_{r=1}^{r=n} c_r(\mathrm{H}_{rs}-\mathrm{ES}_{rs})=0 \qquad (s=1, 2, \ldots, n).$$

Ce que je propose de traduire en disant que les seuls niveaux possibles E sont les n valeurs propres, et pour chacune d'elles E^i les poids c^i_r sont les coordonnées d'un vecteur propre correspondant, de la matrice (H_{rs}) *relativement* à la matrice (S_{rs}), toutes deux matrices carrées à n^2 éléments dont ceux de la diagonale principale sont les intégrales coulombiennes et de norme, les autres étant les intégrales d'échange et de recouvrement ; valeurs propres et vecteurs propres *relatifs* se réduisant aux éléments propres usuels lorsque le système des orbitales atomiques φ_r est orthonormé.

Considérons maintenant un système mécanique holonome, justiciable des équations de Lagrange et possédant une fonction potentielle. Au voisinage d'une position d'équilibre stable correspondant à certaines valeurs des n para-

---

(1) Pour les références bibliographiques ainsi qu'un exposé détaillé de la méthode, on pourra se reporter à l'important Ouvrage de B. et A. Pullman, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Paris, Masson, 1952.

mètres q_r et par suite de la fonction potentielle $V(q)$, valeurs que nous ramenons à zéro, la force vive et la fonction potentielle sont, en première approximation, deux formes quadratiques définies positives à coefficients constants $2T = \Sigma u_{rs}\,\dot{q}_r\dot{q}_s$ et $V = \Sigma v_{rs}q_rq_s$. Le système classique d'équations que vérifient la pulsation fondamentale ω et les amplitudes a_r d'une vibration sinusoïdale $q_r = a_r\,\cos(\omega t - \varphi)$ $(r = 1, 2, \ldots, n)$ solution des équations de Lagrange linéarisées, est celui des petits mouvements :

$$\text{(P. M.)} \qquad \sum_{r=1}^{r=n} a_r\left(v_{rs} - \frac{\omega^2}{2}u_{rs}\right) = 0 \qquad (s = 1, 2, \ldots, n).$$

Il serait entièrement comparable au système (O.M.) si l'on pouvait interpréter $\omega^2/2$ en terme d'énergie. Or $\omega^2/2$ est précisément l'énergie *totale* $T + V$ de la vibration fondamentale considérée lorsqu'on norme les amplitudes a_r de celle-ci par la condition

$$\text{(N.)} \qquad \sum_{r,s=1}^{r,s=n} u_{rs}a_ra_s = 1$$

que je propose d'appeler *condition de normalisation relativement à la force vive* et qui se réduit à la normalisation usuelle $\Sigma a_r^2 = 1$ lorsque la force vive possède la forme canonique $2T = \Sigma\dot{q}_r^2$. Grâce aux deux notions de *vibration fondamentale normée* et d'*éléments propres relatifs*, j'obtiens l'énoncé suivant :

Théorème. — *Étant donné un système mécanique holonome admettant une fonction potentielle et qui, compte tenu de liaisons sans frottement et indépendantes du temps, possède n degrés de liberté, au voisinage d'une position d'équilibre stable de ce système, les énergies des n vibrations fondamentales dont les amplitudes sont* normées *relativement à la force vive, et les poids avec lesquels chaque vibration fondamentale se répartit suivant les n degrés de liberté, sont les valeurs propres et les coordonnées d'un vecteur propre correspondant de la matrice énergie potentielle* relativement *à la matrice force vive.*

L'un des grands intérêts de cette image classique de la méthode des orbitales moléculaires est de porter l'accent sur le *schéma matriciel.* D'une part, on peut grouper certains degrés de liberté du système mécanique, ce qui revient à le fractionner en sous-systèmes, la matrice carrée relative au système total se composant des matrices carrées relatives aux sous-systèmes et de matrices, généralement rectangulaires, pouvant s'interpréter comme des couplages entre les sous-systèmes; d'autre part, conformément aux vues de la Mécanique matricielle de Heisenberg-Born-Jordan, les matrices relatives aux sous-systèmes et à leurs couplages peuvent être considérées comme formées d'une infinité de lignes et de colonnes. *J'obtiens ainsi un élargissement considérable de la méthode des orbitales moléculaires :* d'une part, en prenant comme éléments de base, non plus nécessairement les atomes qui possèdent un électron π, mais, selon les commodités, des groupements d'atomes, par exemple

des chromophores; d'autre part, en introduisant dans les calculs, non plus seulement les états normaux des atomes de base, mais tels états excités qui conviennent pour les groupements distingués.

C'est ce prolongement matriciel de la méthode des orbitales moléculaires que je propose d'appeler *méthode de couplage des constituants*. Elle consiste, en vue de rendre compte de certaines propriétés d'un composé chimique, à décomposer celui-ci par la pensée en quelques *constituants* appropriés, à imaginer des *couplages* convenables entre ces constituants, enfin à traduire tant les propriétés énergétiques des constituants que celles de leurs couplages au moyen de *matrices* : l'étude mathématique de la matrice du composé pourra traduire, en sens inverse, certaines *propriétés énergétiques* de celui-ci. J'en donnerai prochainement des exemples.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la déformation d'une particule dans le mouvement d'un fluide*. Note de M. **Ion Carstoiu**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note nous obtenons des équations qui, en termes finis, régissent la déformation d'une particule fluide dans son mouvement. Ces équations donnent précisément les intégrales des équations différentielles, pour la déformation, établies par Paul Appell (¹). Elles peuvent être considérées analogues des équations de Cauchy, pour le tourbillon.

1. Considérons le mouvement d'un fluide. Bornons-nous au cas d'un fluide parfait et supposons qu'il y a un potentiel Q pour les accélérations. Nous représentons le mouvement au moyen des variables $a^\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$ et t de Lagrange, c'est-à-dire nous posons

$$x^i = x^i(a^\alpha, t) \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Il est bien connu alors que les équations du mouvement peuvent s'écrire (équations de Weber)

$$u_i x^i_{,\alpha} - u^0_{,\alpha} = \chi_{,\alpha}, \tag{1}$$

avec

$$\chi = \int_{t_0}^{t} \left(Q + \frac{1}{2} V^2 \right) dt, \qquad V^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2,$$

auxquelles il faut ajouter l'équation de continuité

$$\rho D = \rho^0, \qquad D = \frac{D(x^1, x^2, x^3)}{D(a^1, a^2, a^3)}. \tag{2}$$

Introduisons, dans les équations (1) la déformation e_{ij} :

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}), \qquad e^0_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(u^0_{\alpha,\beta} + u^0_{\beta,\alpha}).$$

(¹) *Journ. Math.*, 5ᵉ série, 9, 1903, p. 12.

On obtient aussitôt :

(3)
$$e_{ij}x^i_{,\alpha}x^j_{,\beta} + u_i x^i_{,\alpha\beta} - \chi_{,\alpha\beta} = e^0_{\alpha\beta}.$$

Les équations (1) résolues en u_r donnent

(4)
$$u_r = \chi_{,r} + \frac{\rho}{\rho_0} u^0_\nu D^r_\nu,$$

où D^r_ν est le cofacteur de $x^r_{,\nu}$ dans D : $D^r_\nu = D a^\nu_{,r}$.

En remplaçant ces valeurs dans les équations (3) et en résolvant en e_{ij}, il vient

(5)
$$e_{ij} = \left(\frac{\rho}{\rho^0}\right)^2 \left[e^0_{\alpha\beta} - \frac{\rho}{\rho^0} u^0_\nu D^r_\nu x^r_{,\alpha\beta}\right] D^i_\alpha D^j_\beta + \chi_{,ij},$$

qui montrent de quelle manière la déformation initiale $e^0_{\alpha\beta}$ est transformée, en suivant chaque particule dans son mouvement. Elles sont, en quelque sorte, analogues aux équations de Cauchy pour le tourbillon. Mais alors que le tourbillon se conserve, il n'y a, en général, rien de tel pour la déformation.

2. Vérifions la formule (5) dans le simple cas où il existe un potentiel pour les vitesses. On sait alors que

$$u^0_\rho = \varphi^0_{,\rho} \quad \leftrightarrow \quad u_r = \varphi_{,r}.$$

En posant $u^0_\nu = \varphi^0_{,\nu}$, les équations (5) deviennent

$$e_{ij} = \left(\frac{\rho}{\rho^0}\right)^2 [\varphi^0_{,\alpha\beta} - \varphi^0_{,r} x^r_{,\alpha\beta}] D^i_\alpha D^j_\beta + \chi_{,ij}$$

ou

$$e_{ij} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \varphi^0_{,kl} x^k_{,\alpha} x^l_{,\beta} D^i_\alpha D^j_\beta + \chi_{,ij},$$

c'est-à-dire, comme prévu,

(6)
$$e_{ij} = \varphi_{,ij},$$

avec

(7)
$$\varphi = \varphi^0 + \chi + F(t), \qquad F(t^0) = 0.$$

3. Nous allons maintenant montrer que les équations (3) ou (5) sont, pour le cas du mouvement considéré, les intégrales des équations différentielles du premier ordre, mais non linéaires, de Paul Appell. Prenons les dérivées totales par rapport au temps des équations (3). Il vient

(8)
$$\dot e_{ij} x^i_{,\alpha} x^j_{,\beta} + e_{kj} u_{k,\alpha} x^j_{,\beta} + e_{il} u_{l,\beta} x^i_{,\alpha} + \dot u_i x^i_{,\alpha\beta} + u_i u_{i,\alpha\beta} - Q_{,\alpha\beta} - \frac{1}{2} V^2_{,\alpha\beta} = 0.$$

Comme on a

$$\dot u_i x^i_{,\alpha\beta} = Q_{,\alpha\beta} - Q_{,ij} x^i_{,\alpha} x^j_{,\beta}$$

et

$$\frac{1}{2} V^2_{,\alpha\beta} = u_{i,\alpha} u_{i,\beta} + u_i u_{i,\alpha\beta}$$

les équations (8) deviennent

$$\dot{e}_{ij} x^i_{,\alpha} x^j_{,\beta} + e_{kj} u_{k,\alpha} x^j_{,\beta} + e_{il} u_{l,\beta} x^i_{,\alpha} - Q_{,ij} x^i_{,\alpha} x^j_{,\beta} - u_{m,\alpha} u_{m,\beta} = 0. \tag{9}$$

D'où, en multipliant par $a^{\alpha}_{,i} a^{\beta}_{,j}$, on obtient

$$\dot{e}_{ij} = Q_{,ij} - e_{kj} u_{k,i} - e_{il} u_{l,j} + u_{m,i} u_{m,j} \tag{10}$$

En introduisant maintenant le tourbillon

$$w_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} - u_{j,i})$$

et en tenant compte de l'identité

$$u_{r,s} \equiv e_{rs} + w_{rs},$$

il vient

$$\boxed{\dot{e}_{ij} = Q_{,ij} - e_{ki} e_{kj} + w_{li} w_{lj}} \tag{11}$$

qui élégamment représentent les deux groupes ($i = j$; $i \neq j$), apparemment distincts, de trois équations données par Paul Appell.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur le sillage d'une plaque perméable.* Note (*) de MM. **René de Possel** et **Jacques Valensi**, présentée par M. Joseph Pérès.

La théorie du sillage d'Oseen peut s'étendre à un obstacle perméable. Les conditions sur l'obstacle sont déduites d'expériences préliminaires. La théorie fournit alors, dans le cas d'une plaque plane normale au courant, un écoulement en bon accord avec l'expérience.

1. Un obstacle $\mathcal{O}$ est en translation rectiligne et uniforme dans un fluide parfait au repos à l'infini. La théorie du sillage d'Oseen consiste essentiellement à négliger le terme $\vec{V}_0 \wedge \overrightarrow{\text{rot}}\, \vec{V}_0$, $\vec{V}_0$ étant la vitesse absolue, et à supposer le mouvement permanent par rapport à un repère $\mathcal{R}(Oxyz)$ lié à $\mathcal{O}$. Considérons les vitesses relatives à $\mathcal{R}$; les conditions admises sur $\mathcal{O}$ sont : vitesse tangente sur la face amont, nulle sur la face aval [1].

Supposons maintenant que $\mathcal{O}$ soit une plaque perméable, telle qu'une grille ou une toile à mailles fines ; il faut préciser les conditions sur $\mathcal{O}$.

Pour cela, imaginons une expérience préliminaire dans laquelle le fluide est assujetti à atteindre un obstacle avec une vitesse donnée V_1 faisant avec la normale un angle donné i_1 : la vitesse de sortie V_2, son angle i_2 avec la normale, et l'accroissement de pression $\Delta p < 0$ sont alors déterminés. La conservation

(*) Séance du 1er juin 1953.

[1] *Voir* par exemple J. Pérès, *Cours de mécanique des fluides*, Paris, Gauthier-Villars, 1936, p. 279.

de la masse entraîne celle de la composante normale u_n de la vitesse à la traversée de $\mathcal{O}$. Les conditions sont de la forme

$$(1) \qquad n = \frac{\operatorname{tg} i_1}{\operatorname{tg} i_2} = F(V_1, i_1), \qquad \Delta p = G(V_1, i_1),$$

F et G étant deux fonctions définies pour une grille et un nombre de Reynolds (convenablement défini) donnés. Des expériences réalisées par L. Simmons et C. Cowdrey ([2]) sur l'air, et des essais effectués par l'un de nous sur des filets liquides colorés nous ont conduits aux résultats suivants :

1° n est toujours positif et, pour les grilles étudiées, compris entre 1,3 et 1,8;

2° on a la formule empirique approchée :

$$(2) \qquad \Delta p = \frac{1}{2}\chi\rho V_1^{\gamma} \cos i_1,$$

où χ et γ sont des constantes $(1 < \gamma < 2)$. Nous prendrons l'expression approchée

$$(3) \qquad \Delta p = -\frac{1}{2}\chi\rho u_n^{\gamma}.$$

2. Considérons le problème plan. Soit $a > 0$ la vitesse du fluide à l'infini, parallèle à Ox; $\vec{V}(u, v)$ la vitesse relative à $\mathcal{R}$; *supposons continue la densité d'énergie* $h = p + (\rho/2)\vec{V}^2$. Il existe alors un potentiel auxiliaire φ harmonique dans tout le domaine D extérieur à $\mathcal{O}$ et ayant les propriétés suivantes : soit D_2 le domaine limité par $\mathcal{O}$ et par les demi-droites qui touchent $\mathcal{O}$ dirigées vers l'aval, D_1 la partie de D extérieure à D_2; on a, dans D_1, $\vec{V} = \overrightarrow{\operatorname{grad}\varphi}$, et, dans D_2, $\vec{V} = \overrightarrow{\operatorname{grad}\varphi} + \vec{H}$, $\vec{H}$ étant parallèle à Ox et fonction de y seul. La pression est

$$p = -\rho\left[a\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} - u\right) + \frac{\vec{V}^2}{2} + C\right],$$

C étant constant dans tout D. Le problème revient à la détermination dans D de la vitesse complexe w de l'écoulement auxiliaire défini par φ, w prenant à l'infini la valeur a, et vérifiant, sur les deux bords de $\mathcal{O}$, les conditions déduites de (1).

3. Supposons $\mathcal{O}$ rectiligne et d'extrémités $\pm i$. Admettons $n = 1$: on obtient

$$(4) \qquad w = a + k + \frac{ik}{\pi}\log\frac{i - z}{i + z},$$

$\sigma = 1 - k/a$ étant le rapport du débit de l'obstacle au débit qu'il aurait s'il était perméable. Ici, l'écoulement dans D_2 est encore irrotationnel, et constitue le prolongement analytique à travers $\mathcal{O}$ de l'écoulement dans D_1. La vitesse est discontinue sur les demi-droites qui séparent D_1 et D_2.

([2]) *Aeronautical research council*, reports and memoranda, n° 2276, août 1944.

La figure 1 est une photographie de filets colorés dans un courant d'eau entre deux glaces distantes de 1 cm, l'obstacle étant une toile de 10×1 cm, perméabilité globale 0,6. Sur la figure 2 ont été représentées en traits pleins les

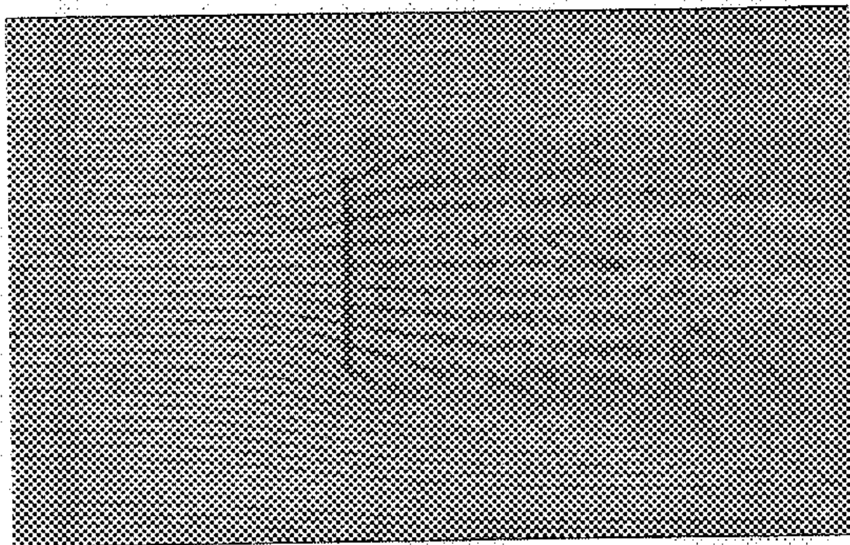


Fig. 1.

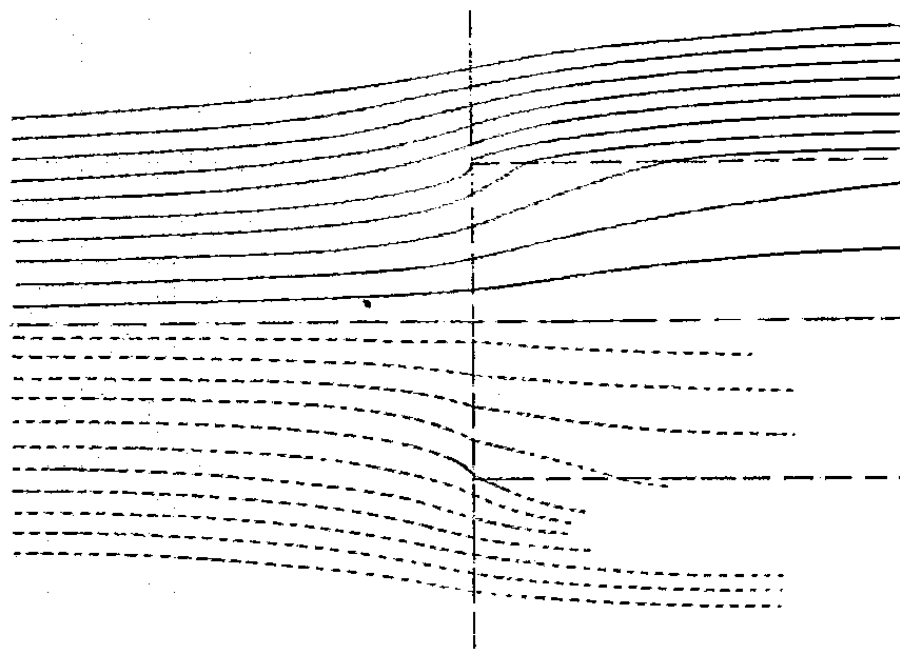


Fig. 2.

lignes de courant données par (4) avec $\sigma = 0{,}6$ (équidistance à l'infini : 0,12), et en traits discontinus, les lignes de courant visibles sur la photo. On pourrait probablement améliorer la coïncidence après la traversée de l'obstacle si l'on parvenait à résoudre le problème avec n constant mais différent de 1.

AÉROTECHNIQUE. — *Recherches sur la loi de décompression dans les décompressions explosives.* Note M. FRANÇOIS VIOLETTE, présentée par M. Joseph Pérès.

Des expériences systématiques permettent d'établir une relation empirique représentative de la loi de décompression d'un caisson mis brusquement en communication avec un milieu extérieur à pression plus faible. Définition d'un paramètre donnant la vivacité de décompression.

Le vol à haute altitude présente de grands avantages économiques mais de multiples inconvénients pour les passagers, dus aux effets physiopathologiques de l'altitude. La meilleure façon d'éviter ces inconvénients est de mettre en surpression la cabine par rapport à l'atmosphère extérieure. Mais une perte de surpression peut survenir accidentellement, soit par panne de compresseur, soit par création d'une brèche de plus ou moins grande surface dans la paroi. Si, dans ce dernier cas, l'effet physiopathologique final dépend de l'altitude de vol, on peut se demander si la rapidité avec laquelle se fait la perte de surpression n'est pas un facteur aggravant.

Or, les expériences effectuées sur l'animal et sur l'homme ont montré qu'au delà de certaines limites une décompression explosive peut devenir dangereuse et entraîner des lésions des organes creux remplis de gaz tels que le poumon.

Avec Sweeney, on admet actuellement que les effets d'une décompression explosive dépendent de deux facteurs, l'un de ceux-ci étant le temps de décompression pour lequel on a proposé deux formules : l'une due à Gagge (1), l'autre tirée des relations d'Hugoniot (2), conduisant à des résultats sensiblement différents. Nous nous sommes proposé de rechercher la formule expérimentalement exacte. Nous avons utilisé la méthode du double caisson : un petit caisson de 0,360 m³, situé à l'intérieur d'un grand caisson de 30 m³, est amené à la pression de cabine désirée, tandis que la pression du grand caisson est abaissée à celle de l'altitude de décompression. Une vitre du petit caisson, de 0,13 m² de surface, est remplacée par une feuille de cellophane dont la rupture réalise la décompression. Cette surface a été réduite à 0,049 m² par un cache dans certaines expériences. Nous avons enregistré les courbes de pression-temps du petit caisson au cours de la décompression à l'aide de l'appareil Fleury (3), avec une vitesse de déroulement de 18 m/s et des amplitudes de 120 mm, permettant ainsi des mesures précises. Nos expériences ont été effectuées à une température de 15° C pour une saturation de l'air en vapeur d'eau aux environs de 70 %.

Ces expériences, au nombre de 21, nous ont montré que la formule d'Hugoniot est à écarter, et que celle de Gagge ne convient que pour des rapports p_c/p_a entre 2 et 4 (p_c représentant la pression initiale de la cabine, p_a la pression de l'altitude de décompression).

Nos expériences sont représentées par la formule

$$T_D = \frac{V}{220\,A} \operatorname{arg\,ch} \frac{p_c}{p_a} \qquad (1)$$

(dans laquelle T_D est le temps de décompression en secondes, V le volume de la cabine en mètres cubes, A l'orifice d'explosion en mètres carrés, p_c et p_a étant exprimées en mêmes unités).

Mais l'évolution de la pression de cabine p, particulièrement intéressante à connaître, n'est pas une fonction linéaire du temps t écoulé à partir du début de la décompression. Nous avons étudié la variation de p en fonction de t. Celle-ci peut s'exprimer par la loi très naturelle :

$$T_D - t = \frac{V}{220\,A} \operatorname{arg\,ch} \frac{p}{p_a} \qquad (2)$$

(mêmes notations que dans (1); t est exprimé en secondes avec la condition $0 < t < T_D$; p représente la pression dans la cabine au temps t).

Les formules (1) et (2) sont valables pour p_c/p_a entre 1 et 7 et ont été vérifiées

(1) W. R. Lovelace et A. P. Gagge, *J. Aeronaut. Sc.*, 13, 1946, p. 143.

(2) H. Bouasse, *Jets, tubes et canaux*, p. 439.

(3) *Techn. et Sc. Aéronaut.*, 1950, p, 280.

pour $A/V = 0,364$ et $A/V = 0,1364$. On voit que (2) peut être exprimée à l'aide des conditions initiales p_c, p_a, A et V, et du temps t.

La vitesse de décompression, élément important au point de vue physiologique, constamment décroissante avec le temps, est reliée à celui-ci par une relation hyperbolique. On ne peut donc se contenter, comme l'ont fait quelques auteurs, de prendre pour terme de comparaison des décompressions entre elles la variation moyenne de pression. Il semble préférable de prendre la vitesse initiale de décompression :

$$\left(\frac{1}{p_a}\frac{dp}{dt}\right) = 220\frac{A}{V}\sqrt{\frac{p_c^2}{p_a^2} - 1}.$$

Si l'on traduit les variations de pression en variations d'altitude fictive dans une atmosphère à température constante, on voit de même que la vitesse ascensionnelle moyenne proposée par divers auteurs comme terme de comparaison des décompressions explosives donne une idée inexacte de l'évolution de l'altitude fictive si p_c/p_a est faible et $< 2,3$.

Pour les valeurs de $p_c/p_a > 2,3$ on peut considérer la vitesse ascensionnelle fictive V comme constante tant que $p/p_a > 2,3$ et comme valant

$$V = 8\,000 \times 220\frac{A}{V}\ \text{m/s},$$

si l'on prend comme référence l'air à 0° C.

On peut, en combinant les résultats d'études antérieures, calculer un facteur d'expansion gazeuse qui régit la décompression physiologique. L'étude de ce facteur, actuellement poursuivie, montre que la forme de la loi de la décompression tend à faire écarter l'utilisation de vêtements protecteurs déclenchés par le phénomène dans les décompressions les plus rapides.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur l'introduction de la théorie du photon de M. L. de Broglie dans l'électromagnétisme quantique de Schwinger*. Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans sa *théorie du photon* (1), M. L. de Broglie déduit symétriquement d'une même équation d'interaction photon-électron, en négligeant respectivement la réaction d'une particule sur l'autre : α. l'équation de Dirac avec 4-potentiel; β. l'équation de Maxwell avec second membre, elle-même tirée d'une équation du photon devant un 4-courant donné. L'on peut remarquer : 1° que cette dernière équation n'est pas exactement symétrique de celle de Dirac avec

(1) *La mécanique ondulatoire du photon*, t. 1 et 2, Paris, 1940 et 1942; *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Paris, 1949; *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 889 (en collaboration avec Mme Tonnelat).

4-potentiel, en ce que les matrices photoniques multipliant les ∂^k et les $j^k (k=1, 2, 3, 4)$ sont respectivement les $\mathcal{A}_k+\mathcal{B}_k$ et les $\mathcal{A}_k-\mathcal{B}_k$; 2° que le schéma broglien que nous venons de résumer ne peut pas entrer dans le schéma de l'électromagnétisme de Schwinger ([2]), dont les traits qui nous intéressent seront résumés plus loin.

Nous voulons indiquer ici comment l'on peut modifier, sur le point considéré, la *théorie du photon*, de manière à l'adapter au cadre de l'électromagnétisme de Schwinger et Feynman.

Prenons les équations des deux demi-photons devant un 4-courant donné ous la forme suivante, cette fois complètement symétrique de celle de l'électron de Dirac ([3]),

$$(1) \qquad \left\{\gamma_k\left(\overrightarrow{\partial^k}+i\varepsilon j^k\right)+\frac{1}{2}\varkappa_0\right\}\psi_1=0, \qquad \psi_2\left\{\gamma_k\left(-\overleftarrow{\partial^k}+i\varepsilon j^k\right)+\frac{1}{2}\varkappa_0\right\}=0;$$

les γ_k sont les matrices de l'électron, et ε une constante provisoirement indéterminée, mais nécessairement réelle.

Les conditions de liaison de M. L. de Broglie sont

$$(2) \qquad \psi_2^p\overrightarrow{\partial^k}\psi_1^q=\psi_2^p\overleftarrow{\partial^k}\psi_1^q=\frac{1}{2}\partial^k(\psi_2^p\psi_1^q)=0 \qquad \text{ou} \qquad \psi_2^p[\partial^k]\psi_1^q=0,$$

avec $[\partial^k]\equiv\overrightarrow{\partial^k}-\overleftarrow{\partial^k}$, $p, q, \ldots=1, 2, 3, 4$. Multipliant (1_1) à gauche par ψ_2, $\psi_2\gamma_i$, $\psi_2\gamma_{ij}$, ... et (1_2) à droite par ψ_1, $\gamma_i\psi_1$, $\gamma_{ij}\psi_1$, ... ($\gamma_{ij}=\gamma_i\gamma_j$ si $i\neq j$, o si $i=j$, ...), ajoutant et retranchant, on obtient deux groupes de cinq équations, indépendants en l'absence de j^k, qui transposent au cas présent les 2×5 équations de Franz-Kofink de la théorie de l'électron [alors, au lieu de (2), on a $\psi_2=\overline{\psi}_1=\psi_1^+\gamma_4$], et qui, à une réserve près dont on reparlera, sont respectivement les équations *maxwelliennes* et *non-maxwelliennes* de M. L. de Broglie. Le potentiel et le champ électromagnétiques de M. L. de Broglie sont respectivement, K désignant une constante,

$$(3) \qquad A^k=K\psi_2\gamma^k\psi_1, \qquad H^{kl}=-\varkappa_0 K\psi_2\gamma^{kl}\psi_1;$$

la valeur de K peut être indifféremment tirée de l'expression $-c^2\mu_0\overline{\varphi}^{pq}\gamma_i^{pm}\gamma_j^{rq}\varphi^{mr}$ du tenseur de Maxwell, ou de celle $-c^2\mu_0\overline{\varphi}\varphi$ de la densité propre d'énergie du champ ($\varphi^{pq}=\psi_1^p\psi_2^q$, $\overline{\varphi}^{pq}=-\overline{\psi}_1^p\overline{\psi}_2^q$, $h\varkappa_0=2\pi c\mu_0$) et l'on trouve, avec M. L. de Broglie,

$$(4) \qquad 16K^*K\pi^2\mu_0=h^2, \qquad K=\frac{h\,e^{i\alpha}}{4\pi\sqrt{\mu_0}};$$

([2]) *Phys. Review*, 74, 1948, p. 1441-1455.

([3]) Ces équations sont invariantes par addition à j^k d'un $4-$gradient arbitraire et modification de l'argument des ψ, ce qui ne veut pas dire que j^k soit *physiquement* indéterminé !

la constante α est prise nulle par M. L. de Broglie, donc K réelle; nous *devons*, quant à nous, prendre $\alpha = \pm \pi/2$, c'est-à-dire K imaginaire pure.

Mais, avec M. L. de Broglie, il faut d'abord raffiner sur ce qui précède. Pour le moment, 2×4 des dix équations du champ sont pourvues d'un « second membre » en εj^k, ce qui n'est en tout cas pas admissible de trois des équations « maxwelliennes ». Introduisons donc l'*état annihilé* $\varphi_0^{pq} = \psi_{01}^p \psi_{02}^q \equiv \gamma_4^{pq}$ du photon, ainsi que le nombre d'occupation très grand n_0 correspondant; toute expression $\psi_{01}\gamma\psi_{02}$ aura un poids de l'ordre de $\sqrt{n_0}$ fois celui des $\psi_{01}\gamma\psi_2$ et $\psi_1\gamma\psi_{02}$ (elles-mêmes dominant $\psi_1\gamma\psi_2$ dans le même rapport); mais, des cinq $\psi_{01}\gamma\psi_{02}$, seule n'est pas nul le « premier invariant » $\psi_{01}\psi_{02}$, qui vaut 4. De ce fait, tous les termes en χ_0 des équations du champ sont négligeables à l'exception de celui de la première équation « non-maxwellienne », ce qui est l'origine d'intéressantes remarques de M. L. de Broglie; et tous les « seconds membres » en j^k sont nuls à l'exception de celui de la deuxième équation « maxwellienne », qui s'écrit

$$(5) \qquad \partial_l H^{kl} = \frac{ic h \varepsilon}{2\pi K'} j^k = -\frac{1}{c} j^k; \qquad K' = \frac{K}{\sqrt{n_0}},$$

$[K' = K/\sqrt{n_0}$ remplace maintenant K dans les (3)$]$; la coïncidence avec l'équation de Maxwell est obtenue pour

$$(6) \qquad \varepsilon = \frac{2\pi i K'}{c^2 h},$$

et comme ε doit être réel, il faut prendre K et K' imaginaires purs.

Voici pour finir comment la *théorie du photon* s'intégrera dans le cadre de l'électromagnétisme de Schwinger-Feynman. En *représentation d'interaction* de Tomonaga-Schwinger, l'électron et le photon superquantifiés obéissent respectivement à leurs équations de particule libre (éventuellement de particule engagée dans un état lié), et la densité invariante d'énergie d'interaction $-(A^k j_k)_{op}/c$ induit des transitions entre les solutions de ces équations, faisant varier les nombres d'occupation correspondants, c'est-à-dire la *fonction de répartition* $\Psi[\sigma]$; les probabilités de ces transitions se calculent aux divers ordres par les règles covariantes de Feynman. Schwinger ([2]) a montré comment passer de la précédente *représentation d'interaction* à la *représentation de Heisenberg*, où la fonction de répartition Φ est identiquement constante, et peut donc être passée sous silence, et où l'électron et le photon superquantifiés sont chacun plongé dans le champ de l'autre; les formules de transformation de Schwinger, appliquées à l'équation de Dirac et à celle de M. L. de Broglie pour la particule libre, fourniront donc, en *représentation de Heisenberg*, l'équation de Dirac avec 4-potentiel d'une part, les (1) ci-dessus de l'autre.

THERMODYNAMIQUE. — *Calcul de la tension de vapeur de l'eau entre 0° et 100° C; formule donnant cette tension entre — 20° et + 200°. Volume de la vapeur. Chaleur de vaporisation.* Note de M. **Jean-P. E. Duclaux**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons dans une Note antérieure [1], exposé une méthode de calcul des tensions de vapeur d'un liquide à partir d'autres données thermodynamiques; nous allons montrer ici, dans le cas de l'eau, que cette méthode conduit à des résultats en excellent accord avec ce qui est sûr parmi les données expérimentales.

La formule (5) à laquelle nous sommes arrivé contient quelques constantes et fonctions dont il est nécessaire de fixer la valeur; ce sont :

a. la chaleur de vaporisation $LV/(V - v)$; cette chaleur a été mesurée, entre 0° et 100°, par Osborne, Stimson et Ginnings; leur valeurs, en joules internationaux par gramme, s'expriment parfaitement par l'équation :

$$(6)\qquad L\frac{V}{V-v} = 2500,11 - 2,3469\,(T - 273,16) - 0,000\,007\,56\,(T - 273,16)^3$$

la différence entre les valeurs calculées et mesurées étant, de 1° à 100°, toujours inférieure aux 6/10e de l'erreur possible indiquée par les auteurs; une petite différence apparaît entre 0° et 1° mais elle est négligeable.

b. La constante des gaz R, la masse moléculaire M et la pression critique P_c; nous prendrons respectivemeet :

$$(7)\qquad \begin{cases} R = 8,31436/1,00015 \text{ joules internationaux,} \\ M = 18,016, \qquad P_c = 218,3 \text{ atm.} \end{cases}$$

La valeur de la constante des gaz R est celle donnée par Birge (1941), soit 8,31436 joules absolus; le rapport du joule international au joule absolu, compris d'après cet auteur entre 1,00015 et 1,00025, a été choisi égal à 1,00015 pour des raisons qui seront données plus loin.

Avec les valeurs (7) des constantes nous pouvons calculer les pressions aux différentes températures entre 0° et 100°; nous trouvons a 0° une pression de 4,5838 mm tandis que, classiquement, on admet 4,579 mm; notre résultat sera justifié plus loin.

Toutefois nos calculs sont faits dans l'échelle thermodynamique, tandis que les tables sont données dans l'échelle légale des températures; Beattie a mesuré la différence qui existe entre les températures légales et thermodynamiques; si θ est la température légale, ses résultats entre 0° et 200° permettent d'écrire

$$(8)\qquad 10^6(\theta - t) = t(100 - t)\,(5,55376 - 0,0312256\,t + 0,000\,086528\,t^2).$$

---

[1] *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 204.

Nous pouvons maintenant calculer les valeurs de la pression pour les températures légales, multiples de 10, entre 0° et 100°.

Au moyen de ces valeurs calculées et des mesures de Osborne, Stimson, Fioch et Ginnings au-dessus de 100° nous pouvons chercher à établir une formule valable entre 0 et 200°; une forme assez commode est la suivante :

$$\text{(9)} \qquad \text{Log}\,P = \frac{\theta - 100}{\theta + 273,16}(A - B\theta + C\theta^2 + D\theta^3 - E\theta^4),$$

$$A = 6,063\,026\,445, \qquad D = 2,697.10^{-9},$$
$$B = 3,3\,137\,649.10^{-3}, \qquad E = 11,2.10^{-12}.$$
$$C = 5,19\,579.10^{-6},$$

Cette formule donne nos valeurs calculées entre 0 et 100° et, à 1/10 000° près, les valeurs de Osborne entre 100 et 200°; on peut en déduire les températures d'ébullition sous des pressions comprises entre 660 et 860 mm, qui sont données d'autre part dans le document définissant l'échelle internationale des températures de 1948 : les valeurs coïncident à 0°,0001.

Nous avons dit que les mesures de Scheel et Heuse, entre 0 et 50°, n'avaient pas été faites dans l'échelle actuelle des températures; nous pouvons chercher maintenant la différence des échelles; tous les résultats de Scheel et Heuse, de — 4° à + 50°, sauf la valeur à 0° sont retrouvés avec des erreurs plus petites que l'erreur possible si l'on admet que l'on a, θ_s étant la température d'après ces auteurs :

$$\text{(10)} \qquad 10^7(\theta_s - \theta) = \theta(\theta - 100)(81,93 - 1,567\,\theta).$$

La différence des échelles est nulle, comme il est logique, à 0° et 100°.

Entre — 4° et + 5° par exemple les douze valeurs expérimentales sont retrouvées avec une erreur moyenne de 0,0013 mm; il n'est pas possible d'obtenir ce résultat si l'on admet que la pression à 0° est 4,579 comme le disent Scheel et Heuse; il est nécessaire d'admettre qu'elle est de 4,5838 mm; entre — 4° et + 5° douze valeurs expérimentales sont compatibles avec notre valeur de la pression à 0° et une seule avec la valeur 4,579 mm; nous avons de plus en notre faveur une série de mesures modernes de Prytz à 0°01 où il trouve 4,5867 mm alors que nous calculons 4,5871, valeur différant seulement de 0,0004 mm; c'est pour cet ensemble de raisons que nous avons adopté la valeur de 4,5838 mm qui entraîne la valeur donnée pour le rapport des joules.

Notre formule, de plus, donne à 25° une pression de 23,752 mm alors que les seules mesures modernes à cette température, celles de Pearce et Snow donnent 23,752 ± 0,004 mm; enfin notre méthode appliquée entre 100 et 150° donne à cette dernière température une pression égale à la valeur expérimentale.

Les formules (4), (7), (8) et (9) forment un système qui est le seul, à notre connaissance, permettant de calculer un ensemble de données thermodynamiques entre 0 et 200° cohérent et conforme aux données expérimentales.

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Étude du grain cristallin dans les films minces d'or, de palladium et d'alliage or-palladium préparés par évaporation thermique.* Note (*) de M. **Lucien Lafourcade**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La grosseur moyenne des cristaux de films métalliques minces préparés par évaporation thermique est calculée à partir de la largeur des anneaux de diffraction électronique obtenus par transmission.

Le diagramme est relevé au moyen d'un microdensitomètre qui donne directement la densité optique. L'émulsion et le temps de pose sont choisis de façon que la densité optique, en un point quelconque de la plaque, soit proportionnelle à la densité des électrons. Dans ces conditions, la largeur angulaire β d'un anneau à la moitié du maximum est donnée en fonction de la grosseur moyenne t des cristaux par la relation

$$\beta = 0{,}94\,\frac{\lambda}{t},$$

λ étant la longueur d'onde associée aux électrons.

La dimension moyenne des grains cristallins peut dépendre *a priori* de la nature du métal, de l'épaisseur du film, du support, des conditions d'évaporation.

Nous examinerons seulement l'influence de l'épaisseur du dépôt dans le cas des films d'or, de palladium et d'alliage or-palladium déposés sur des supports de collodion ou de formvar.

Or. — L'épaisseur moyenne des dépôts étudiés varie de 1,5 à 350 Å (*fig.* 1).

Le film de 1,5 Å, dont l'épaisseur moyenne n'est que le tiers environ de celle d'une couche « monoatomique », est déjà nettement cristallisé : il donne un diagramme très distinct de celui de la pellicule de collodion qui lui sert de support.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Épaisseur moyenne du film (Å)	1,5	5	20	200
Largeur des anneaux (¹) (mm)	1,7	1,4	0,8	0,4
Dimension moyenne des cristaux (Å)	15	20	35	80

Le film de 350 Å donne un fond continu déjà trop intense pour que le diagramme permette une mesure précise de la largeur des anneaux.

La dimension moyenne des grains devient donc au moins trois fois plus grande quand on passe de la plus petite à la plus grande des épaisseurs utilisables.

(*) Séance du 1er juin 1953.

(¹) La distance échantillons-plaque est de 45 cm et l'élargissement des anneaux dû à l'appareil lui-même est inférieur à 0,1 mm.

Palladium. — Quand l'épaisseur des films varie de 5 à 80 Å, la dimension moyenne des cristaux de palladium n'augmente que très faiblement; elle est de 25 Å environ et ne varie sans doute pas plus de 10 % (*fig.* 2).

Alliages or-palladium. — Les films d'alliage or-palladium ont été obtenus soit à partir de l'alliage à 60 % d'or qui est fréquemment utilisé pour l'ombrage des préparations en microscopie électronique, soit en évaporant simultanément ou successivement des cavaliers d'or et de palladium déposés sur des filaments différents. Dans tous les cas, on obtient une seule série d'anneaux, caractéristiques de la structure cubique à faces centrées, ce qui prouve la formation de cristaux mixtes.

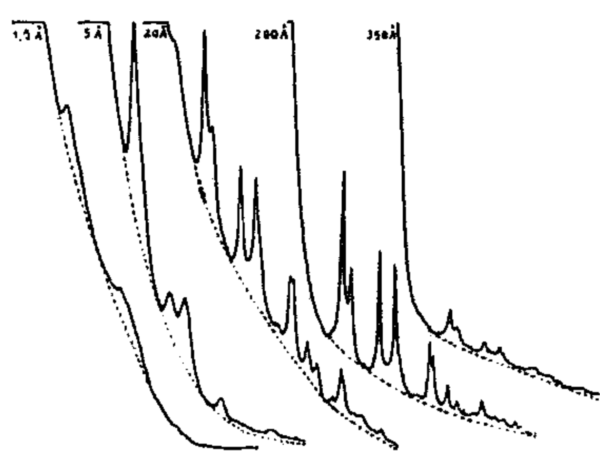


Fig. 1. — Or.

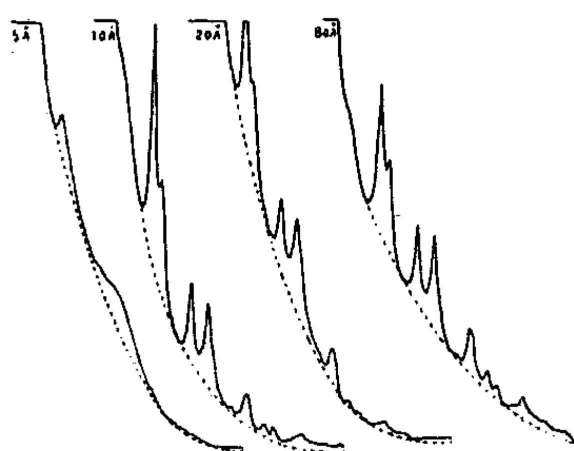


Fig. 2. — Palladium.

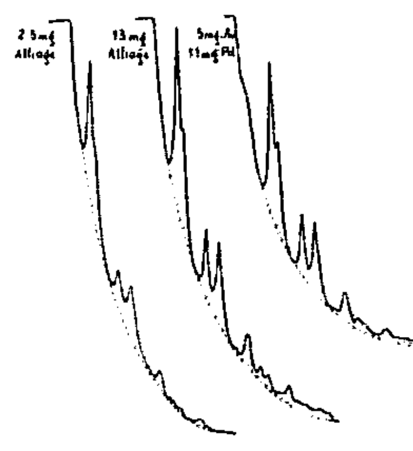


Fig. 3. — Or-palladium.

Lorsque la proportion des constituants varie, on passe d'une façon continue du diagramme de l'or à celui du palladium pur, mais en moyenne la largeur des anneaux rappelle les diagrammes du palladium plutôt que ceux de l'or.

La figure 3 montre que la largeur des anneaux est sensiblement la même dans les diagrammes obtenus avec respectivement 2,5 et 13 mg d'alliage à 60 % d'or. Ici encore l'épaisseur est pratiquement sans influence sur la dimension moyenne des grains. Cette largeur est encore la même avec un film obtenu en évaporant simultanément 5 mg d'or et 11 mg de palladium, ce qui représente environ 30 % d'or.

Dans les trois cas la largeur des anneaux est comprise entre 1,1 et 1,3 mm et la dimension moyenne des cristaux est d'environ 25 Å comme dans le cas du palladium.

Remarque. — Dans l'ombrage des préparations de microscopie électronique, l'épaisseur des films d'or est de 50 à 100 Å; la dimension moyenne des cristaux est alors deux ou trois fois plus grande que dans les dépôts de même épaisseur obtenus avec le palladium ou l'alliage or-palladium. Ces derniers dépôts, formés de particules plus petites permettent d'obtenir une résolution meilleure. On sait effectivement que l'or a été abandonné au profit de l'alliage Au-Pd qui se vaporise plus facilement que le palladium tout en donnant une résolution aussi bonne.

La diffraction électronique permet ainsi de faire correspondre à chaque méthode d'ombrage une résolution chiffrée.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Comparaison des deux principales méthodes de calcul des polarisabilités atomiques et moléculaires.* Note de MM. **Jacques Tillieu** et **Jean Guy**, présentée par M. Jean Cabannes.

Pour le calcul des polarisabilités, la méthode de variation paraît préférable à la méthode des perturbations dont l'application ne peut se faire en pratique qu'en négligeant l'influence des fonctions propres du spectre continu.

Les polarisabilités moyennes (α) des atomes et des molécules se déterminent par deux principaux procédés de calcul :

1° La méthode de variation nécessite seulement la connaissance de ψ_0, fonction propre de l'état fondamental; elle s'applique soit approximativement à partir de fonctions comportant des paramètres ajustables ([1]), soit rigoureusement si l'équation d'Euler correspondante est résoluble ([2]), ([3]); par contre, elle ne permet d'obtenir que la polarisabilité électrique due à l'action d'un champ permanent.

2° La méthode des perturbations ([4]) permet d'évaluer les polarisabilités optiques (champ variable de fréquence ν) grâce à la relation (1)

$$\alpha = \frac{2}{3h} \sum_i \frac{\nu_{i0} \left|\vec{R}_{i0}\right|^2}{\nu_{i0}^2 - \nu^2} \tag{1}$$

où

$$\vec{R}_{i0} = e \int \psi_i \vec{r} \psi_0 \, d\tau \qquad \text{et} \qquad h\nu_{i0} = E_i - E_0.$$

Pour $\nu = 0$, la deuxième méthode devrait donner le même résultat que la première, mais son application ne peut être qu'approximative par suite de l'impossibilité pratique de l'évaluation des éléments matriciels $\left|\vec{R}_{i0}\right|$ pour lesquels ψ_i est une fonction propre du spectre continu. Lennard-Jones et Easthope ([5]) ont souligné cette difficulté et proposé, pour $\nu = 0$, le remplacement de la relation (1) par la relation (2), théoriquement équivalente, mais

---

([1]) H. R. Hasse, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **26**, 1930, p. 542; G. Steensholt, *Z. Phys.*, **93**, 1935, p. 620; R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, (A), 160, 1937, p. 94; R. P. Bell et D. A. Long, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **203**, 1950, p. 364.

([2]) J. C. Slater et J. G. Kirkwood, *Phys. Rev.*, **37**, 1931, p. 682.

([3]) J. Guy et M. Harrand, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 616.

([4]) J. H. Van Vleck, *Theory of electric and magnetic susceptibilities*, p. 144 (Clarendon Press-Oxford, 1932); H. Eyring, J. Walter et G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, p. 121 (Wiley, New-York, 1944); B. Mrowka, *Z. Phys.*, **76**, 1932, p. 300.

([5]) J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, (A), **129**, 1930, p. 598; C. E. Easthope, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **32**, 1936, p. 260.

de convergence plus rapide,

(2) $$\alpha = \frac{2}{3}\left\{-\frac{e^2}{E_0}\int r^2\psi_0^2\,d\tau + \sum_i \frac{E_i|\vec{R}_{i0}|^2}{E_0(E_i - E_0)}\right\}.$$

Afin de préciser l'importance des termes négligés, nous avons calculé ([6]) par l'intermédiaire de (1) et (2) la polarisabilité de l'atome d'hydrogène, car celle-ci, égale à 4,5, se détermine rigoureusement par la méthode de variation ([2]). ψ_0 représentant l'état 1 S, on a $\vec{R}_{i0} \neq 0$ seulement si ψ_i correspond à un état *np*. La fonction génératrice des polynomes associés de Laguerre ([7]) permet le calcul des termes $|\vec{R}_{i0}|^2$ du spectre discontinu et conduit aux séries (1′) et (2′)

(1′) $$\alpha = \frac{2^{10}}{3}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{n^9}{(n^2-1)^6}\left[\frac{n-1}{n+1}\right]^{2n},$$

(2′) $$\alpha = 4 + \frac{2^{10}}{3}\sum_{n=2}\frac{n^7}{(n^2-1)^6}\left[\frac{n-1}{n+1}\right]^{2n}.$$

Les calculs numériques (voir tableau) ont été effectués en déterminant les divers termes jusqu'à $n = 11$ et en complétant les sommations à l'aide d'intégrales minorantes et majorantes du type

(3) $$\left(\frac{11}{13}\right)^{24}\int_{12}^{\infty}\frac{x^9\,dx}{(x^2-1)^6} < \sum_{n=12}^{\infty}\frac{n^9}{(n^2-1)^6}\left[\frac{n-1}{n+1}\right]^{2n} < e^{-4}\int_{11}^{\infty}\frac{x^9\,dx}{(x^2-1)^6}.$$

TABLEAU.

n	$\frac{2^{10}}{3}\frac{n^9}{(n^2-1)^6}\left[\frac{n-1}{n+1}\right]^{2n}$	$\frac{2^{10}}{3}\frac{n^7}{(n^2-1)^6}\left[\frac{n-1}{n+1}\right]^{2n}$
2	2,95962	0,739905
3	0,40045	0,044495
4	0,13194	0,008246
5	0,06050	0,002420
6	0,03301	0,000917
7	0,02007	0,000410
8	0,01314	0,000205
9	0,00909	0,000112
10	0,00655	0,000066
11	0,00488	0,000040
Totaux :	3,63925	0,796816

([6]) En unités atomiques : a_0 pour les distances, e^2/a_0 pour l'énergie a_0^3 pour les polarisabilités.

([7]) H. MARGENAU et G. M. MURPHY, *The mathematics of physics and chemistry*, p. 128 (Van Nostrand, New-York, 1943).

La méthode directe des perturbations donne $3,661 < \alpha < 3,666$ (erreur par défaut de 18,7 %) et la méthode modifiée de Lennard-Jones $4,7969 < \alpha < 4,7970$ (erreur par excès de 6,7 %). Comme l'atome d'hydrogène représente le problème le plus simple, des écarts plus considérables sont à prévoir dans tous les autres cas car, à l'impossibilité de tenir compte du spectre continu, s'ajoutent les erreur dues à la connaissance imparfaite des fonctions propres. La méthode de variation paraît donc nettement supérieure à la théorie des perturbations pour le calcul des polarisabilités.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur la structure des oxydes de cuivre hydratés.* Note de M[lle] **Christiane Ott**, présentée par M. Jean Cabannes.

On a enregistré les courbes de thermolyse des produits obtenus en précipitant un sel soluble de cuivre par des bases diverses. Les précipités et les corps apparus suivant les paliers horizontaux ont été examinés par spectrographie d'absorption infrarouge. Les uns correspondent à des hydroxydes hydratés avec groupements OH plus ou moins associés, les autres à des hydrates d'oxydes.

Nos connaissances sur la structure des précipités, obtenus en traitant le sulfate, le chlorure ou le nitrate de cuivre bivalent par un corps basique, sont encore peu avancées. La question se présente en effet comme complexe, car la nature du produit obtenu dépend étroitement de la base utilisée et des conditions de précipitation.

Les produits verts ainsi préparés ne correspondent jamais à l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$, mais, à l'un de ses hydrates dont le nombre de molécules d'eau dépend de la base employée, nombre qui a été obtenu par dosage automatique sur l'enregistrement, réalisé avec 200 mg environ à l'aide de la thermobalance de Chévenard, munie de l'inscripteur à plume, et en utilisant un échauffement linéaire au taux de 300° par heure. Ces précipités verts ont été ensuite examinés à l'état de poudre légèrement humectée d'hexachlorobutadiène, dans la région de 3100-3700 cm^{-1}, à la température ordinaire, avec un spectromètre enregistreur Perkin-Elmer 12 C, équipé avec un prisme en fluorure de lithium. Tous les spectres présentent une ou deux bandes caractéristiques de l'eau plus une ou deux bandes attribuables aux groupements OH tantôt libres, tantôt associés.

En chauffant ces produits verts, on obtient, avant d'arriver à l'oxyde noir CuO, sur les courbes de thermolyse, un palier en général horizontal, pour lequel l'analyse s'accorde avec la formule brute CuO, nH_2O.

En récoltant le produit obtenu jusqu'à chauffage vers le milieu de ce palier, et en examinant le spectre infrarouge du produit brun (ou noir) réalisé dans la même région que ci-dessus, on confirme bien la formule annoncée : l'oxyde CuO étant naturellement transparent dans cette région, les spectrogrammes enregistrés n'accusent que les bandes de l'eau, à l'exclusion de grou-

pements OH. Ces corps bruns *ne sont donc pas des hydroxydes, mais des hydrates d'oxydes*. Le tableau ci-dessous indique la structure des corps verts et bruns ainsi déterminée.

Réactif précipitant.	Température de chauffage.	Couleur.	Nombres d'ondes mesurés. (cm^{-1}).	Interprétation.
Potasse	ordinaire	verte	3279	OH lié
			3550, 3580	OH libre
			3400	H_2O
»	568°	brune	3371	H_2O
Urotropine	88°	verte	3278	OH lié
			3554, 3582	OH libre
			3376	H_2O
»	520°	noire	3400	H_2O
Ammoniaque	110°	verte	3280	OH lié
			3555, 3582	OH libre
			3391	H_2O
»	605°	brune	3350, 3477	H_2O
Ammoniac	ordinaire	verte	3287	OH lié
			3551, 3583	OH libre
			3386	H_2O
»	539°	noire	3340	H_2O
α-picoline	94°	verte	3309	OH lié
			3355, 3442	H_2O
»	344°	brune	3340, 3432	H_2O
Nitrite de sodium	ordinaire	verte	3312	OH lié
			3355, 3448	H_2O
» »	361°	brune	3340, 3443	H_2O
Diéthylaniline	40°	verte	3309	OH lié
			3355, 3443	H_2O
»	365°	brune	3340, 3443	H_2O

Les résultats obtenus appellent les remarques suivantes :

1° Il est impossible d'obtenir l'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$ par chauffage ; on passe à son isomère brun CuO, H_2O.

2° Nous constatons toujours la perte d'à peu près une molécule d'eau entre la forme verte et la forme brune ; cette molécule d'eau est formée par interaction de deux groupements OH ; bien entendu les deux techniques précédentes ne nous renseignent pas sur le passage de la forme verte dans l'autre ; on ne sait pas si la molécule d'eau qui s'échappe est celle d'hydratation et si elle se fait remplacer ensuite par la molécule d'eau de constitution, ou bien si elle reste toujours attachée au cuivre au cours de la transformation. En tout cas cette eau d'hydratation ne disparaît pas à froid dans le dessicateur garni d'anhydride phosphorique.

3° Pour passer de la forme brune à l'oxyde de cuivre, il y a perte d'un nombre variable de molécules d'eau; il doit donc exister plusieurs formes brunes, ou une forme brune absorbant des quantités d'eau variables.

En conclusion, l'emploi conjugué de la thermobalance et de la spectrographie infrarouge permet aussi d'avoir une idée sur la formule brute puis la formule développée des différents précipités obtenus en faisant réagir une base sur un sel de cuivre, et précise les relations existant entre les deux groupes de corps préparés. L'infrarouge fournit de son côté des indications, sur l'existence de liaisons, que ne donne pas la formule chimique.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Influences de la variation de l'amplitude du champ accélérateur sur le mouvement des ions dans les accélérateurs linéaires.* Note de M. **Michel-Yves Bernard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous signalons ici un certain nombre de phénomènes intéressants qui se produisent dans les accélérateurs linéaires d'ions, lorsque le champ accélérateur a une amplitude qui croît avec z. Cette disposition est favorable au groupement des phases et donne des forces défocalisantes plus faibles que des champs dont l'amplitude décroît ou reste constante.

1. Nous reprenons les notations d'une Note précédente [1]. Le champ progressif accélérateur a une amplitude proportionnelle à $z^{2\nu-1}$, ν étant un paramètre compris entre zéro et 1, qui détermine la loi reliant l'énergie de la particule avec l'abscisse. Il est visible que si $\nu < 1/2$ (comme dans le montage de Sloan où $\nu = 1/3$) l'amplitude du champ décroît avec z, tandis qu'elle croît au contraire si $\nu > 1/2$. Nous allons étudier l'influence du choix de ν sur le groupement en phase des particules.

La particule de référence, dont la phase reste constante et égale à φ_s, prend un mouvement dont l'équation horaire, $z_1(t)$, est donnée par l'équation (2) de la Note précédente. Il faut, pour obtenir ce mouvement, des conditions d'injection très particulières. Si une particule n'est pas injectée dans ces conditions, elle ne prendra pas exactement ce mouvement et son abscisse sera donnée par $z_1 + \varepsilon$, ε, « écart des abscisses », étant petit.

Si l'on remplace, dans l'équation du mouvement longitudinal, $M\ddot{z} = eE_z$, z par $z_1 + \varepsilon$ et E_z par sa valeur, on obtient une équation déterminant ε. Le calcul montre que c'est une équation dont les intégrales peuvent s'exprimer à l'aide de fonctions de Bessel, et que l'on a

$$\varepsilon = (t - t_0)^{\frac{1}{2}} \left[AJ_p\left(\beta(t - t_0)^{\frac{1}{2}}\right) + BJ_{-p}\left(\beta(t - t_0)^{\frac{1}{2}}\right) \right],$$

$$p = \frac{\sqrt{1 - 6\nu + 7\nu^2}}{1 - \nu}, \qquad \beta^2 = -\frac{4\omega\nu \operatorname{cotg} \varphi_s}{1 - \nu}, \qquad t_0 = t_i - \frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{M}{2eK}}\,\frac{z_i^{1-\nu}}{1 - \nu}.$$

(1) M.-Y. Bernard, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1655.

La condition essentielle de stabilité apparaît immédiatement. Il est indispensable que ε reste petit, donc que les fonctions de Bessel aient des arguments réels, donc que $\operatorname{cotg}\varphi_s$ soit négatif. La phase φ_s de la particule de référence doit donc être comprise entre $\pi/2$ et π; rappelons que φ_0 représente la phase de l'onde comptée par rapport à un point où le champ est nul. Pour continuer la discussion, nous remplaçons les fonctions de Bessel par leur valeur asymptotique, pratiquement toujours valables. On a

$$\varepsilon = A'(t-t_0)^{\frac{1}{4}} \sin\left[\beta(t-t_0)^{\frac{1}{2}} + \Psi\right].$$

Cette expression montre que l'écart des abscisses est une fonction oscillante, dont l'amplitude croît lentement avec le temps.

Au contraire, si l'on s'intéresse à l'écart entre la phase de l'onde et au point où se trouve la particule étudiée et φ_s, écart qui est donné par :

$$\gamma = \varphi(z_1+\varepsilon) - \varphi(z_1) = A''(t-t_0)^{-\frac{5\nu-1}{4(1-\nu)}} \sin\left(\beta(t-t_0)^{\frac{1}{2}} + \Psi\right)$$

on constate que les particules se groupent autour de la phase φ_s pourvu que ν soit supérieur à 0,2.

L'influence de ν apparaît nettement :

Si ν est plus petit que 0,2, il n'y a pas de groupement en phase, l'appareil n'est pas stable longitudinalement.

Si ν est supérieur à 0,2, le groupement en phase apparaît, et il est d'autant plus intense que ν est plus voisin de l'unité.

Enfin, pour ν égal à 1, un passage à la limite montre que l'amplitude de γ décroît exponentiellement. C'est le groupement le plus énergique que l'on sache réaliser.

2. Nous allons constater également que ν intervient dans le mouvement latéral. La connaissance du champ sur l'axe permet de calculer les forces radiales qui agissent sur une particule. On obtient une expression simple pour la force latérale qui agit sur la particule de phase constante :

$$\frac{F_r}{r} = -\nu\omega \operatorname{cotg}\varphi_s \sqrt{\frac{eMK^{\frac{1}{\nu}}}{2}\Phi^{\frac{\nu-1}{2\nu}}} - (2\nu-1)\nu e K^{\frac{1}{\nu}} \Phi^{\frac{\nu-1}{\nu}}.$$

La variable utilisée n'est plus z, mais le potentiel Φ de la particule.

Il apparaît d'abord que le gradient de force est d'autant plus intense que Φ est plus faible, c'est-à-dire que les particules sont plus lentes. On constate d'autre part que ce gradient se compose de deux termes :

Le premier est toujours positif, (puisque $\operatorname{cotg}\varphi_s$ est négatif) et a donc un effet défocalisant.

Le second est positif, si $\nu < 1/2$, et augmente l'effet défocalisant du premier. Il est, par contre, négatif si $\nu > 1/2$ et s'oppose alors à la divergence du faisceau.

On retrouve ici encore l'influence salutaire du champ accélérateur dont l'amplitude augmente avec z.

3. On aura donc intérêt à choisir une valeur de ν aussi près que possible de l'unité. Malheureusement un tel champ, dont l'amplitude croît rapidement n'est réalisable que sur une longueur limitée, sinon on aurait des champs trop intenses, qui entraîneraient des claquages entre électrodes.

On peut donc songer à la solution suivante :

Au début de l'appareil, un champ correspondant à une valeur de ν voisine de l'unité. Cette portion assurera un groupement énergique des phases et ne donnera pas trop de divergence au faisceau.

Puis, on adoptera, pour le reste de l'appareil une valeur telle que $\nu = 1/2$, pour laquelle le champ à une amplitude constante. Comme les particules seront presque complètement groupées autour de φ_s et qu'elles seront rapides, les deux effets que nous venons d'étudier auront alors moins d'importance.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur le rôle du constituant polyatomique dans les compteurs à cathode externe.* Note de MM. **Daniel Blanc** et **Jean Uebersfeld**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les seuils de paliers des compteurs à graphitage externe remplis de méthylal pur sous une pression de l'ordre de 7 cm de mercure subissent après remplissage un abaissement progressif. Les phénomènes obtenus après chauffage à 200° C environ et refroidissement à la température ambiante sont identiques. Ces faits s'accordent avec l'existence d'un dépôt de constituant polyatomique sur la paroi interne du verre.

Introduction. — Les expériences de J. W. Keuffel (1) sur des compteurs à étincelles et de B. Tanyel (2) sur des compteurs argon-xylène du type Geiger-Müller à cathode interne (un fil entre deux plaques parallèles) semblent indiquer qu'il y a formation sur la cathode d'un film de constituant polyatomique. Par contre, il a été impossible jusqu'ici de mettre en évidence un tel phénomène dans le cas de remplissages argon-alcool classiques (3).

Récemment, l'un de nous a indiqué l'intérêt des compteurs à cathode externe du type Maze à méthylal pur (4). Ce type de remplissage est particulièrement indiqué pour mettre en évidence la formation d'un film, puisque la pression partielle du constituant polyatomique est alors égale à la pression totale. Les compteurs, d'un type déjà décrit (5), ont été

(1) *Rev. Sc. Instr.*, 20, 1949, p. 202.
(2) *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 843.
(3) O. Parkash, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 303.
(4) D. Blanc, *J. Phys. Rad.*, 4, 1953, p. 271.
(5) D. Blanc, *J. Phys. Rad.*, 11, 1952, p. 588.

remplis sous une pression de l'ordre de 7 cm de mercure, valeur par ailleurs trop élevée pour donner les caractéristiques optima ([6]). Nous avons choisi pour la cathode un diamètre relativement faible (1 cm), pour augmenter le rapport de la surface latérale au volume, et favoriser ainsi les phénomènes dus à un dépôt éventuel de méthylal. Nous avons vérifié que, pour des compteurs de 2 à 3 cm de diamètre, les effets attendus étaient plus faibles et peu supérieurs aux fluctuations inévitables des caractéristiques.

Vieillissement après remplissage. — La formation d'un film de méthylal doit s'accompagner d'une diminution de la pression du compteur, donc d'un abaissement du seuil de palier; les seuils augmentent en effet très rapidement avec la pression ([6]). Sur six compteurs étudiés après remplissage en fonction du temps, à la température ambiante, et pour divers taux de comptage, nous avons constaté que :

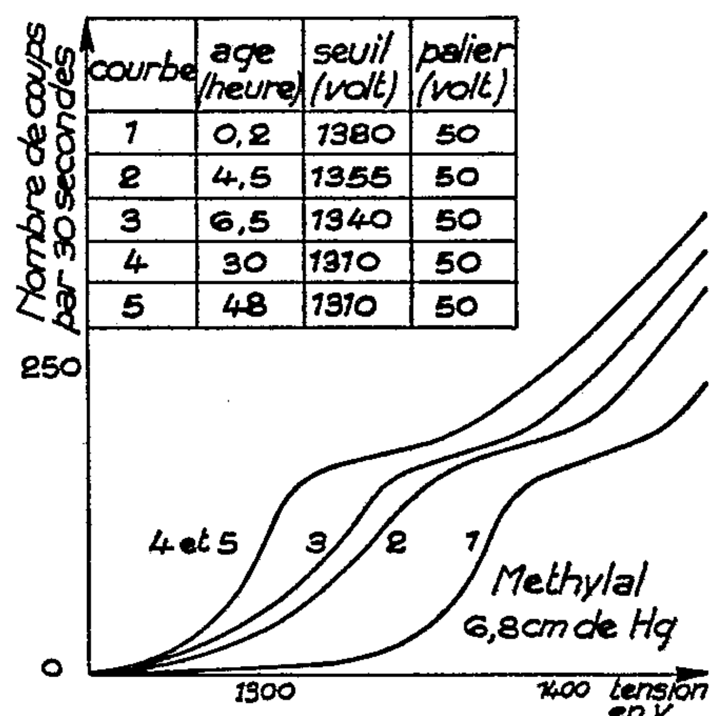
1° Les seuils de paliers s'abaissent progressivement. Le glissement va de 50 à 100 V (seuil initial de l'ordre de 1400 V);

2° La longueur de palier reste sensiblement constante;

3° L'efficacité aux γ de 1 MeV, pour une surtension donnée, augmente régulièrement mais faiblement (10 % au maximum);

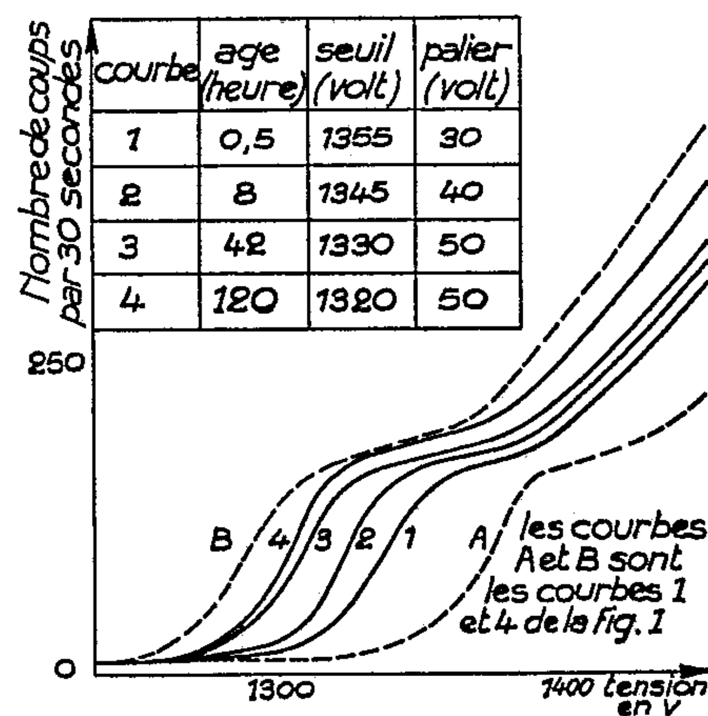
4° Le compteur tend vers une « caractéristique limite » atteinte, au maximum, au bout de 24 h.

La figure 1 résume ces constatations.



courbe	age (heure)	seuil (volt)	palier (volt)
1	0,2	1380	50
2	4,5	1355	50
3	6,5	1340	50
4	30	1310	50
5	48	1310	50

Fig. 1. — Vieillissement après remplissage.



courbe	age (heure)	seuil (volt)	palier (volt)
1	0,5	1355	30
2	8	1345	40
3	42	1330	50
4	120	1320	50

Fig. 2. — Vieillissement après chauffage.

Vieillissement après chauffage. — S'il existe un film de constituant polyatomique, le chauffage du compteur doit tendre à le faire disparaître, donc à ramener après retour à la température ambiante, la pression du gaz, donc le seuil de palier, à sa valeur au moment du remplissage. Après chauf-

---

([6]) D. BLANC, Études en cours.

fage à 200° C, nous avons constaté effectivement une remontée du palier, suivie d'un abaissement progressif du seuil (*fig.* 2). Il faut noter que :

1° Le chauffage n'a pas permis de revenir à la caractéristique initiale du compteur. On peut l'expliquer par une certaine solidité du film, due à l'absorption du méthylal en profondeur, ou au fait que l'élévation de température augmente la pression à volume constant, ce qui tend à arrêter l'élimination du film.

2° La « caractéristique limite » atteinte après chauffage est la même que celle obtenue par vieillissement à la température ambiante, mais le phénomène est beaucoup plus lent.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la structure fine du rayonnement α de l'ionium.* Note (*) de MM. **Georges Valladas** et **René Bernas**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Étude des raies de structure fine α de faible intensité de l'ionium par la méthode de la chambre d'ionisation à impulsion. Mise en évidence de deux nouvelles raies, à 210 et à 245 keV de α_0.

L'étude du rayonnement γ émis par l'ionium ([1]), ([2]), ([3]) permet de prévoir l'existence de raies de structure fine α peu intenses. Pour les observer, nous avons utilisé un dispositif électronique dont une partie à déjà été décrite ([4]); la chambre d'ionisation remplie d'argon ($p = 4{,}5\,\text{kg/cm}^2$) est connectée à un sélecteur d'amplitude à 20 canaux par l'intermédiaire d'un amplificateur linéaire. Par ailleurs, un compteur proportionnel disposé à l'intérieur de la chambre permet de détecter l'électron de conversion éventuel accompagnant les α de structure fine. Pour n'enregistrer que ces derniers, il suffit donc de connecter l'amplificateur linéaire et le compteur proportionnel à un sélecteur de coïncidences qui commande le sélecteur d'amplitude.

La source isotopiquement pure est obtenue par dépôt direct, dans le séparateur d'isotopes construit par l'un de nous au C. E. A. ([5]), sur un support d'aluminium de $2\,\text{mg/cm}^2$. La séparation a été effectuée à partir d'un mélange Io-Th mis à notre disposition par Mme Joliot-Curie.

Pour réduire la « queue » des raies α_0 et α_1, rendant difficile l'observation des raies de faible intensité qui s'y superposent, les particules α émises sous

---

(*) Séance du 27 mai 1953.

([1]) I. Curie, *J. Phys. Rad.*, 10, 1949, p. 381.

([2]) F. Rasetti et E. C. Booth. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 28, 1953, n° 1, p. 59.

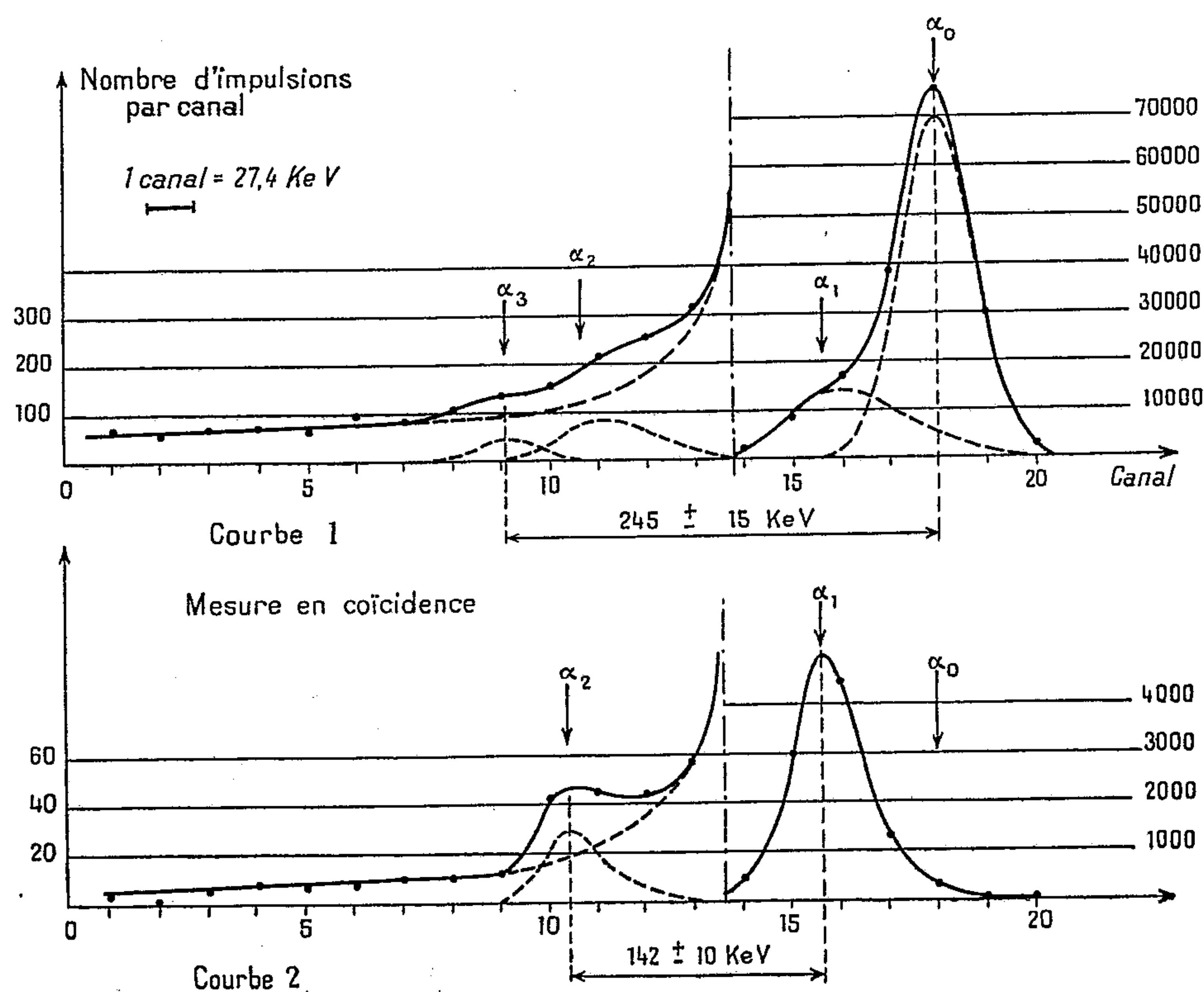
([3]) G. Bouissières, P. Falk-Vairant, M. Riou, J. Teillac et C. Victor, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1874.

([4]) G. Valladas et L. Cohen, *J. Phys. Rad.*, (sous presse).

([5]) R. Bernas, *J. Phys, Rad.*, 14, 1953, p. 34.

de faibles angles par rapport au plan de la source ont dues être éliminées. Dans ce but, un procédé électronique tirant parti de la variation de la forme de l'impulsion fournie par la chambre en fonction de l'angle d'émission de la particule α, a été utilisé avec succès. Il sera décrit ultérieurement

Un dispositif simple de régulation de la température du laboratoire permettait d'assurer un fonctionnement ininterrompu de l'appareillage avec une dérive de l'amplitude moyenne des impulsions enregistrées inférieure à 2 ou 3 °/₀₀ par 24 h.



La figure montre le résultat de deux enregistrements totalisant chacun 80 h. L'un concerne tout le spectre (courbe 1), l'autre est limité aux particules α émises en coïncidence avec un électron de conversion (courbe 2). Deux raies se détachent nettement sur la courbe 2 : la raie α_1 déjà signalée ([6]) et correspondant à un rayonnement γ de 68 keV très converti ([7]) et une raie α_2 à 210 ± 10 keV de α_0. Cette raie est à rapprocher d'un rayonnement γ de 200 ± 10 keV cité récemment ([3]).

Pour interpréter la courbe 1, il faut tenir compte de ce qu'un électron de conversion sur deux environ dissipe son énergie dans la chambre, ce qui

([6]) S. Rosenblum, M. Valadares et Mlle J. Vial, *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1088.

([7]) S. Rosenblum et M. Valadares, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 501.

entraîne un étalement de α_1 vers α_0 (cet effet n'existe pas en principe, sur la figure 2, sauf si l'on tient compte des rayonnements X accompagnant la transmutation). Un étalement analogue de α_2 sur la courbe 1 et le fait que les intensités relatives de α_2 et α_1 soient comparables sur les deux figures, conduit à penser que le niveau à 210 keV se désexcite en deux étapes par l'intermédiaire du premier niveau de 68 keV. Un rayonnement γ de 140 keV a en effet été observé. L'intensité de α_2 ne peut être déterminée avec précision sur la courbe 1; *sur la courbe* 2 elle est *environ* 0,12 par 100 désintégrations d'ionium.

Une raie α_3, dont l'intensité est $0{,}03 \pm 0{,}015$ par 100 désintégrations est visible à 245 ± 15 keV de α_0. Elle correspond bien au quatrième γ observé, d'environ 250 keV. Le fait que α_3 n'apparaisse pas sur la courbe 2 indique que ce rayonnement est peu converti.

L'intensité des raies α_2 et α_3 concorde raisonnablement avec les intensités obtenues par l'étude des γ.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du couplage spin-spin dans la résonance quadrupolaire de l'azote.* Note (*) de M. **Yves Ayant**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les résultats expérimentaux obtenus dans notre laboratoire [1] ont prouvé que le couplage spin-spin peut être responsable d'une fraction notable, sinon prépondérante, de l'élargissement de la raie d'absorption quadrupolaire de ^{35}Cl à température ordinaire. Comme la théorie du couplage spin-milieu [2] contient entre autres facteurs, le carré du moment quadrupolaire, on doit penser que l'effet spin-milieu doit être beaucoup plus faible pour ^{14}N que pour ^{35}Cl; en effet ^{14}N résonne vers 2 ou 3 MHz, alors que ^{35}Cl résonne vers 34 MHz. Nous devons donc nous attendre à ce que l'effet spin-spin soit largement prépondérant pour l'azote; pour vérifier cette idée, nous avons fait la théorie du couplage spin-spin dans quelques composés de N, dont la bibliographie a donné une étude expérimentale [3].

Hexaméthylènetétrammine. — Nous avons donné dans une Note précédente une formule pour calculer le second moment de la raie de résonance d'un noyau de spin 1 (ici ^{14}N), du fait de son couplage dipolaire magnétique avec des noyaux de spin 1/2, ici des protons (H) :

$$\overline{\Delta\omega^2} = \sum_{H} \hbar^2 \gamma_N^2 \gamma_H^2 r_{NH}^{-6} \frac{1 + 3\cos^2\theta_{NH}}{4}. \qquad (1)$$

(*) Séance du 27 mai 1953.

(1) Y. Ayant et M. Buyle-Bodin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 800.

(2) Y. Ayant, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1553.

(3) R. V. Pound et G. D. Watkins, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 1062.

La première idée est d'appliquer cette formule aux 6H des méthylènes liés à N, qui sont relativement proches de celui-ci (2,07 A); on trouve alors

$$\overline{\Delta\omega^2} = 55.10^6 \text{ sec}^{-2},$$

ce qui conduit à une largeur de raie de 3,2 kHz. (Pour passer du second moment à la largeur de raie, nous attribuerons au spectre une forme gaussienne, et nous adopterons la définition de la largeur de raie qu'utilise Pound, c'est-à-dire l'inverse du maximum de la courbe d'absorption, normalisée de façon que son aire soit égale à l'unité). Or, la valeur expérimentale est 1,10 kHz. L'origine de ce gros désaccord réside dans le fait que les protons sont groupés par paires dans les groupes méthylènes, et que le couplage HH des deux protons d'une même paire met en jeu une énergie nettement plus élevée que celle du couplage NH, cela parce que la distance HH est assez inférieure à la distance NH et que le proton a un moment magnétique beaucoup plus grand que N.

Dans une telle situation, il est nécessaire de séculariser le couplage NH relativement au couplage HH, pour calculer le second moment, si l'on veut éliminer l'effet de raies lointaines, inobservables parce que trop faibles, mais pouvant donner une grosse contribution au second moment [*cf.* par exemple (1)]. Or, le calcul montre que, compte tenu de la sécularisation, le second moment dû aux six H voisins est nul, à cause de la géométrie de la molécule (la ligne HH est perpendiculaire à l'axe de l'interaction quadrupolaire, et les deux H sont équidistants de N). Nous arrivons donc à ce fait assez curieux que l'effet des protons les plus proches est nul, et que ce sont des protons plus lointains qui sont responsables de la largeur de raie. Pour ces derniers, la situation est simplifiée par le fait que les méthylènes sont placés de telle sorte qu'un seul des deux protons est suffisamment proche de N. On trouve aisément l'expression du second moment dû à ce proton :

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{1}{8}\hbar^2\gamma_N^2\gamma_H^2 r_{NH}^{-6}(3\cos\theta_{NH}\cos\beta_H - \cos\alpha_H)^2$$

où

$$\beta_H = \text{angle (HH, NH)},$$
$$\alpha_H = \text{» (Nz, HH)}.$$

On fera intervenir les protons suivants, les autres ayant un effet négligeable : 3H situés sur une molécule distincte de celle qui porte l'azote étudié et pour lesquels : $r = 2,84$ Å, $\theta = 28°$, $\beta = 7°30'$, $\alpha = 38°$; 3H situés sur la même molécule, et pour lesquels : $r = 3,37$ Å, $\theta = 28°$, $\beta = 80°$, $\alpha = 38°$.

On tire de là la valeur suivante du second moment : $7,5.10^6$ s^{-2}, d'où une largeur de raie de 1,09 kHz, en excellent accord avec le résultat de Pound.

(1) J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

Iodure de cyanogène. — Sa structure est connue ([5]); les seuls porteurs de moment pouvant contribuer appréciablement à l'élargissement sont des noyaux d'iode ainsi placés : 1 I avec $r = 2{,}73$ Å, $\theta = 0$; 1 I avec $r = 3{,}22$ Å, $\theta = \pi$; 3 I avec $r = 4{,}05$ Å, $\theta = 80°$; 3 I avec $r = 4{,}15$ Å, $\theta = 107°$. La formule (1) doit être modifiée pour être appliquée au couplage (NI) et elle devient

$$\overline{\Delta\omega^2} = \frac{4}{3}\hbar^2\gamma_N^2\gamma_I^2 r_{NI}^{-6} I(I+1) \qquad \left(I = \frac{5}{2}\right)$$

pour le cas où $\theta = 0$ ou π; pour $\pi/2$, cette valeur doit être divisée par 4; il est inutile de déterminer l'expression générale en fonction de θ, car la contribution des deux derniers groupes de noyaux d'iode est très faible, et il est suffisant d'assimiler leur angle θ à 90°. On est alors amené à une valeur de $5.2\ 10^6\ s^{-2}$ pour le second moment d'où une largeur de raie de 0,90 kHz, à comparer avec la valeur donnée par Pound, soit 1,04 kHz; l'écart (14 %) peut être attribué à l'incertitude sur les données cristallographiques, ou à la non-validité de la forme Gaussienne.

Remarque. — Le champ magnétique terrestre augmente le second moment d'une quantité $\gamma_N^2 H^2/3$, soit environ $0.3\ 10^6\ s^{-2}$; compte tenu de celà, les largeurs de raies prennent respectivement les valeurs 1,12 et 0,93 kHz; nous arrivons donc à la conclusion que l'effet Zeeman des divers champs magnétiques que subit le noyau rend compte de la largeur de raie à 10 % près.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Réalisation d'un appareil pour l'investigation détaillée de traces nucléaires de toutes densités.* Note (*) de M. **Lud van Rossum**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'installation photométrique présentée ci-dessous a été réalisée pour remplacer l'observation visuelle par des mesures reproductibles de toutes les grandeurs qui caractérisent la granulation des traces nucléaires : nombre des grains isolés, nombre et longueur des lacunes et des paquets de grains, largeur de la trace, nombre et longueur des rayons δ.

Comme dans tous les appareils de ce type, l'image de la trace, agrandie par un microscope, se forme dans le plan d'une fente devant un photomultiplicateur. La mesure de la granulation d'une certaine section de la trace se fait différemment, suivant qu'il s'agit : *a.* de compter les grains ou les lacunes, de mesurer la longueur des lacunes ou des paquets (traces fines et traces grises), ou suivant que l'on veut : *b.* mesurer la densité moyenne, la largeur ou les rayons δ de la section considérée (traces grises

([5]) J. A. A. Ketelaar et J. W. Zwartsenberg, *Rec. Trav. Chim.*, 58, 1939, p. 448.

(*) Séance du 1er juin 1953.

et traces noires). Dans le cas *a*, la photocathode reçoit la lumière émise dans le plan de vision par une très petite surface (environ 0,8 μ sur 1 μ) qui, pour chaque cycle du balayage optique, est conduite le long de la trace comme une ligne dans un convertisseur de télévision. L'impulsion électrique, pour chaque cycle, reproduit alors la modulation de l'intensité lumineuse le long de cette ligne par les grains ou les lacunes de la trace. Ensuite, une ligne similaire est décrite à gauche et à droite de la trace pour enregistrer les grains du voile se trouvant dans un volume égal au voisinage de la trace. Le champ de vision est donc exploré point par point suivant trois lignes parallèles dont celle du milieu coïncide avec la trace. Dans le cas *b*, la photocathode reçoit la lumière émise dans le plan de vision par une bande étroite parallèle à la trace. Cette bande est conduite transversalement à la trace et l'impulsion électrique reproduit, pour chaque cycle de balayage, le profil transversal de la densité moyenne de la section considérée.

Le balayage optique est réalisé par la rotation d'un prisme de verre à faces parallèles entre la fente de champ et la fente de mesure. Les impulsions électriques produisent une courbe fixe sur l'écran d'un oscillographe cathodique. Pour passer des mesures du type *a* (profil longitudinal) à celles de type *b* (profil transversal), il suffit de tourner de $\pi/2$ l'axe du prisme et la fente de mesure.

Une solution particulière a été trouvée au problème de l'éclairage. Dans le cas de plaques épaisses ou troubles, la diffusion de la lumière dans la couche photographique nécessite, en effet, dans les mesures du profil transversal une correction importante de la hauteur de l'impulsion, tenant compte de la variation du contraste de l'image avec la profondeur de l'objet dans la couche. Cette correction a été réduite d'environ dix fois par un éclairage à diaphragme de champ en forme de fente.

La deuxième correction qui tient compte de l'inclinaison de la trace a été complètement supprimée. Le microscope est, en effet, équipé d'une platine basculante sur laquelle sont montés la platine tournante et le chariot. On peut ainsi faire tourner la trace autour de l'axe optique et amener dans un plan horizontal des traces inclinées jusqu'à 34° dans l'émulsion vierge. Il ne subsiste donc que la correction purement géométrique due à l'affaissement de l'émulsion.

Le circuit électrique comprend le photomultiplicateur, un préamplificateur à deux étages et un oscillographe cathodique à deux voies, la deuxième voie servant à la lecture précise de la hauteur de l'impulsion par comparaison à une tension étalon. Le préamplificateur, construit pour cette utilisation, possède des constantes de temps et une bande passante choisies de manière : 1° à reproduire correctement des signaux rectangulaires de très basse fréquence; 2° à rendre sans perte les finesses de la

modulation du signal par la trace et 3° à supprimer les fluctuations du signal provenant des fluctuations statistiques des photoélectrons dans le premier étage du multiplicateur.

Par rapport aux appareils existants (1), (2), (3), (4), (5), ce montage présente les progrès suivants : 1° il peut compter les grains séparément; 2° la correction tenant compte de la profondeur de la trace dans l'émulsion est très sensiblement réduite; 3° la correction tenant compte de l'inclinaison de la trace est supprimée. Le comptage des grains isolés par cet appareil présente les avantages suivants par rapport au comptage par observation visuelle : 1° la définition parfaite du volume exploré qui permet, en outre, une correction exacte tenant compte du voile; 2° l'application commode d'un critère objectif dans le cas de paquets de grains. La solution apportée par (6) pour le comptage des grains n'a pas été admise parce qu'elle exigerait un ajustement instantané de la mise au point, alors que cette opération consiste, par définition, dans la recherche d'un maximum.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique et constitution de quelques molécules organiques peroxydées.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais** et **Robert Wolf**, transmise par M. Paul Pascal.

On a mesuré le pouvoir rotatoire magnétique de quelques peroxydes organiques, de l'acide peroxybenzoïque, et des molécules non peroxydées correspondantes. L'oxygène peroxydique a un module positif dans les peroxydes, négatif dans l'acide peroxybenzoïque. Les premiers auraient donc la même structure que l'eau oxygénée, tandis que l'oxygène peroxydique du second doit être lié par covalence de coordination.

Nous avons mesuré comparativement le pouvoir rotatoire magnétique de quelques peroxydes et d'un peroxyacide organiques et celui des molécules normales correspondantes afin d'établir si, dans ces composés, la nature du chaînon peroxydique est la même que dans l'eau oxygénée.

Les corps que nous avons étudiés sont les suivants :

Alcool tertiobutylique (I) et hydroperoxyde de tertiobutyle (II);

Éther ditertiobutylique (III) et peroxyde de ditertiobutyle (IV);

---

(1) S. von Friesen et K. Kristianson, *Nature*, 66, 1950, p. 686.

(2) L. Della Corte et M. Ramat, *Nuovo Cimento*, 90, 1952, p. 605.

(3) G. Kayas et D. Morellet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1359.

(4) M. Ceccarelli et G. T. Zorn, *Phil. Mag.*, 43, 1952, p. 356.

(5) P. Demers et R. Mathieu, *Canad. J. Phys.*, 31, 1952, p. 97.

(6) M. Blau, R. Rudin et S. Lindenbaum, *Rev. Sc. Inst.*, 21, 1950, p. 978.

(*) Séance du 27 mai 1953.

Anhydride benzoïque (V) et peroxyde de benzoyle (VI);

Acide benzoïque (VII) et acide peroxybenzoïque (VIII).

L'alcool tertiobutylique et le peroxyde de benzoyle utilisés sont des produits commerciaux convenablement purifiés; le premier, par solidifications fractionnées poursuivies jusqu'à ce que sa fusion s'effectue intégralement entre 25 et 25,5°, le second, par précipitation par l'alcool méthylique à partir d'une solution chloroformique; la teneur en oxygène peroxydique était de 99,4 % de sa valeur théorique (dosage iodométrique) ([1]).

L'acide benzoïque a été purifié de son côté par sublimation.

L'hydroperoxyde de tertiobutyle et le peroxyde de ditertiobutyle ont été préparés simultanément en oxydant par l'eau oxygénée le sulfate acide de tertiobutyle (mélange d'alcool tertiobutylique et d'acide sulfurique) selon la technique de Milas et Surgenor ([2]). Le mélange obtenu (67 à 85 % du premier composé et 33 à 15 % du second) avec un rendement de 75 % environ a été fractionné d'abord par distillation, puis par voie chimique en mettant à profit la facilité avec laquelle se forme le dérivé sodique de l'hydroperoxyde. La densité de ces composés était la suivante : $C_4H_{10}O_2$: $d_{4°}^{22°}$ 0,894; $C_8H_{18}O_2$: $d_{4°}^{21°}$ 0,800.

L'éther ditertiobutylique dont on a longtemps douté qu'il puisse exister a été obtenu en faisant agir le carbonate d'argent sur le chlorure de tertiobutyle en milieu éthéré, en suivant les indications de Erickson et Ashton ([3]). Il résulte apparemment de la décarboxylation spontanée du carbonate neutre de tertiobutyle; le rendement a été de 35 % environ et les constantes physiques du produit étaient très voisines de celles indiquées par Erickson et Ashton (É 105°; $d_{4°}^{25°}$ 0,7604).

L'anhydride benzoïque, d'autre part, a été préparé par la méthode classique de déshydratation de l'acide benzoïque par l'anhydride acétique et sa pureté vérifiée par son point de fusion.

Quant à l'acide peroxybenzoïque, enfin, il a tout d'abord été obtenu en solution chloroformique par la méthode de G. Braun ([4]); cette solution évaporée à 30° sous 15 mm nous a fourni un extrait contenant de 80 à 94 % d'acide peroxybenzoïque. C'est ce produit qui, aussitôt après que sa composition ait été fixée par acidimétrie potentiométrique, a été utilisé pour effectuer des déterminations d'effet Faraday en solution dans le benzène. Ces mesures ont été effectuées au laboratoire sous une chute de potentiel magnétique de

---

([1]) *Cf.* par exemple, A. I. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, Longmans, Londres, 1948, p. 767.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 1946, p. 205.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1941, p. 1769.

([4]) *Organic Syntheses*, 1, 1941, p. 431.

50.10^3 gauss.cm pour les trois radiations jaune, verte et indigo du mercure; (l'anhydride benzoïque et le peroxyde de benzoyle ont été étudiés au laboratoire de Bellevue sous une chute de 120.10^3 gauss.cm en solution dans le benzène et le chloroforme, respectivement).

Toutes les mesures sont rapportées à l'eau en adoptant pour la constante de Verdet de ce corps la valeur $\rho_{5460} = 0,01543$ min à 11°,5 ([5]). Les résultats en sont résumés dans le tableau ci-dessous qui rassemble les valeurs du pouvoir rotatoire magnétique moléculaire, celles de l'indice de réfraction et celles de la rotativité magnétique moléculaire pour $\lambda = 5\,780$ U. Å.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
$[\rho]_M 10^2$ min........	$126,_{1}$ ([6])	$128,_{9}$	$227,_{4}$	$234,_{3}$	547	582	293 ([7])	281
n^t	25°	24°	28°	26°				
	1,385	1,395	1,392	1,385	–	–	–	–
$[\Omega]_M 10^2$ min.......	$102,_{4}$	$103,_{8}$	$183,_{6}$	$190,_{0}$	–	–	–	–

Nous avons vérifié que la dispersion est normale pour tous les corps étudiés. L'examen de ces nombres permet d'évaluer la contribution d'un oxygène peroxydique. En rotation magnétique, en particulier, ce module est de $2,81 10^{-2}$ min dans l'hydroperoxyde de tertiobutyle; de $6,9.10^{-2}$ min dans le peroxyde de ditertiobutyle; de 35.10^{-2} min dans le peroxyde de benzoyle.

C'est dire que la contribution d'un oxygène peroxydique dans les peroxydes de la série grasse est comparable à ce qu'elle est dans la molécule de l'eau oxygénée ($2,5.10^{-2}$ min); pour le peroxyde de benzoyle, le module est d'un ordre de grandeur nettement plus élevé, ce qui peut être mis en relation avec des effets de structure additionnels. Mais, ce qui nous paraît essentiel, le signe du module reste le même dans tous ces cas : il est positif, ce qui exclue la présence d'un oxygène lié par covalence de coordination, et permet d'attribuer à tous les peroxydes que nous avons étudiés la structure linéaire droite qui caractérise déjà l'eau oxygénée.

Par contre, la présence d'un oxygène peroxydique dans la molécule de l'acide peroxybenzoïque se traduit par un incrément négatif; il est possible, par conséquent, que cet oxygène soit lié au carboxyle de l'acide benzoïque par une covalence de coordination ([8]).

([5]) R. de MALLEMANN, P. GABIANO, F. GUILLAUME, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 41.

([6]) 125.9 d'après W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc. Trans.*, 45, 1884, p. 421.

([7]) 291 d'après F. GUILLAUME, *Tables annuelles de constantes et données numériques*; 3. *Pouvoir rotatoire magnétique*, par R. de MALLEMANN, Hermann et Cie, Paris, 1951.

([8]) F. GALLAIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D. p. 524.

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la diffusion des ions à travers les revêtements électrolytiques.* Note de (*) MM. **Maurice Bonnemay** et **Jean Royon**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une précédente Note (¹) nous avons exposé les résultats que nous avons obtenus pour la diffusion des ions cuivre à travers les revêtements de chrome. Nous avons défini la notion de « temps de passage » : temps que mettent les ions cuivre à traverser le revêtement et donné une loi expérimentale reliant ce temps à l'épaisseur du revêtement.

Nous avons repris les mêmes expériences en étudiant cette fois la traversée de revêtements de nickel par les ions cuivre.

Nous avons utilisé un bain de nickel mat classique de composition :

$SO_4Ni, 7H_2O$	100 g/l
$(SO_4)_2(NH_4)_2Ni$	25 »
$ClNH_4$	19 »
BO_3H_3	19 »

Les conditions de fonctionnement sont les suivantes :

0,5 à 1 A/dm² sous 2 à 3 V à la température ordinaire; pour avoir des revêtements toujours analogues, il est nécessaire de faire une électrolyse à compartiments séparés.

Nous avons étudié les propriétés des éprouvettes ainsi obtenues par les deux méthodes déjà utilisées dans le cas du chrome, c'est-à-dire en suivant la variation du potentiel de l'éprouvette (par rapport à une électrode au calomel) plongée dans une solution de sulfate de cuivre en fonction du temps et par la méthode utilisant les traceurs radioactifs en prenant comme métal support du cuivre irradié à Châtillon et en suivant l'évolution de la radioactivité de la solution de sulfate de cuivre en fonction du temps.

Nous avons ainsi pu tracer deux courbes différentes :

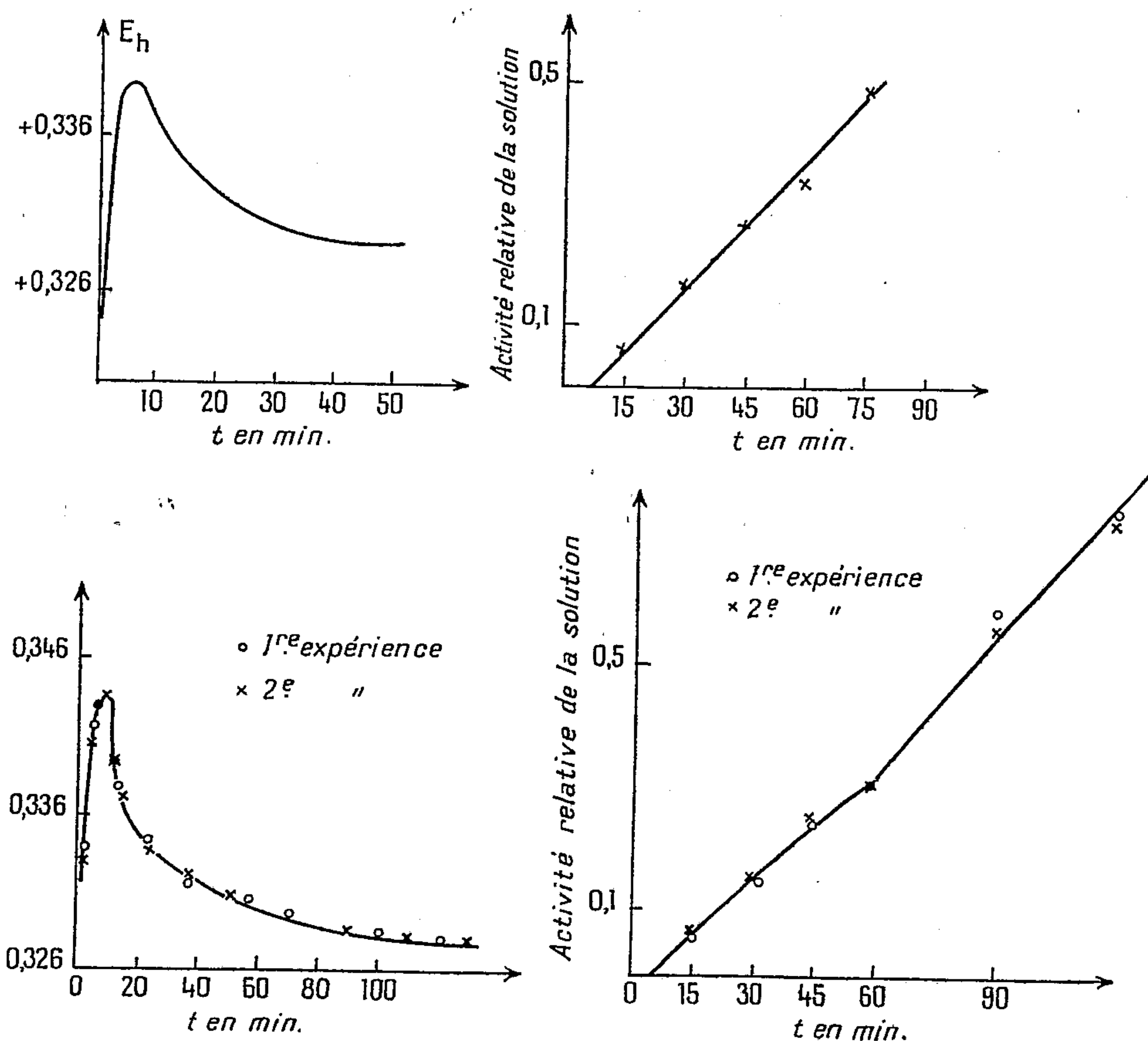
1° Courbes électrochimiques : on obtient des courbes potentiel/temps à maximum très nettement marqué et ensuite le potentiel décroît et tend vers un palier qui correspond au potentiel d'une plaque de cuivre immergée dans la solution (*fig.* 1).

2° Courbes d'activité isotopique : nous avons représenté la variation de l'activité de la solution, toutes corrections faites, en fonction du temps. Nous obtenons ainsi des courbes du type II. On constate que, comme dans le cas du chrome, le temps où l'activité commence à apparaître en solution (temps de passage) est égal à l'abscisse du maximum de la courbe électrochimique, ce qui assure la concordance des deux méthodes.

(*) Séance du 27 mai 1953.

(¹) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 955.

Nous avons vérifié la reproductibilité du phénomène, en étudiant deux plaques préparées dans les mêmes conditions. Nous avons obtenu des courbes potentiel/temps et activité/temps qui sont identiques : les courbes électrochimiques à 1 mV près, les courbes d'activité à 2 % près (*fig.* 3 et 4).



Toutefois, nous devons signaler que nous avons constaté une différence importante entre les revêtements de chrome et les revêtements de nickel : à épaisseur égale de revêtement, le temps de passage dans le cas du nickel est beaucoup plus petit que dans le cas du chrome et on ne retrouve pas la loi énoncée pour ce métal. Comme il est bien connu que la porosité d'un revêtement de nickel est à même épaisseur, inférieure à celle d'un revêtement de chrome, nous avons cherché une explication à cette contradiction apparente.

Nous avons pensé que dans chaque pore, il pourrait y avoir un champ électrique dû à une pile constituée par : $Cu/SO_4Cu/M$, M désignant le métal de revêtement; cette pile étant fermée par le cuivre. Ainsi le champ élec-

trique, existant probablement entre les deux électrodes formées par le dépôt et son support, pourrait être la cause de cette anomalie.

Effectivement on constate que l'élément $Cu/SO_4Cu/Ni$ a une force électromotrice de signe opposé à celle de la chaîne $Cu/SO_4Cu/Cr$.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Relation entre le pouvoir cancérogène d'un hydrocarbure ou d'une molécule conjuguée et la chaleur d'activation des réactions d'addition ayant lieu sur la région* K. Note (*) de Mme **Monique Roux** et M. **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

La relation entre pouvoir cancérogène et charge de la région K des hydrocarbures conjugués a fait l'objet de nombreuses recherches. De ces travaux, il ressort que, si dans l'ensemble aux grandes charges correspondent des pouvoirs cancérogènes notables et aux petites des pouvoirs nuls, dans le détail la relation présente de nombreuses anomalies.

Voici un exemple. Le benzanthracène est à peu près inactif. La charge de sa région K est 2. Envisageons maintenant la 1.3.10-triméthyle 5.6 benzacridine (nomenclature de M. Buu Hoï). Les trois méthyles donnent à la région K une charge électronique de 0,002 e [en adoptant $\alpha_{CH_3} = 0,1\ \beta$ et les polarisations de Greenwood ([1])]. Par contre l'azote, retire à cette même région une charge de 0,020 e (en adoptant $\alpha_N \neq 0,5\ \beta$) très supérieure à celle apportée par le méthyle.

On devrait donc s'attendre à ce que cette benzacridine soit beaucoup moins cancérogène que le benzanthracène, c'est-à-dire non cancérogène. En fait la 1.3.10-triméthylebenzacridine est très nettement cancérogène. Il semble donc que la charge apportée à la région K, par les groupes méthyles aux squelettes hydrocarbonés ne soit pas le seul facteur qui leur confère le pouvoir cancérogène. Or on a montré ([2]) que la contribution des électrons π à la barrière de potentiel des réactions électrophiles ne dépend pas seulement des charges. Puisqu'on a des raisons de penser que la véritable cause du pouvoir cancérogène est l'aptitude à réagir par addition, on est conduit à étudier selon la proposition de l'un de nous ([3]) la relation entre pouvoir cancérogène et contribution des électrons π dans la barrière de potentiel des réactions d'addition sur la région K.

Comme dans le cas des benzacridines les calculs sont très longs, nous avons d'abord transposé le problème dans le cas du benzène, de la pyridine, du toluène et de la paraméthylepyridine. Ce groupe ne contient pas de corps

(*) Séance du 1er juin 1953.

(1) *Brit. J. of Cancer*, 5, 1951, p. 441.

(2) Voir par exemple P. Yvan. *Journal de Chimie Physique*, 49, 1951, p. 457.

(3) R. Daudel, *Rapport d'activité du laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium*. Octobre 1952, p. 14. *Mises au point du cycle de M. L. de Broglie*, Mai 1951.

cancérogènes mais permet d'étudier l'effet du méthyle. Le tableau suivant résume les résultats : la colonne 1 contient la charge totale des deux atomes placés en ortho et en méta du substituant (zone prise comme analogue de la région K) ou de l'hétéroatome; les colonnes 2, 3 et 4 donnent les valeurs respectives des contributions des électrons π aux barrières de potentiel des réactions d'addition radicalaires ou électrophiles correspondant à un ou deux électrons π.

	1	2	3	4
Benzène	2	3,528	4,146	4,764
Toluène	2,015	3,51	4,071	4,631
Pyridine	1,89	3,470	4,380	5,291
Para méthyle-pyridine		3,439	4,288	5,137

($\alpha_N = 0,75\beta$ — pour le méthyle, paramètres de Mulliken et coll.)

Ce tableau montre qu'avec un choix de paramètres où le méthyle apporte une charge environ sept fois moindre que l'azote n'en retire il entraîne une baisse de la barrière de potentiel seulement trois fois moindre que l'élévation produite par l'azote dans le cas des réactions électrophiles avec départ d'un électron π du système conjugué. Le méthyle peut donc augmenter l'aptitude à l'addition de la région K à l'aide d'un autre facteur que la charge : c'est un effet d'hyperconjugaison. Ce fait confirme l'idée qu'il y aurait le plus haut intérêt à étudier plus précisément la relation « pouvoir cancérogène, barrière de potentiel » et fournit un argument nouveau pour penser que pour être cancérogène une substance conjuguée doit posséder une grande aptitude vis-à-vis des réactions d'addition électrophiles. Nous évaluons actuellement les mêmes grandeurs dans le cas des dérivés méthylés des benzacridines.

CHIMIE MINÉRALE. — *Conditions de formation et caractérisation de phosphates d'uranium hexavalent.* Note de Mme **Marthe Domine-Berges**, présentée par M. Pierre Jolibois.

Étude des conditions de précipitation de solutions de nitrate d'uranium hexavalent par des solutions d'acide phosphorique. Évolution des produits en suspension et solides. Caractérisation des phosphates monoacide et neutre par leurs spectres X. Mise en évidence du phosphate diacide par action de l'acide phosphorique sur l'oxyde UO_3; spectre X. Étude thermique des produits.

Préparations. — 1° Action de l'acide phosphorique sur des solutions de nitrate d'uranium; en effet, l'action des phosphates alcalins et alcalino-terreux sur les sels d'uranium hexavalent fournit des sels mixtes. Chrétien et Kraft [1] ont précédemment étudié par conductibilité l'action des solutions d'acide phosphorique sur l'acétate d'uranyle. Nos essais ont été effectués

[1] *Bull. Soc. Chim.*, (5) 5, 1938, p. 372; Kraft-*Thèse*, Strasbourg, 1938.

dans un appareil ([2]) permettant de réaliser le mélange rapide et homogène des deux solutions par réglage de leurs débits. On peut faire varier ainsi facilement les concentrations et le rapport $a = UO_3/P_2O_5$.

Résultats. — Dans ces conditions, nous avons obtenu seulement les phosphates monoacide $P_2O_5.2UO_3.H_2O$ et neutre $P_2O_5.3UO_3$:

α. liqueurs concentrées (0,2 mol-g/l en UO_3) : $a < 1,3$ pas de précipité; $a \leq 2$ phosphate monoacide; $a = 3$ mélange des deux phosphates ($a = 2,4$ dans le précipité recueilli); $a > 3$ phosphate neutre;

β. liqueurs diluées (0,02 mol-g/l en UO_3); précipitation du phosphate neutre dans tous les cas sauf si $a \leq 1$.

La valeur du pH varie peu d'un filtrat à l'autre pour des précipités de composition différente; par exemple : $0,9 < pH < 1,1$ en solution concentrée; $1,75 < pH < 2,1$ en solution diluée. L'élévation de *température* (80°) provoque la formation du sel neutre, même en solution acide, concentrée, comme nous l'ont prouvé des essais sans mélangeur.

2° Action d'une solution concentrée d'acide phosphorique sur l'oxyde UO_3 orange, amorphe, pulvérisé, en quantités stœchiométriques telles que a soit égal à 1 ou 2 ou 3. Un procédé analogue a été rapidement décrit par Chastaing ([3]). La réaction commence à froid, on la poursuit à l'étuve 110°.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — 1° Après analyse chimique, les produits sont soumis à une étude thermogravimétrique.

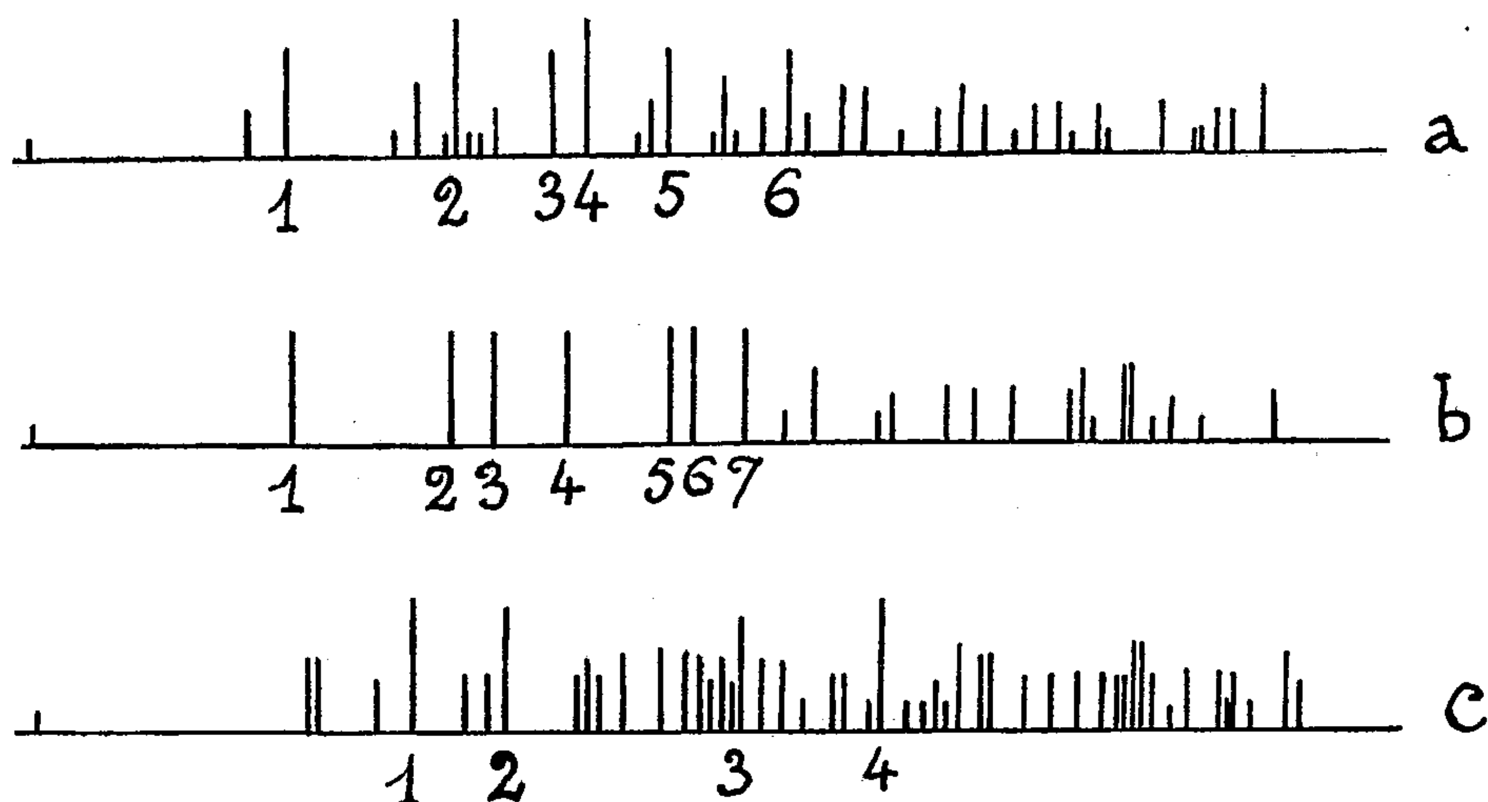
Phosphate.	Aspect.	Hydratation.	Décomposition.
Neutre $P_2O_5.3UO_3$ ou $(PO_4)_2(UO_2)_3$	Jaune pâle	$4H_2O$ (séché sur P_2O_5) $2H_2O$ (sous vide à froid ou étuve 110°) $1H_2O$ ($140 < \theta < 250°$)	–
	Jaune vif	anhydre à 500°	–
Monoacide $P_2O_5.2UO_3.H_2O$ ou PO_4HUO_2	Jaune vif	$2H_2O$ (sous vide à froid) ou étuve 110°) anhydre ($150 < \theta < 500°$)	Pyrophosphate $600 < \theta < 800°$
	Vert	–	Perte P_2O_5 $\theta > 800°$
Diacide $P_2O_5.UO_3.2H_2O$ ou $(PO_4H_2)_2UO_2$	Dichroïque Jaune vert	$2H_2O$ étuve 110°) très hygroscopique	Décomposition progressive $\theta = 900°$
	Verdâtre	–	

2° Les diagrammes de rayons X (rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ du Cu) des phosphates monoacide et neutre n'ont pas été décrits, à notre connaissance; ils sont caractéristiques et reproductibles dans les divers modes de préparation *fig.* 1 *a* et *b*). La cristallisation est meilleure dans le cas de produits obtenus par précipitation à partir de solutions concentrées. La perte

([2]) JOLIBOIS, *Comptes rendus*, **169**, 1919, p. 1095.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, (2), **34**, 1880, p. 20.

de l'eau d'hydratation ne modifie pas les spectres; mais après calcination à 500° les produits anhydres ont des spectres différents de ceux des produits de départ. Un spectre particulier (*fig.* 1 *c*) correspond au produit obtenu par le deuxième mode de préparation et possédant la formule du phosphate diacide, ce qui semble mettre en évidence l'existence de ce sel.



Phosphate : *a*, neutre; *b*, monoacide; *c*, diacide. — Distances interréticulaires (en Å) correspondant aux principales interférences numérotées sur les schémas.

a. 1 : 9,28; 2 : 5,29; 3 : 4,31; 4 : 4,07; 5 : 3,48; 6 : 3,01.
b. 1 : 9,28; 2 : 5,42; 3 : 4,91; 4 : 4,24; 5 : 3,68; 6 : 3,47; 7 : 3,22.
c. 1 : 6,01; 2 : 4,89; 3 : 3,28; 4 : 2,73.

STABILITÉ. — En solution : les produits précipités sont maintenus en contact plusieurs jours avec la solution mère; ils évoluent peu en solutions concentrées; en solutions diluées : si $a = 2$, le sel neutre se rapproche de la composition monoacide; si $a > 3$, il subit un enrichissement en uranium sans changer de spectre. L'élévation de température et l'agitation favorisent, lors de la précipitation, l'apparition du phosphate neutre, ceci est à rapprocher de l'*hydrolyse* observée lors de la mise en suspension du phosphate monoacide dans l'eau : l'insoluble est le phosphate neutre; on a le même résultat dans l'alcool à 95°. Le phosphate neutre reste inchangé au cours d'un traitement analogue; il entre faiblement en solution [1].

Le phosphate monoacide *solide* peut également se transformer en sel neutre si son séchage n'est pas assez rapide et énergique; en flacon, un produit de spectre X monoacide a présenté, après plusieurs mois, le spectre flou du sel neutre.

Nous avons pu mettre en évidence l'existence du phosphate diacide par son diagramme de rayons X et présenter les spectres des phosphates monoacide et neutre reproductibles à travers les divers modes de préparation et traitements.

MÉTALLURGIE. — *Sur une nouvelle phase des alliages aluminium-cuivre.* Note (*) de MM. Jean-Jacques Trillat et Noboru Takahashi, présentée par M. Pierre Chevenard.

Par vieillissement à la température ordinaire d'un film mince d'alliage Al-Cu à 40 % de Al, on a constaté la présence d'une nouvelle phase CuAl du type Cs Cl. Cette phase a été obtenue aussi par chauffage dans le vide de cet alliage.

Nous avons montré précédemment comment la diffraction électronique permet d'étudier les diverses phases des alliages obtenus par évaporation sous vide des constituants purs ([1]); nous avons ainsi déterminé les conditions d'apparition et la structure de phases telles que $CuAl_2$ (θ), Cu_9Al_4 (γ_2), CuAl (η_2), etc.; de son côté, P. Michel ([2]) a apporté une contribution à l'étude de la phase Cu_3Al (β). Pour des teneurs en poids inférieures à 50 % de Al, le diagramme d'équilibre est extrêmement compliqué et de petites variations dans la composition amènent l'apparition de phases complexes, qui ont déjà fait l'objet d'examen par les rayons X (Bradley, Goldschmidt et Lipson) ([3]).

Lors de la condensation simultanée, à la température ambiante, d'un mélange d'atomes Cu et Al, on observe en général, par diffraction électronique, une structure presque amorphe, et cela d'autant plus que l'on se rapproche des proportions 50 % Cu-50 % Al. Le film métallique formé dans ces conditions est inhomogène, hors d'équilibre, et composé de grains extrêmement fins; l'élévation de température ou le vieillissement à la température ambiante font apparaître des phases parfaitement cristallisées et définies, que l'on peut enregistrer d'une façon continue comme nous l'avons montré ([1]).

Ainsi un mélange de 60 % Cu et 40 % Al, vaporisé sous vide, présente après condensation *à froid* (20° C) sur un support, une structure presque amorphe (*fig.* 1 *a*); par condensation sur support *chaud* (300° C), au contraire, la préparation cristallise immédiatement en un mélange de $CuAl_2$ et CuAl (forme modifiée de Cu_9Al_4). Un vieillissement lent à l'ambiante (2 mois environ) de la préparation amorphe obtenue à froid fournit une *phase intermédiaire* (*fig.* 1 *b*), de réseau cubique centré ($a = 2{,}900$ Å), qui présente une surstructure du type CsCl correspondant au composé intermétallique CuAl.

Lorsqu'on chauffe dans le vide la préparation initiale obtenue sur support froid, on constate que la phase amorphe (*fig.* 1 *a*) se transforme en une phase polycristalline; la température de transformation dépend de la vitesse d'échauffement (230° C pour 24° C/mn, par exemple). Ce diagramme poly-

---

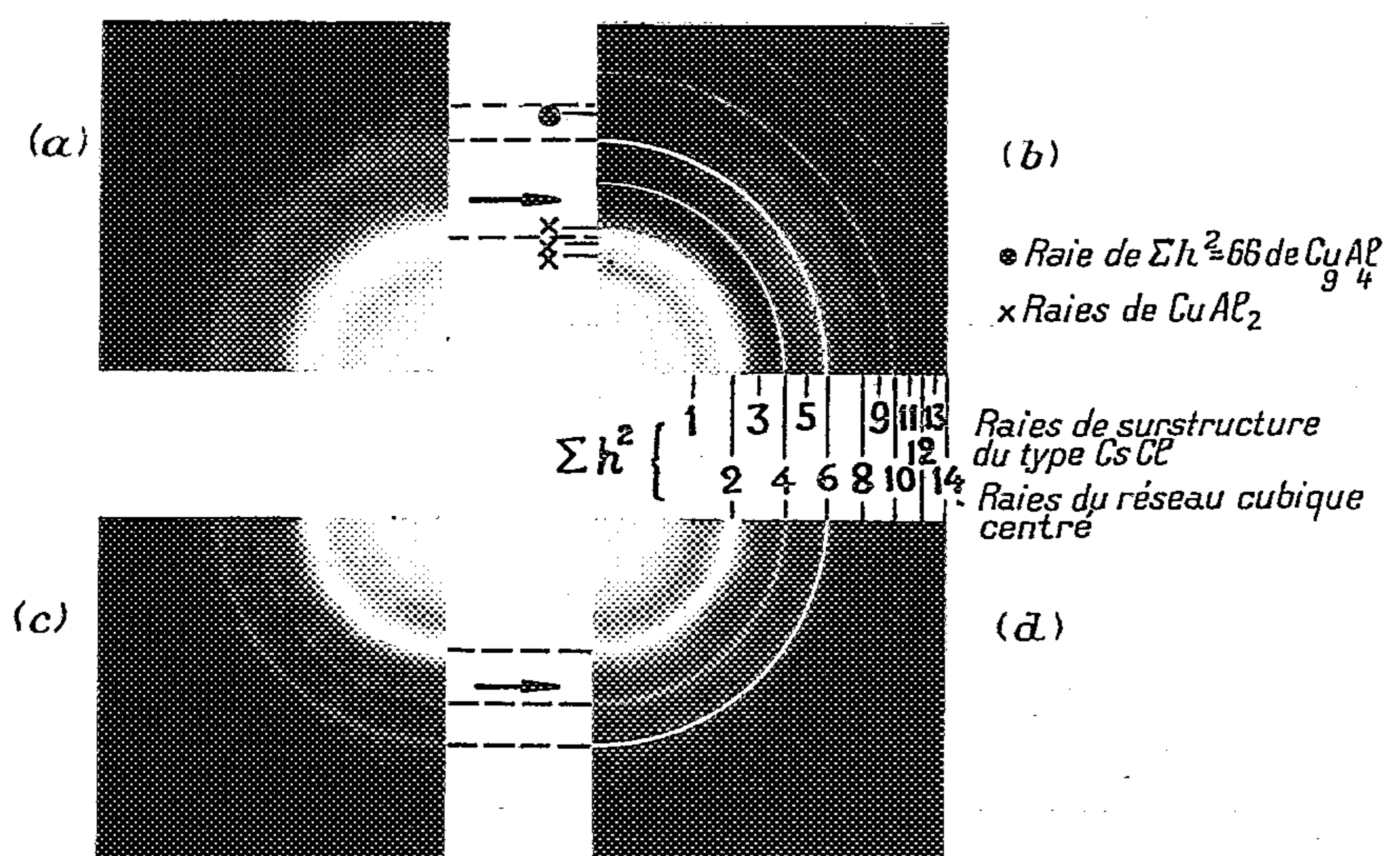
(*) Séance du 1er juin 1953.

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1306 et **236**, 1953, p. 790.

(2) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 820.

(3) *J. Inst. Métals*, **63**, 1938, p. 149.

cristallin est le même que celui obtenu par vieillissement prolongé à la température ambiante (*fig.* 1 *b*); on observe la même tendance pour l'alliage à 70 % Cu.



(*a*), alliage Al 40 : Cu 60 préparé sur support froid (sel gemme); (*b*), alliage (*a*) après deux mois de vieillissement à la température ambiante; (*c*), alliage Al 20 : Cu 80 préparé sur support froid; (*d*), alliage (*c*) chauffé sous vide à 525°C. — Entre les états (*c*) et (*d*) se trouve la phase Cu_9Al_4.

Ces deux résultats (vieillissement lent à l'ambiante-vieillissement accéléré par chauffage) montrent qu'une phase intermédiaire caractérisée par une surstructure du type CsCl, apparaît toujours à partir de la phase initiale mal cristallisée et instable préparée par condensation à froid; elle correspond exactement à la structure que Bradley, Goldschmidt et Lipson [3] ont admise pour interpréter la structure de Cu_9Al_4. Il est intéressant de noter que la phase θ ($CuAl_2$) semble retarder cette transformation; c'est ainsi que pour l'alliage à 70 % Cu, qui ne renferme plus la phase θ, l'effet de vieillissement se manifeste beaucoup moins nettement.

L'alliage à 80 % de Cu nous a donné de même un diagramme amorphe (*fig.* 1 *c*) par condensation à froid; pour une température élevée (525° C pour une vitesse de montée en température de 40° C par minute), on obtient un diagramme de réseau cubique centré, mais cette phase ne présente pas de raies de surstructure (*fig.* 1 *d*); sa période élémentaire est presque la même que celle de CuAl indiquée plus haut ($a = 2,900$ Å). Cette phase correspond vraisemblablement au composé Cu_3Al, phase « β » du composé électronique de Hume-Rothery, mais dans le cas présent ce réseau ne présente pas de phénomène d'ordre à distance, d'où disparition des raies de surstructure 1, 3, 5, etc. (comparer *fig.* 1 *b* et *d*).

L'existence du composé CuAl à réseau cubique centré du type CsCl semble

donc être à la base de toutes les phases du diagramme d'équilibre cuivre-aluminium, correspondant à des proportions pondérales de Cu comprises entre 54 % et 91 %. Dans ce domaine, la combinaison des deux réseaux cubiques faces centrées des deux métaux initiaux Cu et Al a pour base la formation d'un réseau cubique centré d'où dérivent ensuite de nombreuses phases complexes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet stérique et absorption des dérivés α-substitués du thionaphtène.* Note de Mme **Pauline Ramart-Lucas** † et M. **Modeste Martynoff**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude spectrographique quantitative des α-acylthionaphtènes et de leurs dérivés azotés semble indiquer que le carbone α du thionaphtène possède la structure électronique d'un carbone aromatique. Dans les cas examinés le radical α-thionaphtényle se comporte sensiblement comme un aryle.

L'étude spectrale d'un grand nombre de composés du type R—C(=X)—Ar (où R est un alcoyle, Ar un aryle et X un groupe divalent tel que $=CH_2$, =NOH...) a montré que le remplacement d'un alcoyle primaire par un radical ramifié, comme le ter. butyle, provoque une suppression complète du « couplage » entre le noyau Ar et la fonction C=X, de telle sorte que l'absorption de la molécule correspond sensiblement à la superposition de leurs absorptions limites.

Il n'en est pas toujours ainsi quand, au lieu d'un noyau aromatique, Ar représente un hétérocycle; certains radicaux hétérocycliques [α ou β-pyridyles par exemple ([1])] se comportent comme les aryles; d'autres, par contre, [α-benzofuryle par exemple ([2])] accusent un caractère non aromatique, en ce qui concerne le phénomène étudié, et ne donnent pas lieu à un découplage; d'autres, enfin, [α-thiényle par exemple ([3])] manifestent un découplage partiel dont l'intensité dépend à la fois de la structure du radical R et de la nature de la fonction C=X. Ces particularités dans le comportement spectral des hétérocycles semblent devoir être attribuées à des différences dans les structures électroniques de leurs atomes de carbone.

Nous avons étendu ces recherches aux dérivés α et β substitués du thionaphtène. L'essentiel des résultats obtenus dans la série α fait l'objet de la présente Note.

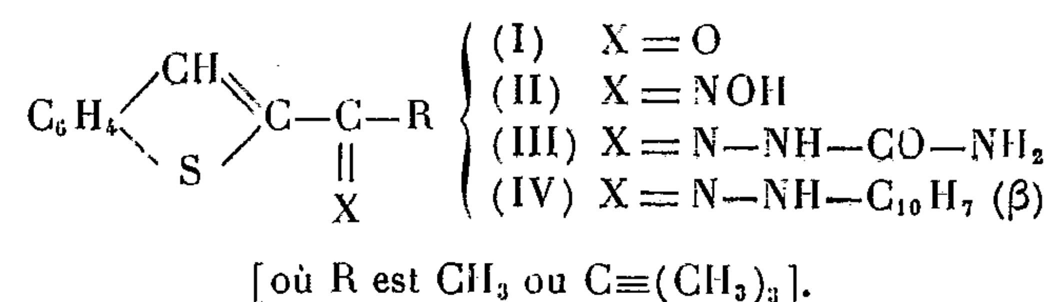
Nous avons étudié les cétones (I), les oximes (II), les semi-carbazones (III)

([1]) Mme P. Ramart-Lucas et Mlle S. Bertucat, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 295.

([2]) Mme P. Ramart-Lucas et M. Martynoff, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 517.

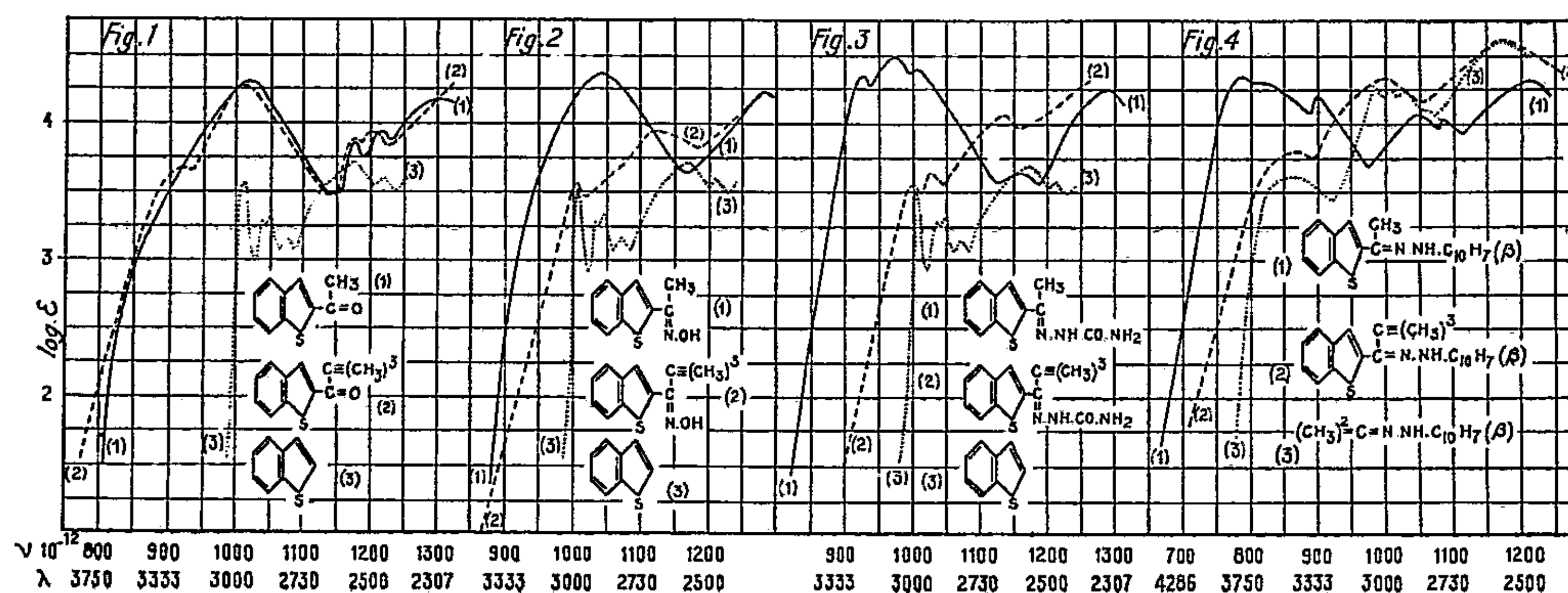
([3]) Mme P. Ramart-Lucas et M. J. Hoch, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 847.

et les naphtylhydrazones (IV) :



[où R est CH_3 ou $C\equiv(CH_3)_3$].

On trouvera sur la figure 1 les courbes d'absorption de l'α-thionaphténylméthyl-cétone et de l'α-thionaphtényl-ter. butyl-cétone (courbes 1 et 2). Les figures 2, 3 et 4 contiennent respectivement les courbes des oximes, des semicarbazones et des β-naphtylhydrazones (courbes 1 et 2). Enfin nous avons reproduit, à titre de comparaison, les courbes d'absorption du thionaphtène (*fig.* 1, 2 et 3, courbes 3) et de la β-naphtylhydrazone de l'acétone (*fig.* 4, courbe 3).



L'examen des figures montre que, si R est un méthyle, un couplage très important s'exerce entre le noyau et la fonction (*voir* les courbes 1 des figures 1, 2, 3 et 4). Par contre, si R est un ter. butyle, le couplage intense que l'on observe encore dans le cas de la cétone (*fig.* 1, courbe 2) disparaît presque complètement lorsqu'on passe à l'oxime, à la semicarbazone ou à la β-naphtylhydrazone correspondantes (*voir* les courbes 2 des figures 2, 3 et 4). En effet, les spectres de l'oxime et de la semicarbazone de l'α-thionaphtényl-ter. butylcétone se rapprochent de celui du thionaphtène dont ils reproduisent avec fidélité la bande fine la plus caractéristique (les absorptions limites des fonctions oxime et semicarbazone sont très faibles et n'apportent pas de changements appéciables à celle du noyau). D'autre part, le spectre de la β-naphtylhydrazone de l'α-thionaphtényl-ter. butyl-cétone est très voisin de celui de la β-naphtylhydrazone de l'acétone qui représente l'absorption limite de la fonction β-naphtylhydrazonique. (Contrairement à ce qui se passe dans le cas des oximes et des semicarbazones, l'absorption de cette fonction masque celle du noyau).

Quelle que soit la partie de la molécule qui imprime son caractère propre à l'absorption des dérivés azotés de l'α-thionaphtényl-ter. butyl-cétone, le découplage entre le noyau hétérocyclique et la fonction est manifeste.

En résumé, la présence d'un groupe ter. butyle sur le carbone azométhinique en α sur le thionaphtène provoque un découplage très appréciable entre les chromophores. Ce découplage, tout en étant moins net que dans la série du benzène ou de la pyridine, permet de conclure que le carbone α du thionaphtène possède la structure électronique du graphite ou tout au moins qu'il prend cette structure dès que le carbone fonctionnel est lié à une chaîne ramifiée et qu'il est engagé dans une fonction azométhinique quelconque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention des amides benzoïques à partir des isonitroso-acétophénones.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'isonitroso-acétovératrone ou du nitrile diméthoxy-3.4-phényl-glyoxylique sur l'homovératryl-amine conduit à la formation d'amide vératrique de l'homovératryl-amine.

Nous avons indiqué dans une précédente Note [1] que par action de l'isonitroso-acétovératrone (I) sur l'homovératryl-amine (II), ou de la diéthoxy-3.4 isonitroso-acétophénone sur la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine on obtenait dans un premier temps des composés d'addition cyclisables respectivement, sous l'action de l'acide phosphorique concentré, en dihydropapaveraldine et dihydroperparaldine mais que dans un second temps on obtenait des corps dont la structure n'avait pas été élucidée. Le passage des premiers aux seconds se fait lentement à froid, plus rapidement à chaud.

Rappelons qu'en série diéthoxy- le produit a un point de fusion de 141°. En série diméthoxy- on observe une première fusion à 144-145°, puis le produit se solidifie à nouveau et fond définitivement à 152-153°.

Ces produits ont pu être identifiés aux amides vératriques de l'homovératryl-amine (III) et diéthoxy-3.4 benzoïque de la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine.

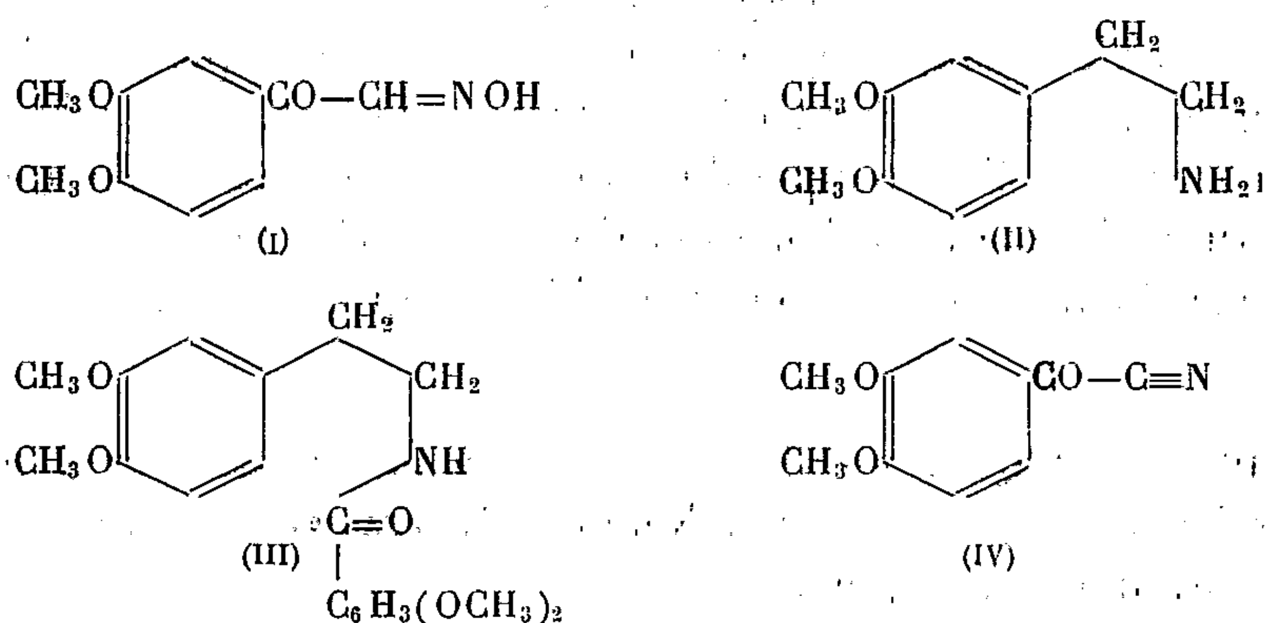
La preuve en a été apportée par l'identité des constantes avec les corps préparés par amidification directe des amines appropriées par les chlorures d'acide correspondants. De plus, sous l'action de l'oxychlorure de phosphore, ces amides peuvent, selon une réaction classique, être cyclisées en dihydroisoquinoléines correspondantes.

Ces mêmes amides ont été obtenues dans un autre type de réaction par

---

[1] J. Gardent, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1374.

action des nitriles phényl-glyoxyliques substitués ou non sur les dialcoxy-phénéthyl-amines. Les nitriles phényl-glyoxyliques sont obtenus sans peine par deshydratation des isonitroso-cétones correspondantes par l'anhydride acétique à chaud (2).



Si l'on place, en solution acétique, le nitrile diméthoxy-3.4 phényl-glyoxylique (IV) en présence d'une quantité équimoléculaire de diméthoxy-3.4 phénéthyl-amine, il se produit un échauffement notable, un dégagement d'acide cyanhydrique et un corps blanc précipite dans le milieu. C'est ce produit qui a été identifié à l'amide diméthoxy-3.4 benzoïque de la diméthoxy-3.4 phénéthyl-amine.

On obtient dans les mêmes conditions l'amide diéthoxy-3.4 benzoïque de la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine par action du nitrile diéthoxy-3.4 phényl-glyoxylique sur la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine.

Il faut noter que si l'on place dans les mêmes conditions la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine et le nitrile phényl-glyoxylique on n'observe qu'un très faible dégagement d'acide cyanhydrique, le milieu se colore, rien ne précipite et l'on ne peut obtenir après des extractions et des purifications répétées qu'une quantité infime d'amide benzoïque de la diéthoxy-3.4 phénéthyl-amine.

Par contre, si l'on remplace l'acide acétique par la pyridine on obtient après dilution aqueuse et extraction éthérée une quantité importante d'un produit cristallisable dans l'alcool dilué et qui n'est autre que l'amide recherchée F 102-103°.

Ceci rappelle la formation des amides par action des chlorures d'acide sur les amines en milieu pyridiné et souligne une fois de plus l'analogie fonctionnelle existant entre les halogènes et le groupement —C≡N.

(2) L. Claisen et O. Manasse, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 20, 1887, p. 2194.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chlorhydrate, le bromhydrate et les iodométhylates isomères de la paradiméthylaminobenzaldéhyde-isonicotylhydrazone.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **André Boime**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le virage au rouge de l'hydrazone sous l'influence des acides est dû à la formation d'un sel par addition sur l'azote du noyau pyridique et non par la mise en jeu de l'atome d'azote diméthylé.

La réaction du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sur l'isonicotylhydrazide est utilisée pour la caractérisation et le dosage de ce précieux médicament; en milieu chlorhydrique on obtient une coloration rouge intense; l'hydrazone, qui se forme facilement en l'absence d'acide, est jaune comme l'aldéhyde lui-même; le rôle de l'acide se borne à la formation d'un monochlorhydrate peu soluble, se séparant en cristaux rouge dichromate. Une solution acétique est plus ou moins rouge, mais l'acétate ne cristallise pas; si l'on ajoute du bromure de sodium à cette solution ou à la solution chlorhydrique, on n'obtient pas de cristaux; un monobromhydrate, rouge foncé comme le chlorhydrate, précipite lorsqu'on fait intervenir l'acide bromhydrique concentré. La même formation d'un sel rouge s'observe avec le picolylhydrazide, mais non avec le nicotylhydrazide.

On doit se demander si la modification profonde de la couleur est réellement due à la salification d'un atome d'azote sans réarrangement et en quel point de la molécule, où figurent quatre atomes d'azote, se fait la réaction.

Lorsqu'on remplace ClH ou BrH par l'iodure de méthyle, on obtient aussi des combinaisons très colorées, mais la couleur dépend essentiellement du point où se fait l'iodométhylation.

L'isonicotylhydrazide se combine très aisément à l'iodure de méthyle, en donnant, sur l'azote pyridique, un iodure d'ammonium quaternaire, déjà connu (F_{inst} 248°) cristallisant en aiguilles jaune foncé. Cet iodométhylate se combine au *p*-diméthylaminobenzaldéhyde (chauffage au bain-marie en milieu alcoolique) et donne immédiatement une solution fortement colorée qui abandonne par refroidissement des cristaux rouge dichromate d'une hydrazone fusible à F_{inst} 225°.

Si l'on effectue l'iodométhylation d'abord sur le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde (il est nécessaire de chauffer 4 h au bain-marie l'iodure de méthyle et l'aldéhyde sans solvant) on obtient un précipité cristallin jaune (F_{inst} 198°); combiné à l'isonicotylhydrazide (3 h de chauffage au bain-marie, au sein de l'alcool) cet iodométhylate donne une hydrazone isomère de la précédente, cristallisée aussi, mais jaune verdâtre et fusible à F_{inst} 259°.

Le chlorhydrate (ou le bromhydrate) de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde-isonicotylhydrazone a donc la couleur de l'iodométhylate de la dite hydrazone où l'ammonium quaternaire est sûrement construit sur l'azote pyridique; ceci permet d'affirmer une analogie de constitution, car la couleur jaune de l'iodométhylate isomère, construit sur l'azote diméthylé, traduit une autre constitution.

Il est évidemment nécessaire de comparer ces observations avec celles que fournissent des molécules un peu plus simples, dépourvues de l'azote pyridique sur l'hydrazide, de l'azote diméthylaminé sur l'aldéhyde.

La benzaldéhyde-isonicotylhydrazone, qui se prépare comme les précédentes [1], est un composé incolore (F_{inst} 196°) donnant un chlorhydrate jaune clair. La combinaison du benzaldéhyde avec l'iodométhylate de l'isonicotylhydrazide fournit un précipité cristallin (F_{inst} 152°), jaune aussi, mais d'une nuance picrique plus accusée que pour le chlorhydrate précédent.

Le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, déjà jaune, se combinant au benzoylhydrazide, en solution alcoolique, donne des cristaux jaunes (F_{inst} 177°), conduisant à un chlorhydrate cristallisé (F_{inst} 186°), d'un jaune plus pâle que le chlorhydrate ci-dessus.

La mise en jeu éventuelle des atomes d'azote du groupement hydrazide a été examinée avec la benzaldéhyde-benzoylhydrazone $C_6H_5CH{=}N{-}NH{-}CO{-}C_6H_5$: cristaux incolores (F_{inst} 206°); celle-ci, au sein de l'alcool, par addition d'acide chlorhydrique concentré, ne forme pas de chlorhydrate et ne prend pas de coloration.

Nous sommes donc amenés à conclure que la fixation de l'iodure de méthyle sur $N(CH_3)_2$ et, dans un cas, de l'acide chlorhydrique, sur les hydrazones considérées n'entraîne pas de modification importante de la coloration; quand la fixation de l'iodure de méthyle a lieu sur l'azote intracyclique, elle a un effet bathochrome marqué; l'effet semblable de l'addition d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique sur la *p*-diméthyl aminobenzaldéhyde-isonicotylhydrazone doit être rapporté à la salification de cet azote pyridique; l'effet de l'iodure de méthyle ou de l'hydracide n'est très marqué que si la molécule contient, en outre, le groupement $N(CH_3)_2$; l'influence de ce dernier se manifeste encore quand on réalise l'iodométhylation à la fois sur ce groupement et sur l'azote pyridique (union de l'aldéhyde et de l'hydrazide iodométhylés séparément); le *bis*-iodométhylate est seulement orangé (F_{inst} 209°) alors que l'un des iodométhylates est rouge très foncé.

---

[1] H. MEYER et J. MALLY, *Monats. Chem.*, 33, 1912, p. 401.

CHIMIE ORGANIQUE. — *α-phénylacrylophénone et substances en dérivant.* Note (*) de MM. **Jean Matti** et **Pierre Reynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant leurs recherches sur l'α-phénylacrylophénone qu'ils ont déjà décrite, les auteurs exposent quelques-uns des nouveaux résultats obtenus en étudiant ce corps. Ils décrivent l'anilino-3 diphényl-1.2 propanone-1 et donnent une mise au point relative à deux erreurs relevées dans la bibliographie.

Quelques semaines après le dépôt de notre Pli cacheté ([1]) dans lequel nous décrivions la préparation, l'identification ainsi que certaines propriétés de l'α-phénylacrylophénone, nous prîmes connaissance, dès sa parution, du Mémoire de Burr ([2]). Cet auteur, ayant obtenu au cours de ses recherches cette même cétone éthylénique, la décrit; il en donne les mêmes constantes et l'identifie par le même procédé que nous. Malgré ce fait nouveau nous ne demandâmes pas l'ouverture de notre Pli car nous désirions, au préalable, procéder à la comparaison de l'α-phénylacrylophénone que nous avions préparée, et qui est liquide, avec le produit fondant à 57° que M. Garry décrivit comme tel, en 1942, sans en poursuivre trop profondément l'étude ([3]).

Les recherches que nous venons enfin d'effectuer nous ont permis de constater : 1° que M. Garry commit une confusion et prit pour de l'α-phénylacrylophénone ce qui en réalité était de la désoxybenzoïne; 2° que Cameron ([4]), en 1929, attribua à tort la formule de l'anilino-2 diphényl-1.2 propanone-1 à un corps qui est son isomère : l'anilino-3 diphényl-1.2 propanone-1.

En effet, Cameron en faisant agir à froid, l'α-chloro-méthyldésoxybenzoïne (I) ([3]) sur l'aniline en présence d'une petite quantité d'alcool, obtint un corps F 105° auquel il attribua la formule (II). M. Garry prépara ensuite, par action de l'iodure de méthylmagnésium sur le diphényl-1.2 di-(phénylimino)-1.2 éthane suivie d'hydrolyse acide, un corps F 142° ayant sans aucun doute cette même constitution (II). Elle chercha alors à préparer le produit F 105° de Cameron afin de procéder aux comparaisons indispensables. N'ayant pu reproduire les expériences de cet auteur elle chauffa 1 h, sans solvant, sur le bain-marie, le mélange de (I) et d'aniline,

(*) Séance du 1er juin 1953.

([1]) P. Reynaud et J. Matti, Pli cacheté déposé le 12 novembre 1951 à l'Académie des Sciences, n° 12.892, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2156.

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5170.

([3]) *Ann. de Chimie*, (11), 17, 1942, p. 47.

([4]) C. N. Cameron, *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3), 23, sect. III, 1929, p. 53.

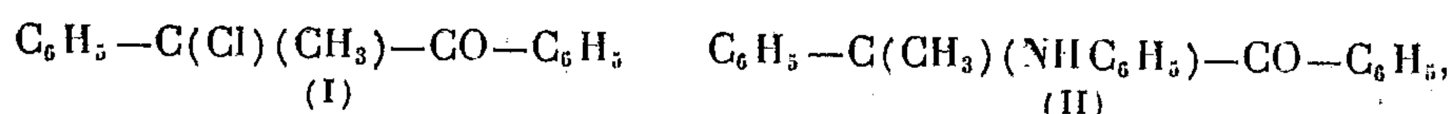
puis elle laissa reposer 2 jours. Elle obtint, outre du chlorhydrate d'aniline, avec, dit-elle, 77 % de rendement, un corps ne renfermant ni chlore ni azote, F 57° auquel elle attribua, après analyse, la formule de l'α-phénylacrylophénone (III). Le rendement en cette substance était de 76 %.

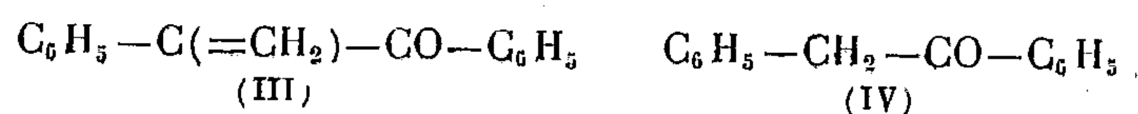
Ces résultats étant apparemment logiques, nous essayâmes de les reproduire.

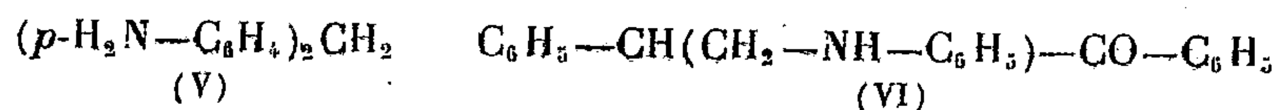
En faisant réagir, sans solvant, l'aniline sur (I), nous avons bien obtenu, à froid, après plusieurs jours de contact, la substance F 105° avec 35 % de rendement et récupéré un peu de la matière première. En opérant à 100° nous avons dû chauffer 4 à 5 h sur le bain-marie pour obtenir la substance F 57° avec le rendement de 76 % indiqué par M. Garry. Dans ces conditions, et déjà après un chauffage moins prolongé, on ne trouve plus de corps fondant à 105°.

L'étude de la substance F 57° montra alors qu'elle n'était pas de l'α-phénylacrylophénone mais de la désoxybenzoïne (IV) (PF du mélange, phénylhydrazone, analyses). Nous mîmes de plus en évidence que le produit qui se sépare ne renferme, après avoir chauffé 4 à 5 h, presque plus de chlorhydrate d'aniline mais est formé principalement de chlorhydrate de di-(*p*-aminophényl)-méthane (V). (Le dérivé diacétylé F 225° est facile à isoler car il est insoluble dans l'eau bouillante contrairement à l'acétanilide.)

Il nous apparut alors que (IV) et (V) ne pouvant être que des produits résultant de l'action, à chaud, de l'aniline ou de son chlorhydrate sur la substance F 105°, celle-ci devait posséder, non pas la constitution (II), pour laquelle M. Garry avait d'ailleurs trouvé un point de fusion de 142°, mais la constitution (VI) à partir de laquelle seule la formation de (IV) et de (V) paraît simple et peut être expliquée.







Or, c'est précisément cette même substance F 105° que nous avons obtenue, avec 80 % de rendement, en condensant, à froid, l'aniline avec l'α-phénylacrylophénone fraîchement préparée, et nous savons que ce procédé nous a toujours conduits à des corps ayant une constitution analogue à (VI) qui est celle des bases de Mannich [1].

De plus, nous avons trouvé qu'effectivement cette substance : l'anilino-3 diphényl-1.2 propanone-1 (VI), chauffée sur le bain-marie en solution dans l'aniline avec une molécule de chlorhydrate d'aniline, est décom-

posée en (IV) et chlorhydrate de (V). Il doit se former, intermédiairement, du di-anilino-méthane lequel se transpose, par chauffage, principalement en (V) ainsi qu'on le sait. Après 7 h, le rendement en (IV) dépasse 75 % de la théorie; il atteint 45 % en (V), et environ 20 % de chlorhydrate d'aniline n'ayant pas réagi sont récupérables sous forme d'acétanilide.

En l'absence de chlorhydrate d'aniline aucun changement n'est observé après 1 h de chauffage. L'anilinocétone est récupérée.

Les résultats obtenus par M. Garry et Cameron sont donc parfaitement expliqués : il n'y a qu'une α-phénylacrylophénone, qui est liquide, celle que Burr et nous-mêmes avons décrite. L'anilinocétone F 105° obtenue par Cameron possède la formule (VI) : c'est l'anilino-3 diphényl-1.2 propanone-1; son isomère (II) : l'anilino-2 diphényl-1.2 propanone-1, F 142°, étant le produit décrit par M. Garry.

Dans une prochaine publication nous donnerons une autre préparation de l'α-phénylacrylophénone; nous exposerons les résultats obtenus en la condensant avec le gaz chlorhydrique et la phénylhydrazine, ainsi que l'étude que nous avons faite de la substance F 110° en laquelle elle se transforme, et qui est bien un dimère, ainsi que Burr l'a déterminé par ébullioscopie [2].

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Tamesna (Sahara méridional).* Note de M. **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Charles Jacob.

Les Touareg désignent sous le nom de Tamesna une plaine immense qui s'étend au Sud du Hoggar, entre l'Adrar des Iforas et l'Aïr. Des itinéraires effectués récemment en ces régions nous permettent d'esquisser la séquence stratigraphique des terrains du Tamesna.

La coupe, longue de 230 km, est établie sur deux profils successifs : le premier, orienté SW-NE, va de Tamaïa au puits d'In Abangarit; le second, orienté N-S, lui fait suite et va d'In Abangarit à In Guezzam; il est complété par des observations latérales, soit vers Anès Baraka à l'Ouest, soit vers l'Ajir à 50 km au Nord-Est d'In Abangarit [1].

De haut en bas, on peut distinguer les séries suivantes.

Série de Tamaïa. = Turonien marin (épaisseur : 15 m) :

1. Dalle de calcaire gris formant le sol d'une hamada.
2. Marnes vertes gypseuses.
3. Banc calcaire à petits Gastéropodes indéterminables.
4. Marnes vertes à petites Huîtres (*Pycnodonta* sp.).

---

(1) *Voir* la carte : *Croquis de l'Afrique française au* 1 000 000e, *feuilles* Agadès et Kidal.

5. Lumachelle à Huîtres d'une extraordinaire abondance : *Exogyra olisiponensis* Sharpe, *E. olisiponensis*, var. *oxyntas* Coq., *E. flabellata* Goldf., *E. conica* Sow. formes lisses et formes striées. On y trouve aussi : *Cyprina cordata* Sharpe, *Anisocardia aquilina* Coq., *Strombus incertus* d'Orb., *Natica gervaisi* Coq. (déterminations dues à Mlle D. Mongin).

Nous avons en outre récolté, en place et mêlés aux Huitres, vingt exemplaires d'Ammonites du genre *Paravascoceras*, analogues à celles du Damergou, indiquant un âge turonien.

Série d'In Abangarit. = Cénomanien continental (50 m) :

6. Argiles rouges et vertes, gypseuses (15 m).

7. Couches gréseuses à Dinosauriens, Crocodiles et Poissons ([2]) : grès à dragées de quartz et galets bien roulés; grès gris; grès micacés rouges et bleutés; passées d'argiles rouges. Cet ensemble affleure, à peu près horizontal, entre In Afer, In Ontololog et la gara In Abangarit. Les bois fossiles *Dadoxylon* sont sporadiques, à l'état de morceaux roulés.

7 *bis*. Nous avons rencontré, interstratifiées dans les couches à ossements, deux lentilles calcaires à coquilles d'eau douce. L'une, au Sud-Est d'In Afer, contient *Unio humei* Bullen Newton, connu dans le Grès de Nubie en Egypte, et deux *Unio* nouveaux (déterminations dues à Mlle D. Mongin); l'autre, 35 km plus à l'Est, renferme une quatrième espèce d'*Unio*.

8. Grès à galets de roches cristallines et à fragments abondants de bois silicifiés (*Dadoxylon*), affleurant entre la gara et le puits d'In Abangarit.

Série d'Anès Baraka. = Crétacé inférieur continental (150 m?) :

9. Alternances d'argiles rouges et vertes et de grès à dragées de quartz blancs, roses et verts. La déflation engendre un reg à cailloux quartzeux, tandis que l'érosion a dégagé le plateau et la gara d'In Aouas et le plateau d'Ajir; la série se relève vers le Nord-Est avec un pendage de 1°. Les bois silicifiés ne sont pas rares, à l'état soit de fragments roulés, soit de morceaux de 20 à 40 cm; ce sont les structures classiques dans le « Continental intercalaire » : *Dadoxylon* et *Weichselia* (déterminations de M. E. Boureau). Nous pensons que cette série doit se raccorder avec celle de la falaise de Tiguiddi au sud d'Agadès.

10. Grès gris à dragées de quartz, avec intercalations argileuses. Des troncs d'arbres de 5 à 6 m de long ont été observés aux alentours du puits d'Anès Baraka.

11. Les niveaux inférieurs se perdent ensuite sous le reg. On voit pourtant des affleurements de grès gris à dragées et bois silicifiés sur la piste à 100 km, puis à 40 km d'In Guezzam.

A quelques kilomètres au Sud d'In Guezzam, on peut se rendre compte que le « Continental intercalaire » recouvre en discordance les « grès inférieurs » cambro-siluriens et le Précambrien, en contre-bas de vieux reliefs.

Conclusions. — 1° Le Crétacé supérieur marin débute ici avec le Turonien, qui contient les mêmes Huîtres que le Cénomanien du Sahara septentrional.

2° Les couches à Dinosauriens, Crocodiles et Poissons (n° 7), subordonnées à la lumachelle à Huîtres et Ammonites turonniennes et situées à la partie supérieure de la série continentale du Tamesna, doivent appartenir au Cénomanien. Elles contiennent la même faune que les couches cénomaniennes

([2]) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1905.

de Baharije en Égypte ; elles seraient de même âge que le « niveau à *Ceratodus* » du Damergou ([3]).

3° Notre « série d'Anès Baraka », qui contient *Dadoxylon* et *Weichselia* au Nord-Est d'In Abangarit et que nous raccordons aux couches à Dinosauriens de la falaise de Tiguiddi, peut être assimilée à la partie moyenne et inférieure du « Continental intercalaire » du Tidikelt et du Djoua. Or nous avons pu montrer que ces mêmes couches, réapparaissant dans l'Extrême Sud tunisien, étaient d'âge Crétacé inférieur ([4]).

L'attribution au Crétacé inférieur et au Cénomanien des séries continentales du Tamesna n'exclut pas d'ailleurs la possibilité d'autres sédiments plus anciens, qui leur seraient subordonnés en bordure de l'Aïr ([5]); mais il conviendra de les bien distinguer du « Continental intercalaire » au sens strict.

GÉOLOGIE. — *Découverte récente du genre* Ermoceras *Douvillé dans l'Atlas saharien occidental : Conséquences stratigraphiques et paléogéographiques.* Note de MM. **William Joscelyn Arkell** et **Gabriel Lucas**, présentée par M. Charles Jacob.

La région d'Aïn Sefra, au cœur de l'Atlas saharien oranais, est surtout connue par les travaux de G. B. M. Flamand (1911). Depuis, elle a fait l'objet des recherches de N. Menchikoff, A. Cornet ([1]) et des géologues du Bureau de Recherches minières : MM. Bénéito, Bourgeois, Escale-Bénédeyt, Galmier ([2]). Des explorations plus récentes du même organisme ont amené d'importantes découvertes de faunes d'Ammonites, notamment (M. Bourgeois, G. L.) au Teniet el Klakh dans le Djebel Souiga, à 30 km au Nord-Est d'Aïn Sefra, et surtout (M. Escale-Bénédeyt, G. L.), dans le Djebel Guettaï, près de Forthassa Rharbia, à 70 km à l'Ouest de cette même ville.

Le caractère essentiel de ces faunes est la présence du genre *Ermoceras*, connu jusqu'ici seulement du Djebel Moghara (Sinaï) et du J. Tuwaïq (Arabie centrale), où il a été décrit par H. Douvillé ([3]) et l'un de nous ([4]).

([3]) R. Furon, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1248 ; R. Lambert, *Bull. Dir. Mines A. O. F.*, n° 7, 1943, p. 14 et 17.

([4]) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1430.

([5]) E. Boureau, *Comptes rendus, somm. Soc. géol. France*, n° 7, 1953, p. 117.

([1]) *Bull. Soc. Histoire nat. Afrique du Nord*, **38**, 1947; *Monogr. régionale, XIXe Congrès Géol. Int.*, 1re série, n° **12**, 1952.

([2]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 999.

([3]) *Mém. Acad. Sc.*, (2), **54**, 1916.

([4]) W. J. Arkell, *Phil. Trans. Royal Soc. of London*, série B, n° **633**, **236**, 1952, p. 241-313.

Les deux espèces algériennes sont *Erm. deserti* Douv., *Erm. runcinatum* Arkell. La faune d'Ammonites associée comporte notamment *Cadomites* aff. *deslongchampsi* d'Orb., *Oppelia subradiata* Sow. et *Stephanoceras humphriesiforme* Roche, *Cadomites* cf. *septicostatus* Buckman, *Leptosphinctes* cf. *leptus* Buckm., *Cleistosphinctes cleistus* Buckm., qui permettent enfin d'affirmer que les *Ermoceras* appartiennent à la base du Bajocien supérieur (zone à *subfurcatum*).

Dans le Djebel Souiga, c'est au sommet de calcaires argileux blancs très peu épais (quelques mètres), allant sans doute du Toarcien moyen à la base du Bajocien supérieur, qu'ont été trouvés cinq échantillons d'*Ermoceras deserti*, qu'accompagnent *Oppelia subradiata*, *Protoœcotraustes* cf. *depereti* Flamand, *Stephanoceras humphriesiforme*, *Cadomites* cf. *daubenyi* Gemmellaro, *Cleistosphinctes cleistus*. Au-dessus vient un très puissant complexe de marnes et calcaires argileux à Posidonomyes (1000 m au moins), avec quelques gros bancs de grès apparaissant dès la base, le tout surmonté d'argiles et grès appartenant au Bathonien, comme le montre un banc calcaire contenant la faune d'El-Harchaïa (M. Bourgeois).

Au Djebel Guettaï, *Erm. deserti* et *runcinatum* représentent l'essentiel de la faune; ils sont accompagnés de *Cadomites* cf. *deslongchampsi*, *C.* cf. *septicostatus*, *Leptosphinctes* cf. *leptus*, *Cleistosphinctes cleistus*, *Protoœcotraustes*. On les rencontre dans des calcaires argileux peu épais (4 à 5 m), contenant aussi des *Perna*, *Pinna*, *Pholodomya* et autres Lamellibranches, interstratifiés dans un complexe d'argiles vertes et fauves et de grès, durs en bancs minces, tendres en bancs épais. D'autres calcaires, inclus également dans ce complexe, riches en Bryozoaires et Pharétrones, s'épaississent vers le Nord, se chargent en Polypiers et passent à des masses récifales, puis à de puissantes dolomies qui prennent rapidement la place de toute la série (Djebel Dough, Djebel Oust). Enfin, le tout est recouvert par des alternances d'argiles, de grès et de calcaires oolithiques qui, eux-aussi, passent au Nord à des dolomies : on rapporte cette dernière série au Bathonien (faciès d'Ez-Zerga de Flamand).

Il semble que l'on puisse conclure, *sur le plan local*, que la faune à *Ermoceras* oranaise devait vivre en eau très peu profonde, à la bordure d'une zone plate où se déposaient des argiles et grès probablement deltaïques. Au Djebel Guettaï, où les *Ermoceras* sont très abondants, on peut même préciser qu'ils vivaient entre le delta et une ligne de récifs de coraux qui les séparait d'une haute mer où se déposaient de puissantes dolomies. Au Djebel Souiga, les *Ermoceras* sont moins fréquents; du delta, moins spectaculaire, ou plus lointain, on passait directement, sans interposition de récifs ni de dolomies, à une zone où se déposaient des marnes bleues à Posidonomyes.

Sur le plan général, la découverte d'un troisième point du monde où

sont connus les *Ermoceras*, à quelque 3 300 km des deux précédents, laisse penser que ces Ammonites sont plus ou moins liées à la zone de bordure du grand massif africain (massif arabo-nubien) et doit inciter à les rechercher tout au long de cette bordure, là où l'on rencontre le Bajocien supérieur sous un faciès convenable, hautement néritique à influences continentales, les calcaires et argiles parfois gypsifères d'Arabie, les grès, marnes et calcaires du Sinaï ou de l'Algérie.

GÉOLOGIE. — *Sur le Pliocène des environs d'Antalya (Turquie)*. Note de

Mme **Germaine Chaput** et M. **Besim Darkot**, présentée par M. Charles Jacob.

A l'Est de la Turquie, la côte septentrionale de la Méditerranée forme un large golfe, le golfe d'Antalya (Adalia), dans lequel se déversent les eaux d'un important cours d'eau dirigé à peu près NS : l'Ak Su. MM. B. Darkot (1951) et X. de Planhol (1952) ont exposé de manière détaillée les observations faites par eux dans cette région, depuis le rivage de la mer jusqu'au pied du massif montagneux du Taurus : une énorme masse de travertins offre un modelé en terrasses, composé de trois gradins, nettement distincts, visibles dans le cours inférieur de l'Ak Su. Une ligne de faille amène au jour, dans la plaine d'Antalya, le long de la profonde vallée du cours d'eau, un ensemble de grès, sables et marnes fossilifères d'origine marine, situé au-dessous de la masse travertineuse. Ces formations ne sont pas visibles au niveau de la mer, mais au Nord-Est d'Antalya, à l'Ouest du cours de l'Ak Su, à 100 m d'altitude, la base du travertin repose sur ces dépôts sédimentaires près des ruines de la ville antique de Perge, non loin du village de Macun. MM. Darkot et de Planhol ont bien voulu me confier les fossiles recueillis lors de leurs explorations, d'ailleurs faites séparément, dans cette région.

W. Penck (1918) avait rapporté ces assises marines au Quaternaire, d'après la détermination de quelques espèces. La faune recueillie par M. de Planhol, et surtout par M. Darkot, est beaucoup plus importante. Nous avons pu y reconnaître les espèces suivantes :

Lamellibranches : *Ostrea lamellosa* Brocchi, *Ostrea* cf. *cochlear* Pol., *Pecten* (*Chlamys*) *opercularis* Lin., *Venus multilamella* Lmk., *Pectunculus insubricus* Br., *P.* cf. *glycimeris* Lin., *Diplodonta dilatata* Phil., *Mactra triangularis* Reuss, *Cardita intermedia* Lmk., *Cardita Partschi* Goldf., *Carbula gibba* Olivi., *Chama gryphoïdes* Lmk.

Gastropodes : *Pleurotoma cataphracta* Brocchi, *Nassa* (*Buccinum*) *prismaticum* Brocchi, *N.* (*B.*) *reticulatum* Lin., *N.* (*B.*) *mutabilis* Brocchi, *N.* (*B.*) *semistriata* Brocchi, *Natica millepunctata* Lamk. var. *raropunctata* Sasso, *Niso terebellum* Philippi, *Dentalium delesertianum* Chem., *Chenopus pespelecani* Lin., *Ch. uttingerianus* Risso, *Murex brandaris* Lin.

D'après ses caractéristiques, cette faune peut être rapportée à l'Astien. Elle a de grandes analogies avec celle des sables pliocènes de Rhodes et de Sicile.

Le passage des travertins aux couches sous-jacentes, concordantes, se fait par l'intermédiaire d'assises fluviomarines ou continentales (de Planhol) : conglomérat à huîtres avec *Ostrea* (*Gryphæa*) *virleti* Desh. (détermination de M. Roger), argile blanche à Planorbes (ceux-ci friables et mal conservés), sables à Néritines avec *Theodoxus* (*Calvertia*) *lorkovici* Brusina (détermination de M. Calas), espèce pliocène.

D'autre part, une riche faune de Foraminifères accompagne les espèces macroscopiques. M. Tintant a bien voulu se charger de son étude qui est en cours. Mais, déjà, il signale « les affinités, très nettes, de cette faune avec les faunes du Pliocène supérieur de Rhodes, dont les espèces ont été décrites jadis par Terquem. C'est une faune franchement marine, indiquant une mer chaude, largement ouverte au grand large et profonde d'environ 30 à 50 m ».

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la culture en sol sec ou en voie d'assèchement sur la physiologie de l'eau du* Lepidium sativum. Note de M. **Georges Lemée**, présentée par M. Raoul Combes.

En sol maintenu à humidité constante ou en voie de dessiccation, la croissance et le bilan d'eau de *L. s.* sont modifiés identiquement par l'humidité lorsqu'elle est ou parvient à un taux inférieur au tiers de la teneur entre l'équivalent d'humidité et le point de fanaison permanente. Il en est de même des valeurs osmotiques en sol d'hydratation constante, mais non en sol en voie d'assèchement.

Les études sur les réactions des plantes à la sécheresse du sol ont été faites, selon les cas, sur un matériel soumis à celle-ci après une période de croissance dans des conditions optima d'humidité, ou maintenu dès le début du développement et pendant une période prolongée sur des sols secs. Nous nous sommes proposé de comparer le comportement hydrique et osmotique d'une plante annuelle mésophile placée dans ces deux conditions. Afin d'éliminer l'influence de variations extérieures autres que l'humidité du sol, les cultures ont été maintenues dans des conditions constantes d'éclairement (2 300 lx), de température (15-16°) et d'humidité relative (58-62 %). Le sol était un mélange de terreau et de sable siliceux dont l'équivalent d'humidité, mesuré par la méthode de succion de Bouyoucos, était de 23 %, et le point de fanaison permanente, évalué par la méthode indirecte de Lehane et Staple, de 3,6 %.

A. Dans certaines séries, le sol des pots est maintenu à une humidité voisine de 18 %, située dans la marge de l'optimum de croissance; après six semaines, les plantes étant parvenues au stade d'apparition des

inflorescences, l'approvisionnement en eau est suspendu et la fanaison commence au bout de 7 jours, au cours desquels le bilan d'eau et les valeurs osmotiques ont été étudiées. La transpiration a été suivie par pesée des pots dont la terre était protégée contre les pertes par évaporation; la pression osmotique est celle du suc extrait après fixation par congélation à — 35° et mesure cryoscopique; la force de succion a été établie par la méthode réfractométrique. Le tableau suivant donne les résultats d'une de ces expériences :

Humidité du sol (%).	Pression osmotique (atm).	Succion (atm).	$\frac{\text{Teneur en eau}}{\text{Matière sèche}}$.	Transpiration journalière par pied (g).
17	10,1	6,1	7,0	0,3
13,9	11	6,7	6,8	0,3
10,8	12,8	7,5	6,5	0,27
7	13,8	8,1	5,8	0,1
4,5	20,1	15	4,2	0,025
4	24,5	15,8	3,7	0,012
3,3	36	35	2,1	0,00

Des phénomènes morphologiques importants apparaissent en outre au cours de la déshydratation. C'est d'abord un ralentissement de la croissance lorsque l'humidité du sol s'abaisse au-dessous de 11 % environ, soit au tiers de l'eau utilisable au-dessous de l'équivalent d'humidité. Quand l'humidité atteint 4,2 ± 0,2 % commence la fanaison irréversible, critère du coefficient de fanaison de Briggs et Shantz, précisé par Hendrickson et Veihmeyer sous le nom de pourcentage de fanaison permanente. La fanaison ultime, stade auquel la plante entière est fanée irréversiblement, est atteinte pour une humidité résiduelle de 3,1 ± 0,1 %. Ainsi la marge de fanaison n'est que de 1 %; mais la courbe de dessiccation du sol dans ces limites est devenue presque horizontale, la transpiration étant presque nulle, de telle sorte que la fanaison ultime n'est atteinte qu'après plusieurs semaines.

Le taux de transpiration reste égal jusqu'au moment du ralentissement de la croissance; aussi la déshydratation que subit la plante dès le début de l'assèchement doit-elle être imputée à une réduction de l'absorption d'eau.

Cette déshydratation provoque elle-même, au moins pour une part, l'élévation des valeurs osmotiques. A partir du moment où la croissance ralentit, les caractères que nous avons étudiés sont tous modifiés de plus en plus par l'assèchement du sol, selon une courbe d'allure hyperbolique. Lorsque le pourcentage de fanaison permanente est atteint, la force de succion des tissus du *Lepidium* atteint environ 15 atm, valeur identique

à la force de rétention de l'eau par les sols au même moment, d'après les résultats obtenus par différents auteurs avec des méthodes diverses.

B. D'autres séries d'expériences ont été conduites dans les mêmes conditions de milieu que les précédentes, à l'exception de l'humidité du sol qui était amenée dans la semaine suivant la germination à des teneurs en eau constantes échelonnées entre l'équivalent d'humidité et le pourcentage de fanaison permanente. Le tableau suivant donne une des séries de mesures, faites au bout de 45 jours :

Humidité du sol (%).	État de développement.	Pression osmotique (atm).	Succion (atm).	Teneur en eau / Matière sèche	Transpiration journalière par pied (g).
17,4....	8 feuilles, boutons floraux	12,3	6,8	6,0	0,25
12......	8 feuilles, boutons floraux	12	6,6	6,0	0,24
9,3....	7-8 feuilles, stérile	12	6,6	5,8	0,14
7,3....	6-7 » »	12,8	8,1	5,5	0,10
5,6....	5-6 » »	16,2	14,3	4,15	0,03
5,2....	5 » »	17,9	15	3,6	0,025
4,4....	4 » »	27,4	20,4	3,2	0,015

Dans ces expériences comme dans les précédentes, la croissance et le développement des plantes sont identiques entre 18 et 11 % d'humidité, mais ils sont de plus en plus retardés jusqu'à la teneur correspondant au coefficient de fanaison permanente, où la croissance est pratiquement nulle. De même, transpiration et hydratation des tissus ne sont influencées par l'humidité du sol que lorsque celle-ci est inférieure à 11-12 %, comme sur le sol en voie d'assèchement et dans les mêmes proportions.

Par contre, la pression osmotique et la succion, qui s'élèvent dès que l'humidité du sol diminue, même lorsque celle-ci est de 18 %, se sont équilibrées à leur valeur initiale après stabilisation du sol à humidité constante si celle-ci est supérieure à 11 %; au-dessous de cette valeur, elles sont de plus en plus élevées et, pour une humidité voisine du pourcentage de fanaison permanente, sont même supérieures à celles du *Lepidium* sur sol d'humidité égale, mais en voie de dessèchement.

Ces différences du comportement osmotique dans les deux séries d'expériences ne pouvant être attribuées à des différences d'hydratation des tissus, sont à rechercher dans des différences d'activité enzymatique et photosynthétique, que l'on sait être très sensibles à une diminution d'alimentation en eau et varier avec l'âge physiologique des tissus.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la possibilité de réaliser des croisements réciproques chez l'Ascomycète* Podospora anserina. Note (*) de Mlle **Francine Monnot**, présentée par M. Roger Heim.

Dans les conditions expérimentales, les microconidies de *Podospora* jouent un rôle strictement sexuel analogue à celui de gamètes mâles. On peut les obtenir facilement en suspension pure en vue de spermatisation : il est donc possible d'effectuer très simplement des croisements réciproques.

Chez certains végétaux supérieurs (1), comme chez quelques Bryophytes (2), des cas d'hérédité cytoplasmique ont été révélés par les dissemblances entre hybrides issus de croisements réciproques. Chez les Champignons, de tels croisements sont susceptibles de fournir également des résultats intéressants (3), bien qu'en fait la réalisation en soit rendue plus difficile que chez les organismes supérieurs par la morphologie des organes sexuels. Chez l'Ascomycète *Neurospora crassa*, par exemple, on apporte l'élément mâle sous forme de macroconidies plurinucléées, riches en cytoplasme, ou de microconidies uninucléées relativement pauvres en cytoplasme; mais ni macro- ni microconidies ne sont assimilables à des gamètes puisqu'elles peuvent germer en un mycélium capable de développement autonome. Les croisements réalisés n'auront donc pour le généticien la valeur de croisements réciproques au sens habituel du mot qu'à deux conditions : il faut d'une part que macro- et microconidies participent directement à la fécondation et, d'autre part, en particulier pour les macroconidies, que leur cytoplasme n'émigre pas en même temps que les noyaux dans la partie de l'ascogone qui est à l'origine des hyphes ascogènes. Les résultats obtenus pour Mitchell et Mitchell (3) incitent fortement à penser qu'il en est ainsi, mais la preuve directe en est bien difficile à apporter.

Chez *Podospora anserina*, les croisements réciproques peuvent être réalisés beaucoup plus sûrement. Cette espèce ne forme pas de macroconidies, mais uniquement des microconidies de 2 μ environ de diamètre dont le noyau atteint au moins 1 μ. On peut obtenir des suspensions très riches de ces microconidies en lavant les cultures avec du milieu liquide nutritif; on entraîne, par ce procédé, au moins dans certains cas, des fragments d'hyphes capables de développement autonome, mais on les élimine aisément en filtrant la suspension sur entonnoir en verre fritté Pyrex de porosité 4. Le filtrat contient alors uniquement des microconidies.

(*) Séance du 27 mai 1953.

(1) Michaelis et Bakker, *St. f. Vererbl.*, 82, 1948, p. 384-414.

(2) Von Wettstein, *I. Linum Biol. Zbl.*, 65, 1946, p. 149-166

(3) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 442-449.

Cette suspension filtrée conservée à l'étuve ne montre aucune croissance; quelques gouttes ajoutées aux milieux de culture habituellement utilisés ne provoquent aucun développement mycélien. Placées seules sur milieu nutritif, les microconidies de *Podospora anserina* sont donc bien, comme on le supposait déjà, et contrairement à celles de *Neurospora*, inaptes à germer. Par contre, l'adjonction de microconidies + ou — à une culture de signe opposé, âgée de 8-9 jours, y provoque régulièrement la formation de périthèces bien visibles deux ou trois jours après la spermatisation à 25°.

La participation des noyaux des microconidies à la formation de ces périthèces est facile à mettre en évidence : il suffit de marquer la souche fertilisée et les microconidies par des gènes différents [*f* et F (4) dans nos expériences] et de vérifier la nature hybride des asques obtenus. Ames (5) a vu microscopiquement des microconidies se vider dans les trichogynes : il semble donc qu'au moins dans certains cas elles participent directement à la formation du périthèce. Mais en est-il toujours ainsi et le fait que le même auteur ne les ait pas vues se vider dans les hyphes végétatives permet-il de conclure qu'elles sont totalement inaptes à provoquer l'hétérocaryose par voie purement végétative ?

Nous avons repris cette question par une autre méthode. Nous spermatisons des souches autostériles + ou — par une suspension très riche en microconidies (50 000 par cm^3) de signe complémentaire. La souche utilisée et les microconidies sont marquées respectivement par le gène récessif *f* et son allèle dominant F. Au moment où les périthèces se développent et avant qu'ils n'éjectent leurs ascospores, nous prélevons entre les périthèces des semis qui permettent de constituer de nouvelles souches. Si des hétérocaryoses végétatives étaient possibles, dans ces conditions éminemment favorables, nous devrions obtenir des mycéliums fertiles traduisant dans leur morphologie la présence du caractère F. Or les 358 semis ainsi effectués ont tous conduit à des mycéliums complètement stériles de caractère *f*.

Il semble donc que, chez *Podospora anserina*, conformément aux vues de Ames, les microconidies soient inaptes à provoquer des hétérocaryoses végétatives, ce qui revient à dire que leur participation à la formation des périthèces est toujours directe et que, par conséquent, leur rôle est uniquement sexuel : elles se comportent comme de véritables gamètes. Leur pauvreté en cytoplasme les en rapproche d'ailleurs. On peut les obtenir facilement en suspension pure en vue de spermatisation et réaliser donc très simplement des croisements réciproques.

---

(4) Rizet et Engelmann, *Rev. Cytol. et Biol. Vég.*, 11, 1949, p. 201-304.

(5) *Mycologia*, 26, 1934, p. 392.

PHYSIOLOGIE. — *Action du bleu de méthylène sur la vitesse d'apparition des symptômes caractéristiques de la carence en biotine.* Note (*) de Mlle THÉRÈSE TERROINE, présentée par M. Robert Courrier.

Le bleu de méthylène retarde fortement l'apparition des trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine chez le Rat : alopécie; « lunettes » autour des yeux et démarche anormale dite de « kangourou ». Il n'exerce en revanche aucune influence favorable sur l'évolution pondérale des mêmes animaux.

La biotine exercerait dans les nombreuses opérations enzymatiques auxquelles elle participe un rôle commun, celui de transporteur d'hydrogène (Lichstein, 1951).

Pour vérifier *in vivo* le bien-fondé de cette hypothèse nous nous sommes demandé si un transporteur d'hydrogène typique comme le bleu de méthylène prévient ou atténue la carence en biotine chez le Rat.

Trois lots d'animaux reçoivent simultanément après le sevrage l'un des régimes suivants : 1° un régime témoin de carence en biotine dont la composition a été donnée antérieurement [1] (régime T); 2° un régime de carence voisin du précédent, mais renforcé en B_1, B_2 et B_6 qui sont quintuplés; ceci pour essayer d'éviter l'apparition de symptômes de carences secondaires venant se greffer sur la carence initiale en biotine (régime R); 3° un régime identique au régime témoin mais fortement supplémenté en bleu de méthylène (régime B).

Les trois régimes ne provoquent aucune différence appréciable de l'appétit et de l'évolution pondérale des animaux carencés en biotine.

En revanche, des distinctions profondes s'établissent entre les trois régimes quant à leur influence sur la vitesse et l'intensité d'apparition des trois symptômes caractéristiques de la carence en biotine, à savoir : l'alopécie, l'œdème caractéristique des paupières dessinant des « lunettes » autour des yeux et la démarche typiquement anormale donnant à l'animal le port du « kangourou ».

Voir sur le tableau suivant, à titre d'exemple, les résultats d'une de nos expériences où l'on compare les pourcentages d'animaux atteints dans chaque lot par les symptômes de carence en biotine du début de cette carence jusqu'à la mort.

D'autre part, les figures offrent un exemple typique de l'action comparée des régimes de carence en biotine témoin et des régimes avec bleu de méthylène sur l'aspect général des rats.

(*) Séance du 1er juin 1953.

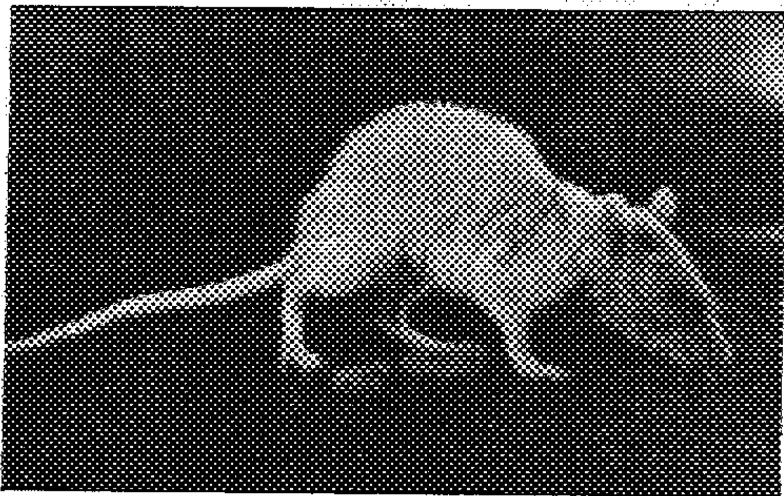
[1] *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1141.

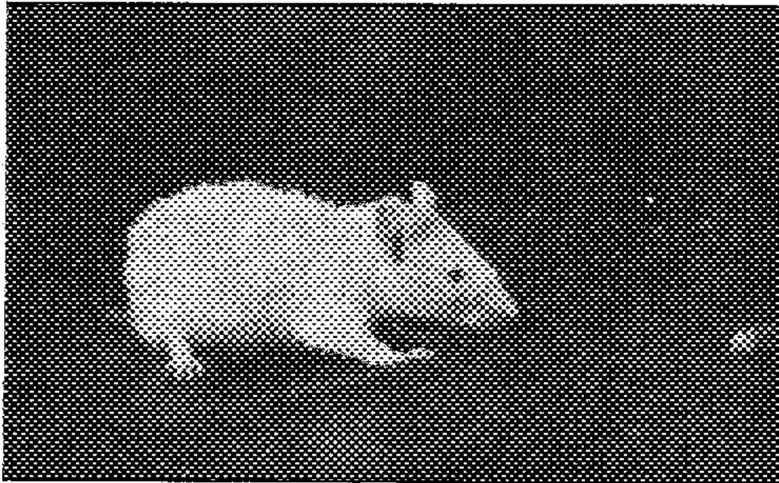
Durée de la carence (jours).	Nature des régimes.	Alopécie. Nulle.	Importante (*).	Très importante (**).	Totale.	Fourrure du dos. Belle.	Laide.	Lunettes.	Kangourou.
29	T	30	0	0	0	70	0	23	8
	R	77	0	0	0	100	0	8	0
	B (***)	90	0	0	0	100	0	0	0
45	T	8	23	23	0	8	40	70	23
	R	23	23	0	0	23	30	70	40
	B	20	10	0	0	50	0	90	0
58	T	0	23	40	15	0	60	92	76
	R	7,7	55	8	0	15	55	92	61
	B	10	50	20	0	30	30	90	30
65	T	0	23	30	23	0	92	92	92
	R	7,7	40	23	0	8	45	92	61
	B	10	40	20	10	30	50	90	40
76	T	0	30	30	23	0	100	92	92
	R	7,7	30	30	0	8	61	92	61
	B	10	30	30	10	30	40	90	40

(*) Alopécie importante : affectant approximativement la moitié du corps.
(**) Alopécie très importante affectant approximativement les trois quarts du corps.
(***) 600 mg de bleu de méthylène par kilogramme de soupe.

Des résultats présentés ci-dessus, il ressort donc que :

1° L'administration de bleu de méthylène retarde fortement l'apparition des phénomènes caractéristiques de la carence en biotine;


Fig. 1 : Régime témoin de carence.


Fig. 2 : Régime additionné de bleu de méthylène.

Aspects comparés de rats au 45e jour de carence en biotine.

2° La surcharge du régime de carence en B_1, B_2 et B_6 exerce également cette activité retardatrice mais à un degré nettement moindre;

3° Le bleu de méthylène ou la surcharge en vitamines B_1, B_2, B_6, malgré leur influence momentanément très favorable sur l'état général des animaux carencés en biotine, ne modifient pas sensiblement l'allure de la courbe

pondérale des animaux. Mais le bleu de méthylène prolonge souvent la survie des animaux carencés de une à trois semaines par rapport à celle des sujets témoins.

Des études actuellement en cours s'étendant à d'autres colorants d'oxydo-réduction, de rH inférieur ou supérieur à celui du bleu de méthylène, ainsi qu'à l'acide ascorbique nous permettront de discuter ultérieurement la signification de ces faits et les conséquences sur le mécanisme d'action de la biotine.

PHYSIOLOGIE. — *Incorporation de l'acide élaïdique dans les phosphatides des diverses structures de la cellule hépatique.* Note de M[lle] **Marianne Levy**, M. **Gilbert Amat** et M[lle] **Jacqueline Legrand**, transmise par M. Robert Courrier.

En vue de distinguer deux types de phosphatides fonctionnellement différents dans la cellule hépatique, de la triélaïdine est ajoutée au régime des rats. On a pu constater, à l'aide d'une nouvelle technique basée sur une absorption caractéristique dans l'infrarouge, que le taux d'incorporation d'acide élaïdique est du même ordre dans les phosphatides des différentes structures cellulaires isolées.

Nos études antérieures (1) nous ont amenés à imaginer l'existence, dans le tissu hépatique, d'au moins deux types de phosphatides à choline, l'un incorporant les acides gras à cataboliser, l'autre intervenant dans les processus intimes de l'oxydation de ces acides selon un mécanisme ne comportant pas l'incorporation. Nous avons pensé que ces différents phosphatides pourraient être inégalement répartis dans les diverses structures des cellules, en nous appuyant sur le fait bien établi du rôle prépondérant des mitochondries dans le catabolisme des acides gras. En conséquence et dans un premier temps nous avons cherché à localiser dans ces structures isolées par centrifugation différentielle le type des phosphatides où s'incorporerait l'acide gras.

Pour entreprendre cette recherche, nous avons fait appel à un acide gras n'existant pas dans les phosphatides normaux. Celui que nous avons choisi est l'acide élaïdique, pour deux raisons mises en évidence par Sinclair : la certitude de son catabolisme et celle de son incorporation dans le bloc total des acides gras phosphatidiques.

Nous avons rejeté la méthode de dosage par les sels de plomb utilisée par Sinclair, qui est à la fois peu précise et peu constante.

La découverte par Swern, Knight, Shreve et Heether (2) d'une bande d'absorption caractéristique de l'acide élaïdique dans l'infrarouge, a permis

(1) *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 289-304.
(2) *J. Amer. Chem. Oil Chem. Soc.*, 27, 1950, p. 17-21.

à l'un de nous de mettre au point une méthode de dosage de ce corps dans un mélange d'acides gras extraits de tissus, méthode qui sera exposée et discutée dans un prochain Mémoire.

Nos expériences portent sur deux séries de rats recevant dans leur régime, les uns de l'acide élaïdique sous forme de triélaïdine, les autres de l'huile d'olive.

La mesure de l'incorporation dans les phosphatides des différentes structures cellulaires donne les résultats ci-dessous :

Structures cellulaires.	Acide élaïdique trouvé dans 100 mg d'A. G. phosphatidiques.
Homogénat total	15,5
Noyaux	15,3
Tissu conjonctif	15,5
Phosphatides surnageants	17,2
Mitochondries	19,8
Microsomes	12,5
Phase cytoplasmique dispersée	18,8

Ces résultats montrent que l'acide élaïdique est incorporé dans les molécules phosphatidiques de toutes les structures cellulaires et dans des proportions voisines; par suite cette incorporation peut ne pas être toujours liée à un processus métabolique.

Nos expériences ne permettent pas de distinguer les deux types de phosphatides dont nous soupçonnons l'existence. Ce problème devra être repris sur un plan chimique en recherchant dans les fractions de lécithine, céphaline, etc., le pourcentage d'acide élaïdique incorporé.

Conclusion. — Chez des rats ingérant de la triélaïdine, on retrouve l'acide élaïdique à une concentration voisine dans les phosphatides totaux des diverses structures cellulaires : noyaux, mitochondries, microsomes, etc.

PHYSIOLOGIE. — *Effet de l'action narcobiotique sur le développement de l'œuf d'Oursin.* Note de MM. **Philippe Decourt**, **Georges Anguéra** et **Robert Grenat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les narcobiotiques ralentissent (aux concentrations actives les plus faibles) et empêchent totalement (aux concentrations plus fortes) les divisions cellulaires de l'œuf d'Oursin. Les doses actives sont du même ordre de grandeur que celles qui agissent sur l'activité fonctionnelle du cytoplasme de l'infusoire. Elles permettent d'établir un nouveau procédé de mesure, simple et précis, de l'action narcobiotique.

Une Note précédente a montré qu'une série de corps dérivés de la phénothiazine possèdent une action narcobiotique élevée [1]. Une seconde Note

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1195.

a précisé que la diminution de l'activité cellulaire peut être mise en évidence et mesurée sur des infusoires par l'étude de la rapidité d'absorption des grains de carmin ([2]).

Cette dernière méthode montrait et mesurait l'action narcobiotique exclusivement sur l'activité fonctionnelle du cytoplasme. Nous désirions savoir si cette action peut également porter sur le processus de la division cellulaire. La rapidité de multiplication de l'infusoire est liée, en grande partie au moins, à la rapidité de développement de son volume, qui dépend lui-même de son activité cytoplasmique. Pour que les résultats puissent être interprétés d'une façon précise et indiscutable, nous devions donc étudier l'action narcobiotique sur le développement embryonnaire d'un être pluricellulaire, et ne s'accompagnant pas d'un accroissement appréciable, pendant les premiers stades, du volume total de l'embryon. Notre étude a été faite au laboratoire Arago de Banyuls-sur-Mer en utilisant l'œuf d'Oursin (*Paracentrotus lividus*) et le chlorhydrate de chloro-3 (diméthylamino-3′ propyl)-10 phénothiazine qui, dans la série des corps déià étudiés, possède l'action narcobiotique la plus puissante et a déjà servi d'exemple dans les expériences citées dans nos Notes précédentes. (Par simplification nous désignerons ensuite ce corps sous le nom de *chloropromazine*, dénomination commune adoptée par la Commission du Codex.)

Nous avons d'abord constaté que les concentrations de 1 pour 40 000 et 1 pour 80 000 immobilisent rapidement les spermatozoïdes. La concentration de 1 pour 160 000 ne les immobilise complètement qu'au bout de 45 mn. Mais, même après 30 mn, alors qu'ils ont encore conservé une légère mobilité, ils ne sont plus attirés par les ovules, de sorte qu'ils ne sont plus fécondants.

Si l'on place d'abord les ovules dans l'eau de mer contenant des concentrations de chloropromazine allant de 1 pour 40 000 à 1 pour 160 000 pendant des temps variant de 30 mn à 3 h, les spermatozoïdes non soumis à l'action narcobiotique que l'on ajoute ultérieurement se dirigent rapidement vers les ovules et la membrane de fécondation apparaît normalement. [Ceci montre que le chimiotactisme exercé par les ovules correspond à une propriété qui n'est pas modifiée par l'action narcobiotique, donc indépendante de l'activité vitale ([1]).]

Si l'on place simultanément les ovules et les spermatozoïdes dans les solutions de chloropromazine, la fécondation se produit normalement, mais le développement embryonnaire des œufs soumis à l'action narcobiotique est ensuite très modifié par rapport à celui des œufs témoins. A la concentration très faible de 1 pour 640 000 l'action est déjà très nette : elle se traduit par un ralentissement de la division cellulaire d'autant plus

([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1445.

important que les œufs en division sont observés à un stade plus tardif de leur développement. Aux concentrations plus élevées, le ralentissement est plus important et apparaît plus précocement, l'intensité de l'action se montrant relativement proportionnelle à la concentration; en outre, on peut observer des anomalies embryonnaires par suite du développement inégal de certains blastomères. Enfin, à la concentration de 1 pour 40 000, aucune division ne se produit.

Par exemple, dans une expérience où après 3 h 30 mn on trouvait huit cellules chez les témoins et les œufs placés dans les concentrations les plus faibles, on n'en trouvait que deux à quatre dans la concentration à 1 pour 160 000; deux dans la concentration à 1 pour 80 000; une dans la concentration à 1 pour 40 000. Après 17 h, alors que les témoins avaient atteint le stade blastula avec début de gastrulation, dans la concentration à 1 pour 320 000 on observait de nombreuses morulas et quelques blastulas seulement; à 1 pour 160 000, des œufs allant du stade à quatre cellules à celui de morula; à 1 pour 80 000, des œufs de une à huit cellules; à 1 pour 40 000, aucune division. Enfin, quand les témoins ont atteint le stade pluteus au troisième jour, les œufs dans la concentration à 1 pour 640 000 atteignent seulement les stades de blastula à gastrula, et ils ne dépassent jamais ensuite le stade de gastrula.

Si l'on soumet les œufs d'Oursins à un autre dérivé de la phénothiazine qui nécessite une concentration environ double pour mettre en évidence son action narcobiotique sur l'absorption des grains de carmin par l'infusoire, on constate qu'il faut également une concentration environ double de ce corps pour obtenir une action retardant le développement embryonnaire égale à celle de la chloropromazine.

Il a été rappelé dans la Note précédente que Claude Bernard n'avait pas réussi à « anesthésier » les œufs d'animaux bien qu'il crût à l'universalité de ce type d'action dans la matière vivante. Nos expériences montrent l'action narcobiotique sur des œufs d'animaux.

En établissant la concentration minimum capable, soit de ralentir l'évolution embryonnaire de l'œuf d'Oursin comparativement avec des œufs témoins, soit d'arrêter toute division cellulaire dès le premier stade, on dispose d'un nouveau procédé de mesure de l'action narcobiotique, simple et précis.

On remarquera que l'action ralentissant les *mitoses* cellulaires d'organismes animaux se reproduisant par évolution sexuée apparaît à des concentrations du même ordre de grandeur que celles qui ralentissent l'*activité fonctionnelle du cytoplasme* chez un protozoaire. L'ensemble des faits rapportés soulève plusieurs problèmes, en particulier celui du mécanisme de l'action narcobiotique sur les mitoses. Or certains auteurs ont estimé

que l'action de la colchicine sur les mitoses doit être rattachée à un phénomène de narcose portant spécialement sur le fuseau de caryocynèse. Ces problèmes seront étudiés dans un autre travail.

BIOPHYSIQUE. — *Recherches sur la gélification des solutions de gélatine sous l'influence de pressions hydrostatiques élevées.* Note de MM. **Gursaran P. Talwar, Jacques Basset** et **Michel Macheboeuf**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'un travail antérieur ([1]) nous avons constaté qu'une solution aqueuse de gélatine à 1 % légèrement alcaline (pH 9,15) devenait un gel stable lorsqu'on la soumettait pendant 6 h à une pression de 6000 kg/cm² à la température de 24°C. Nous apportons aujourd'hui quelques résultats d'une étude de ce phénomène.

Dans une première série d'essais, la température, le pH *et la durée de la compression furent maintenus constants :* 24° C, pH 8,6 (tampon borate M/30), 30 mn. On rechercha la pression liminaire qui suffisait à gélifier des solutions de gélatine de concentrations diverses.

1° Au-dessous d'une concentration liminaire, légèrement inférieure à 1 %, la gélification ne se produit pas, quelle que soit la pression, mais pour toutes les concentrations plus grandes la gélification peut être obtenue; la pression liminaire est fonction de la concentration.

2° Fait curieux, si l'on comprime trop fortement on provoque la liquéfaction de gels qu'avait fait apparaître une compression moins forte. La pression qu'il faut atteindre pour la liquéfaction est fonction de la concentration en gélatine.

Le liquide obtenu lorsqu'une pression trop élevée a produit la liquéfaction d'un gel, est opalescent, mais il se clarifie progressivement et il est toujours limpide 48 h après la décompression.

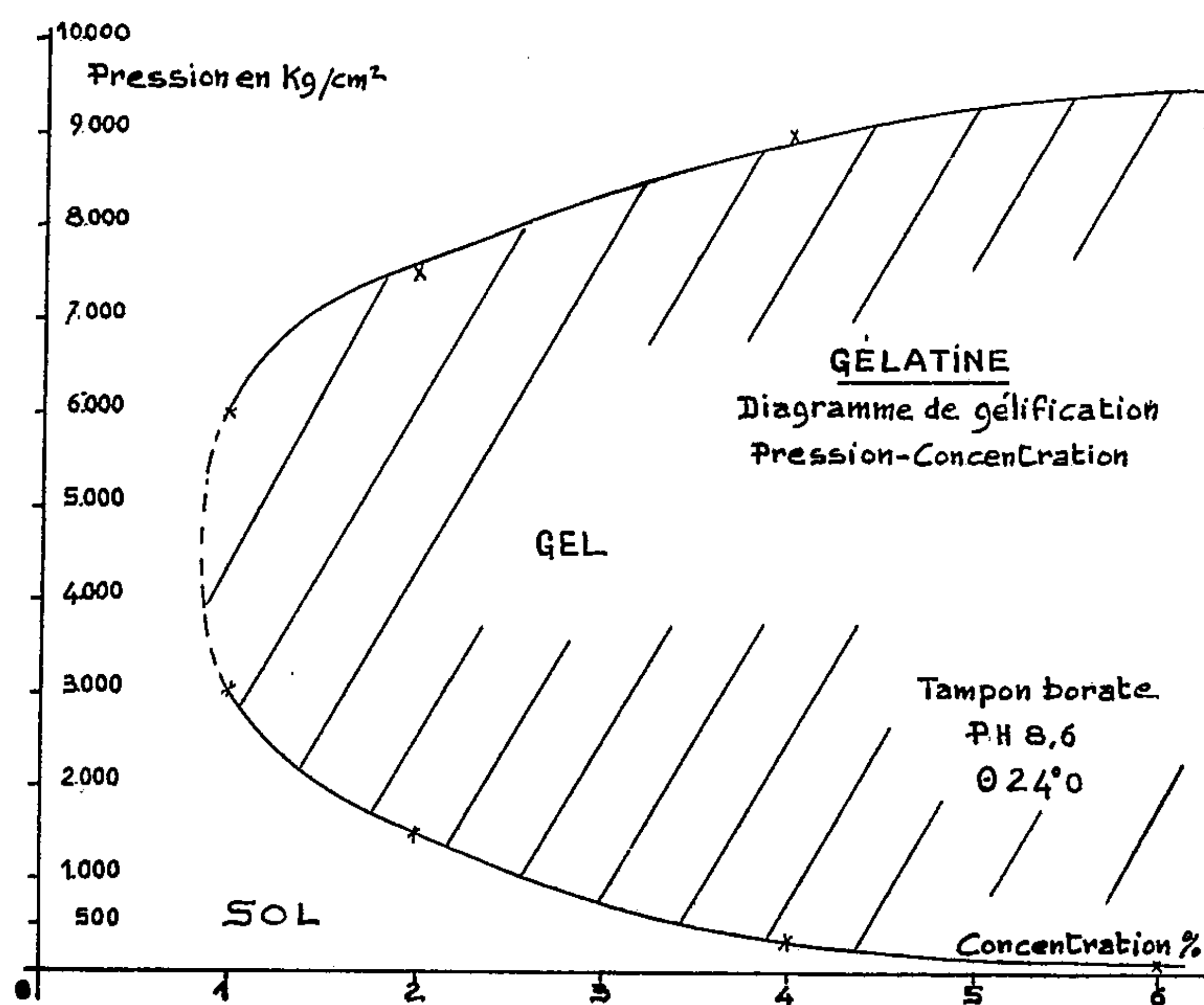
Dans le diagramme ci-après, les points expérimentaux furent obtenus en déterminant, pour diverses concentrations, les pressions liminaires pour obtenir la gélification et la liquéfaction. La courbe délimite donc la zone qui correspond à la formation d'un gel (hachures).

Influence de la température. — Au-dessus de 36°C les solutions de gélatine, même à 10 %, ne gélifient pas par compression (même si le pH est voisin de l'isoélectrique).

Influence du pH. — Au voisinage du pH isoélectrique, le domaine du gel est un peu plus étendu qu'à pH 8,6, mais, même dans ces conditions, on peut obtenir la liquéfaction par compression énergique. Exemple :

([1]) G. P. Talwar, J. Basset et M. Macheboeuf, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 393.

A la température de 24°C quatre échantillons identiques d'une solution de gélatine à 1 % de pH 4,9 sont comprimés pendant 30 mn, chacun subissant une pression différente. Pour 4000 ou 6000 kg/cm², on obtient,



à la sortie de la presse, un gel limpide, ferme et stable. Pour 8 000 ou 10 000 kg/cm², au contraire, on obtient un liquide opalescent qui se clarifie spontanément en 24 h environ.

Les électrolytes minéraux ont, eux aussi, une influence appréciable sur la gélification par compression.

Résumé. — Lorsque la température est seulement voisine de 24°C la compression de solutions de gélatine pas trop diluées provoque leur gélification lorsque la pression atteint une valeur limite qui dépend de la concentration en gélatine. Par contre, une compression trop énergique provoque la liquéfaction du gel. La pression nécessaire pour la liquéfaction est, elle aussi, fonction de la concentration en gélatine.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'action de la ribonucléase sur l'acide thymique.* Note de MM. **Michel-Charles Durand** et **René Thomas**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'un de nous a montré que la chromatine des cellules germinales des Gryllides devient pyroninophile et sensible à l'action de la ribonucléase (RN ase), quand on fait précéder la réaction de Brachet d'une hydrolyse acide par HCl normal à 37°. Agissant après hydrolyse de Feulgen, la ribonucléase

empêche pratiquement toute recoloration du réactif de Schiff. Des observations identiques ont été faites sur de l'acide désoxyribonucléique (ADN) traité comme un frottis d'histologie. ([1a]), ([1b]). Si l'apparition de la pyroninophilie se superpose à la dénaturation de l'ADN ([2a]), ([2b]), ([2c]), ni la simple dénaturation ([2c]), ni la dépolymérisation alcaline ([3]), ([6]) ne rendent l'ADN sensible à la ribonucléase. Nos observations montrent que c'est la libération des bases puriques par l'hydrolyse acide qui provoque cette sensibilité.

Libération des bases puriques. — Dans une étude sur l'hydrolyse préalable à la réaction de Feulgen, l'un de nous ([4]) a montré que la libération quantitative des bases puriques de l'ADN peut se produire en l'absence de solubilisation d'acide thymique. Cette étude a été reprise à 37°.

L'ADN est extrait du thymus de veau. Il contient 30 % d'eau liée. Le coefficient d'extinction à 260 mμ par atome-gramme de P est de 6 600. Le rapport des extinctions au maximum et au minimum est 2,3 en milieu neutre. Des aliquotes de 455 μl d'une solution d'AND à 1 mg/ml sont additionnés d'un volume égal d'HCl 2 N et incubés à 37°. Après des durées d'hydrolyse de 0 à 4 h, les tubes sont prélevés et centrifugés; 455 μl de surnageant sont dilués dans 5 ml d'eau pour examen.

L'étude spectrophotométrique et chromatographique de l'hydrolysat montre que la solubilisation de l'acide thymique ne devient sensible qu'après la libération totale des bases puriques, soit au delà de 3 h d'incubation dans HCl normal à 37°.

Action de la ribonucléase sur l'acide thymique. — L'acide thymique, fraction de l'ADN non dissoute par l'hydrolyse à 37° dans HCl N, est, après lavage et séchage à l'alcool et à l'éther, redissous dans l'eau distillée. Les tubes témoins sont additionnés d'un volume égal de tampon phosphaté M/150, à pH 6,5. Les autres sont additionnés du même volume de ribonucléase (solution de RNase G. B. I. traitée 4 mn à 100° et pH 4, neutralisée et étendue à 0,5 % par un tampon identique). Les tubes incubés à 37° sont retirés à intervalles variant de 0 à 3 h et traités par 100 μl d'HCl 12 N. Après centrifugation les surnageants et les culots remis en solution sont amenés à la même dilution et étudiés au spectrophotomètre.

La ribonucléase supprime la précipitabilité de l'acide thymique en milieu acide (*fig.* 1 et 2). L'étude chromatographique montre que, dans les conditions où des trinucléotides migrent de façon significative ([5]), aucun des constituants

---

([1]) *a.* M. C. Durand, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, 1952, p. 381; *b. Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1579.

([2]) *a.* R. Thomas, *Experientia*, 1, 1951, p. 261; *b. Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse); *c. Arch. Int. physiol.* (sous presse).

([3]) A. Sibatani et Matsuda, *Med. J. Osaka Univers.*, 3, nos 2-3, 1952, p. 325.

([4]) R. Thomas, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 32, 1950, p. 469.

([5]) R. Markham et J. D. Smith, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 558.

([6]) M. C. Durand et R. Thomas. *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

de notre hydrolysat ne se déplace sur le chromatogramme. La taille des produits obtenus est probablement celle de petits polynucléotides.

Nous avons ensuite soumis à une même durée de digestion enzymatique des acides thymiques contenant des quantités décroissantes de bases puriques liées (obtenus par hydrolyse acide de l'ADN pendant o, 1, 2 et 3 h). Avec les mêmes techniques que précédemment (*fig.* 3) nous avons mis en évidence l'action croissante de la ribonucléase en fonction de la proportion des bases puriques libérées préalablement.

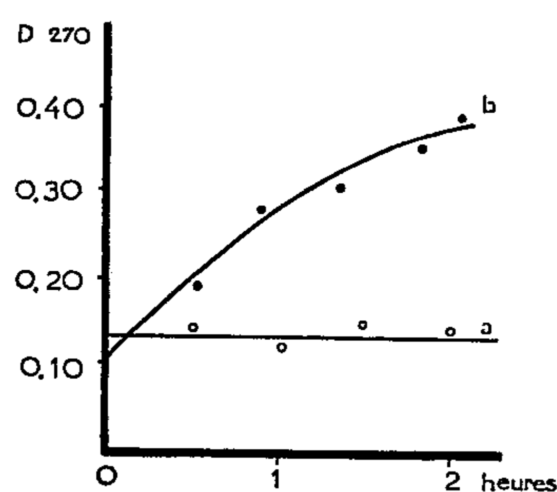


Fig. 1.

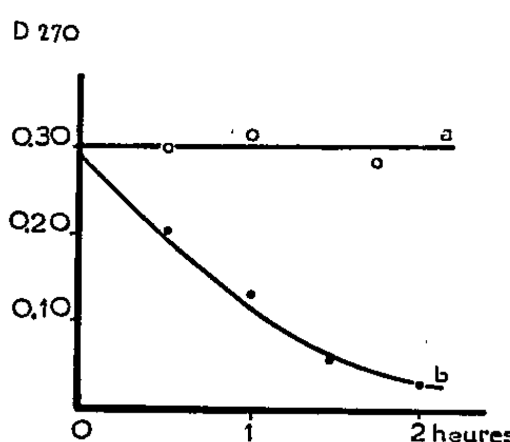


Fig. 2.

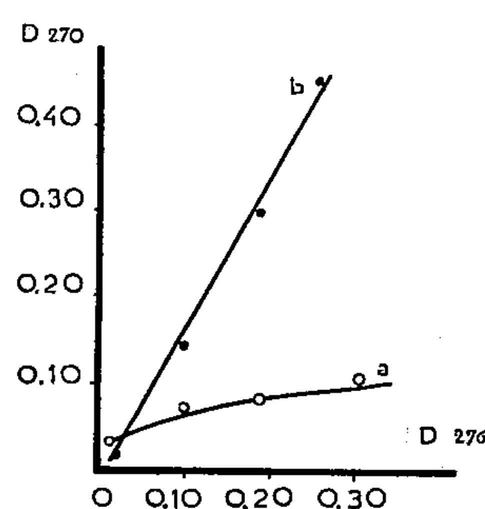


Fig. 3.

Fig. 1. — Absorption à 270 mμ du surnageant de précipitation de l'acide thymique en fonction du temps d'incubation à 37°. *a*, en l'absence de ribonucléase; *b*, en présence de ribonucléase.

Fig. 2. — Absorption à 270 mμ du culot de précipitation acide de l'acide thymique en fonction du temps d'incubation à 37°. *a*, en l'absence de ribonucléase; *b*, en présence de ribonucléase.

Fig. 3. — Absorption à 270 mμ du surnageant de précipitation acide. *En abscisse* : absorption à 276 mμ de l'hydrolysat acide, valeur proportionnelle à la quantité de purines libérées. *a*, témoins incubés à 37°, sans ribonucléase; *b*, incubation de 3 h à 37° en présence de ribonucléase.

Conclusions. — L'action de la ribonucléase sur l'acide thymique est confirmée : la ribonucléase supprime la précipitabilité de l'acide thymique par les acides. Dans des conditions où l'acide thymique reste en suspension, sans se dissoudre, l'enzyme provoque une solubilisation de la suspension, tandis que rien ne se produit dans les témoins : ceci permet de comprendre pourquoi, après l'hydrolyse acide, la ribonucléase supprime la basophilie et la Feulgen-positivité des chromosomes. Il serait prématuré de tenter une interprétation du mécanisme de cette réaction; la taille des produits obtenus suggère qu'il pourrait s'agir d'une rupture des chaînes au niveau des atomes de phosphore triplement estérifiés, dont l'existence a été postulée par Lee et Peacocke [7].

---

[7] *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 3361.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du ^{32}P dans les produits d'hydrolyse ribonucléasique des acides ribonucléiques du foie de Rat.* Note de MM. **Paul Boulanger** et **Jean Montreuil**, présentée par M. Maurice Javillier.

L'étude de la répartition du ^{32}P dans les produits de l'hydrolyse ribonucléasique des ARN révèle à la fois la complexité des molécules d'ARN « natif » et celle des réactions enzymatiques qui président à leur renouvellement *in vivo*.

Nous avons récemment montré (1) que la cinétique de l'incorporation du ^{32}P dans les ribonucléotides du foie de Rat était en faveur de la structure ramifiée des acides ribonucléiques et que les différences observées entre les radioactivités spécifiques s'accordaient parfaitement avec les résultats fournis par l'identification des produits de l'hydrolyse ménagée, chimique ou ribonucléasique. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence de plusieurs types de liaisons internucléotidiques de labilité différente, et confirmé que l'acide guanylique est le constituant principal du « noyau », c'est-à-dire de la fraction la plus stable de la molécule d'acide ribonucléique, les nucléotides pyrimidiques occupant probablement une position plus « externe ».

Nous avons pensé que l'étude de la répartition du ^{32}P dans les nucléotides libérés par la ribonucléase, d'une part, et dans les nucléotides de la fraction résistant à l'action de l'enzyme, d'autre part, pouvait apporter de nouveaux arguments à l'appui de cette conception.

Le mode opératoire a été le suivant. Chez des rats ayant reçu 2 h auparavant 500 μC de ^{32}P par voie intrapéritonéale, on prélève le foie et l'on en extrait l'acide ribonucléique par la technique de Tsuboi et Stowell (2). Une partie est soumise à une hydrolyse alcaline et le reste à une hydrolyse par la ribonucléase cristallisée. L'hydrolysat ribonucléasique est dialysé; la fraction non dialysable est hydrolysée par la soude et chromatographiée sur papier après passage sur échangeur d'anions (Deacidite 200); la fraction dialysable, qui contient les mononucléotides et oligonucléotides, est divisée en deux portions : l'une est fractionnée sur échangeur d'anions, et, après chromatographie sur papier, on mesure la radioactivité spécifique des mononucléotides; l'autre portion est hydrolysée par la soude (qui scinde les oligonucléotides) et traitée ensuite de la même façon.

Les radioactivités spécifiques des nucléotides des diverses fractions de l'un de nos essais sont reproduites dans le tableau I.

Ces résultats confirment la position « interne » des molécules d'acide guanylique, dont la radioactivité reste constante dans toutes les fractions, et la « labilité » plus grande des pyrimidines-nucléotides, notamment de l'acide uridylique; les chiffres en apparence paradoxaux que donne l'acide adénylique,

(1) *Biochim. Biophys. Acta*, 9, 1952, p. 619.
(2) *Biochim. Biophys. Acta*, 6, 1950, p. 192.

dont la fraction « nucléaire » est plus radioactive, constituent un indice de la complexité structurale de la molécule et des modalités de sa biogenèse.

TABLEAU I.

Radioactivités spécifiques en coups-minute par milligramme de phosphore nucléotidique.

	G.	A.	C.	U.
Hydrolyse alcaline de l'ARN total.............	26 100	45 160	30 000	36 900
Hydrolyse alcaline du « noyau » résistant à la ribonucléase...............................	28 200	52 000	26 780	25 530
Mononucléotides libérés par la ribonucléase....	–	32 000	31 500	40 500
Hydrolyse alcaline des nucléotides libérés (mono- et oligonucléotides).........................	27 500	43 600	27 000	38 000

A, acide adénylique; G, acide guanylique; C, acide cytidylique; U, acide uridylique.

Si l'on effectue une cinétique de l'action de la ribonucléase, en réalisant la suite d'opérations décrite plus haut d'abord après 5 h, puis après 24 h de contact de l'acide ribonucléique radioactif avec l'enzyme, on constate que l'acide uridylique libéré au bout de 5 h, dont la position est donc vraisemblablement plus externe, possède une radioactivité supérieure à celle de l'acide uridylique libéré au bout de 24 h (tableau II).

TABLEAU II.

Radioactivités en coups-minute par milligramme de phosphore nucléotidique.

		5 h d'action de la ribonucléase.		24 h d'action de la ribonucléase.	
Nucléotides.	Hydrolyse sodique de l'ARN total.	Mononucléotides libérés.	« Noyau »	Mononucléotides libérés.	« Noyau ».
G............	11 680	–	11 680	–	11 720
A............	17 650	15 000	19 680	14 050	20 500
C............	13 430	13 330	9 300	13 700	11 225
U............	14 970	18 600	11 050	14 800	8 000

La comparaison des radioactivités spécifiques des nucléotides montre que les séquences sont pratiquement inverses dans la fraction dialysable et dans le noyau (respectivement UAC[G] et AGCU).

Ces résultats peuvent s'expliquer à la fois par la disposition particulière des différents nucléotides dans la molécule d'acide nucléique, et par l'intervention, dans le renouvellement perpétuel qui caractérise l'équilibre dynamique des acides ribonucléiques *in vivo*, d'au moins un autre enzyme capable de rompre des liaisons qui résistent normalement à l'action de la ribonucléase cristallisée *in vitro*.

PHARMACODYNAMIE. — *Recherches sur l'action des ganglioplégiques dans l'œdème pulmonaire aigu expérimental provoqué chez le Lapin par l'administration d'adrénaline.* Note de M. **Maurice Bariéty**, M[lles] **Denyse Kohler**, **Monique Barbe** et M[me] **Louise Pictet**, présentée par M. Léon Binet.

On a souvent supposé l'existence d'un mécanisme nerveux dans le brusque déclenchement de l'œdème pulmonaire aigu au cours de divers états cardio-vasculaires ou hypertensifs. Cette hypothèse n'a pas été démontrée. Cependant deux d'entre nous (1) ont apporté quelques arguments en faveur de l'existence d'un facteur cholinergique dans le déterminisme de l'œdème pulmonaire aigu consécutif à l'administration intraveineuse d'adrénaline chez le Lapin. Nous avons été ainsi amenés à étudier l'action des ganglioplégiques dans cet œdème expérimental. On sait que les corps groupés sous cette dénomination possèdent en commun la propriété de bloquer les synapses du système neuro-végétatif, et de provoquer une vasodilatation périphérique importante; en outre la plupart d'entre eux sensibilisent la paroi vasculaire à l'action de l'adrénaline. Nous avons utilisé trois ganglioplégiques de synthèse : le di-bromure de pentaméthonium, le di-bromure de pentamétazène et la chloropromazine, et deux ganglioplégiques naturels : la nicotine et la spartéine. Nous avons opéré chez de jeunes lapins mâles d'environ 2 kg, provenant du même élevage, et sur lesquels nous avons à plusieurs reprises vérifié que l'injection endoveineuse de 300 μg/kg de chlorhydrate d'adrénaline provoquait un œdème aigu du poumon entraînant la mort en quelques minutes. Les ganglioplégiques ont été injectés dans la veine marginale de l'oreille 5, 10 ou 15 mn avant cette dose mortelle d'adrénaline. Tous les animaux ont été autopsiés, les survivants étant sacrifiés 1 h après l'expérience. Voici nos résultats :

Di-bromure de pentaméthonium. — Les modalités de l'action vasculaire de ce corps ont été étudiées par plusieurs auteurs. Nous avons observé qu'elle déterminait, chez des lapins témoins, de la vasodilatation pulmonaire. Sur 24 animaux, avec des doses de 0,05 à 10 mg/kg, nous avons obtenu 11 morts rapides avec œdème important et 13 survies sans œdème pulmonaire à l'autopsie, malgré une congestion intense des poumons. Ces résultats divers étaient indépendants des doses employées.

Di-bromure de pentamétazène. — L. Binet, M. Burnstein et B. Damoiseau (2) ont fait de ce corps une étude physiologique et pharmacodynamique

(1) M. Bariéty et D. Kohler, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1590.
(2) *La Presse Médicale*, 60, 1952, p. 801.

détaillée. Nous avons observé qu'il provoquait chez le Lapin de la vasodilatation pulmonaire. Sur 10 lapins, avec des doses allant de 0,05 à 10 mg/kg, nous avons obtenu 3 morts rapides avec œdème important, 5 survies avec état œdémateux et 2 survies sans œdème, indépendamment des doses utilisées.

Chloropromazine. — Nous avons entrepris cette étude avant la publication du travail de Mlle S. Courvoisier et de ses collaborateurs ([3]) sur les propriétés pharmacodynamiques de cette substance, qui se révélait comme un adrénolytique efficace chez le Chien chloralosé. Nous avons opéré sur 10 lapins, avec des doses de 0,2 à 15 mg/kg; aucun animal n'a présenté de signes extérieurs d'œdème pulmonaire, et, à l'autopsie pratiquée 1 h après l'expérience, les poumons étaient absolument normaux. Nous avons par la suite vérifié que, chez le Lapin aussi, ce corps se comportait comme un adrénolytique très puissant, supprimant l'effet hypertensif de fortes doses d'adrénaline. Ainsi s'explique la protection totale qu'il exerce vis-à-vis de l'œdème pulmonaire adrénalinique.

Spartéine. — R. Hazard ([4]) a montré qu'à côté de ses propriétés ganglioplégiques et toni-cardiaques, la spartéine renforçait l'action hypertensive de l'adrénaline chez le Chien. Nous avons observé qu'elle produisait une vasodilatation pulmonaire, mais relativement faible, chez le Lapin. Sur 5 lapins, à des doses allant de 10 à 25 mg/kg, nous avons obtenu 4 morts immédiates et 1 survie avec œdème prononcé.

Nicotine. — Pour des doses faibles, où l'action excitoganglionnaire l'emporte, de 0,1 à 0,5 mg/kg, l'injection endoveineuse d'adrénaline détermine un œdème rapidement mortel. Pour des doses plus élevées, dont on sait qu'elles sont d'emblée ganglioplégiques, de 1 à 4 mg/kg, on a observé 1 survie sans œdème et 4 survies avec œdème prononcé.

Conclusions. — Il ne faut pas oublier que les corps utilisés exercent des actions pharmacodynamiques diverses, lesquelles peuvent interférer dans les mécanismes complexes qui donnent naissance à l'œdème pulmonaire (le renforcement de l'action adrénalinique par exemple). Ceci dit, si l'on excepte la chloropromazine, dont l'action protectrice vis-à-vis de l'œdème adrénalinique s'explique par des propriétés autres que ses propriétés spécifiquement ganglionnaires, on peut conclure que dans les 2/3 des cas, les ganglioplégiques que nous avons étudiés préservent les lapins de la mort par œdème aigu du poumon d'origine adrénalinique, et que parmi les survivants, 50 % sont totalement protégés contre cet œdème. Les deux corps les plus actifs sont le di-bromure de pentaméthonium et le di-bromure

---

([3]) S. Courvoisier, J. Fournel, R. Ducrot, M. Kolsky et P. Koetschet, *Arch. int. Pharmacod.*, 42, 1953, p. 305.

([4]) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 130.

de pentamétazène. Le moins actif est la spartéine. Cependant, du fait que certains ganglioplégiques sont peu efficaces, et qu'il n'apparaît pas de rapport entre la dose employée et la protection obtenue, il est difficile d'expliquer cette protection par un seul processus s'exerçant électivement sur les synapses périphériques.

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Distribution statistique des tumeurs chez les Imagos appartenant à deux souches de drosophiles avec tumeurs héréditaires.* Note de M. **Sabbas Ghelelovitch**, présentée par M. Émile Roubaud.

Les résultats de l'analyse statistique indiquent que les tumeurs étudiées ne forment pas de métastases. Ils permettent, par contre, de déceler l'existence d'une interaction inhibitrice entre les tumeurs développées chez un même individu.

Le nombre de tumeurs que peuvent présenter les mouches appartenant aux souches héréditairement « cancéreuses » de la drosophile varie dans d'assez larges limites. On trouve dans les publications des indications sur la proportion des individus avec tumeurs, dans les différentes souches décrites. Cette proportion reste constante dans les conditions habituelles d'élevage et peut être considérée comme caractéristique pour la souche. Cependant la variabilité du nombre de tumeurs portées par les individus d'une même souche ne semble pas avoir, jusqu'à présent, attiré l'attention des chercheurs.

Cette étude présente pourtant un certain intérêt. En effet, le développement d'une tumeur, quelle que soit le déterminisme de sa formation, étant un événement aléatoire, on peut se demander si le développement de plusieurs tumeurs chez un même insecte peut être considéré comme dû à autant d'événements aléatoires indépendants. En d'autres termes, existe-t-il une interdépendance entre les tumeurs développées chez un même individu ?

La probabilité pour qu'une cellule donnée de l'organisme subisse la transformation tumorale étant très petite, on doit s'attendre, dans le cas de l'indépendance des tumeurs, à ce que pour un échantillon génétiquement homogène d'individus élevés dans les mêmes conditions, les tumeurs se distribuent selon la série de Poisson.

En vue de vérifier cette hypothèse, j'ai étudié la distribution statistique des tumeurs dans deux souches de drosophiles : *cl tu* et *tu vg bw* [1].

L'observation des tumeurs à travers le tégument, sur le vivant, pouvant occasionner des erreurs, leur dénombrement a été fait après dissection des mouches.

Pour la présentation des résultats, j'ai réuni les données obtenues sur

[1] *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1600.

les mâles avec celles obtenues sur les femelles, la distribution des tumeurs dans ces deux souches étant sensiblement la même pour les deux sexes.

Dans le tableau ci-dessous, j'ai comparé les distributions observées, avec les séries de Poisson correspondantes, calculées en prenant pour le nombre moyen de tumeurs, par individu, les moyennes observées.

Souche.	Nombre de mouches.	Moyenne de tumeurs par mouche.	Variance σ^2.	Mouches présentant le nombre correspondant de tumeurs. 0.	1.	2.	3.	4.	5.	> 5.	χ^2.	Degrés de liberté.
cl tu : distribution observée	627	1,46	0,93	105	226	215	67	14	—	—	53,76	4
Série de Poisson	627	1,46	–	147,5	212,5	155,0	75,3	27,5	9,2			
tu vg bw : distribution observée	463	2,51	1,01	2	69	166	157	53	16	–	121,37	5
Série de Poisson	463	2,51	–	37,7	94,6	118,7	99,2	62,1	31,2	19,5		

La distribution des tumeurs dans les deux souches étudiées s'écarte significativement de la distribution de Poisson. Elle est plus ramassée, avec déficit des classes extrêmes s'écartant de la médiane. Le fait peut être expliqué en admettant, sans préjuger de son mécanisme, l'existence d'une interaction inhibitrice entre les tumeurs. Le déficit des classes avec un faible nombre de tumeurs s'expliquerait alors par le fait que, dans le cas de l'inhibition, le nombre moyen de tumeurs observées par individu serait inférieur au nombre moyen d'événements initiaux de la tumorigénèse. Cette sous-estimation de la moyenne intervenant dans le calcul de la série de Poisson aboutirait à la surestimation de l'importance de ces classse. Si le phénomène d'inhibition entre les tumeurs existe, son influence doit diminuer avec la diminution du nombre de tumeurs, par individu, et la distribution statistique des tumeurs doit alors se rapprocher de la distribution théorique. En effet, dans le cas où le nombre de tumeurs apparues chez un individu n'atteint pas un seuil déterminé, l'inhibition ne peut pas se manifester.

La supposition est vérifiée dans le croisement de la souche *tu vg bw* avec une souche de mouches sans tumeur, désignée comme souche 8. Une certaine proportion d'individus hétérozygotes F1 de ce croisement présentent des tumeurs. Dans ce cas leur distribution statistique est conforme à la série de Poisson avec $m = 1{,}13$.

F1 du croisement ♀ *tu vg bw* × ♂ 8.	Nombre de mouches.	Moyenne de tumeurs par mouche.	Variance σ^2.	Mouches présentant le nombre correspondant de tumeurs. 0.	1.	2.	3.	3.	χ^2.	Degrés de liberté.
Distribution observée	243	1,13	1,08	77	89	47	25	5	2,67	3
Série de Poisson	243	1,13	–	78,6	88,7	50,0	18,8	6,9		

Les résultats concordent pour indiquer l'existence d'une inhibition entre les tumeurs développées chez un même individu. Il ne semble pas que dans le cas des deux souches étudiées la formation de métastases ait lieu. En effet, dans ce dernier cas, on devrait observer pour la classe 1 une fréquence inférieure à la fréquence calculée. Or, dans le dernier exemple cité, dans lequel l'inhibition ne se fait pas sentir, la fréquence des individus avec une tumeur ne s'écarte pas de la fréquence correspondante dans la série de Poisson.

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place d'Académicien libre, vacante par le décès de M. *Justin Jolly*, présente la liste suivante :

En première ligne..........	M[me] **Irène Joliot-Curie**
En deuxième ligne, ex æquo, *et par ordre alphabétique*...	MM. **Paul Bloch-Dassault** **Georges Deflandre** **Pierre Girard** **Jean-Jacques Trillat**

A ces noms, l'Académie adjoint ceux de MM. **Albert Châtelet** et **Raymond Delaby**.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 18 h 10 m.

L. B.

ERRATA

(*Comptes rendus* du 4 mai 1953.)

Note présentée le 27 avril 1953, de M. *Jean-François Joliet*, Sur la température de fusion des polytènes :

Page 1777, 2e ligne, *au lieu de* 37,75 cm³, *lire* 35,75 cm³.

» » 4e ligne, *au lieu de* $\Delta V = 37{,}75$ cm³, *lire* $\Delta V = 35{,}75 . x$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MAI 1953.

Économie alimentaire du Globe, Essai d'interprétation, par MICHEL CÉPÈDE et MAURICE LENGELLÉ. Préface d'ANDRÉ MAYER. Paris, Librairie de Médicis, 1953 ; 1 vol. 25 cm.

Bibliothèque scientifique. 25. *La géométrie et le problème de l'espace*, par FERDINAND GONSETH. V. *Les géométries non euclidiennes.* Paris, Éditions Dunod, et Neuchâtel, Éditions du Griffon, 1952 ; 1 vol. 24 cm.

Chimie-Physique et résistance des ciments, par ANDRÉ ROOS. Mulhouse, Imprimerie Bahy, s. d. ; 1 vol. 24 cm.

In memorian B. A. Popoff. Recueil d'articles réunis, par MATTHIAS MATSCHINSKI, avec la collaboration des CAHIERS GÉOLOGIQUES DE THOIRY. Paris, Thoiry, 1952-1953 ; 1 fasc. 25 cm.

Colloïdes et gels, par JACQUES DUCLAUX, Paris, Gauthier-Villars, 1953 ; 1 vol. 25 cm.

Nouvelle traduction française des deux lettres de William Harvey à Jean Riolan sur la circulation du sang, par LOUIS CHAUVOIS. Extrait de la *Biologie médicale*, n° hors série, 1953. Paris ; 1 fasc. 24 cm.

Électrostatique et magnétostatique, par E. DURAND. Préface de Louis de Broglie. Paris, Masson, 1953 ; 1 vol. 24 cm.

Ministério da economia. Commissão reguladora do comercio de arroz. *Directrizes para o melhoramento do arroz*, por MANUEL VIANNA E SILVA. Lisboa, 1952 ; 1 fasc. 23,5 cm.

National science foudation. *List of international and foreign scientific and technical meetings*; 1 fasc. 20 × 26,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 10. *Carabidæ* (Coleoptera adephaga), par PIERRE BASILEWSKY. Fasc. 19. *Oiseaux*, par RENÉ VERHEYEN. Bruxelles, 1953; 2 fasc. 28 cm.

Reports of the swedish deep-sea expedition 1947-1948, edited by HANS PETTERSSON. Vol. V. *Sediment Cores from the east Pacific*. Fasc. 1, by GUSTAF ARRHENIUS. Part. 2. *Description of the sediment cores*, by GUSTAF ARRHENIUS. Appendix : *Description of Plates*. Plates 2, 6, 1-2, 62; Göteborg Elanders Boktryckeri Aktiebolag, s. d.; 29,5 cm.

New blast furnace gas cleaning facilities at Donora, by S. P. KINNEY. Carnegie, S. P. Kinney Engineers; 1 fasc. polycopié 29 cm.

Étude sur la végétation naturelle de l'île de la Réunion. Thèse, par PIERRE RIVALS. Toulouse. Les artisans de l'Imprimerie Douladoure, 1952; 1 vol. 24,5 cm.

Institut Royal colonial belge. *Mémoire*. T. V. fasc. 4. *Observations magnétiques à la frontière du Congo belge et de l'Ouganda entre les latitudes* 1°10′ *Nord et Sud et en plusieurs points de l'Ouganda et du Kenya*, par MARCEL DEHALU. Bruxelles, 1953 ; 1 fasc. 29,5 cm.

The actinomycetes and their antibiotics, by SELMAN A. WAKSMAN. Notre-Dame, Indiana, 1952 ; 1 fasc. 23 cm.

Antifungal antibiotics, by SELMAN A. WAKSMAN, ANTONIO H. ROMANO, HUBERT LECHEVALLIER, FRÉDÉRIC RAUBITSCHEK, in *Bull. Org. mond. Sante*, 1952, 6, 163-173; 1 feuillet 24 cm.

Natural and acquired resistance of escherichia coli to neomycin, by WARREN P. IVERSON, SELMAN A. WAKSMAN. Reprinted of the *Proceedings of the national Academy of Sciences*, V. XXXVIII, n° 10, 1952; 1 feuillet 26 cm.

Sensitivity of actinomycetales to isonicotinie acid hydrazide, compared to other synthetie and antibiotic antituberculosis agents, by SELMAN A. WAKSMAN, HUBERT A. LECHEVALLIER. Reprinted from *The American review of tuberculosis*. V. LXVII, n° 2, 1953; 1 feuillet 25 cm.

Presentation of Dr Waksman's Work at Nobel Prize ceremonies in Stockholm, 1953; 1 feuillet 28 cm.

Enzymatic reduction of cystine by Coenzyme I (DPNH)[1,2], by WALTER J. NICKERSON, ANTONIO ROMANO. Reprinted from Science, 1952. V. CXV, n° 2999; 1 feuillet 26 cm.

Les entretiens de Zurich sur les fondements et la méthode des sciences mathématiques 6-9 *décembre* 1938. *Exposés et Discussions*, par F. GONSETH. Zurich, Leemann frères, 1941; 1 vol. 22,5 cm.

Visibility a bibliography, by M. LEIKIND, J. WEINER, edited by J. R. GIBSON. Washington, 1952; 1 vol. 26,5 cm.

Noordhoff's Wiskundige tafels in 5 *decimalen*, by P. WIJDENES. Groningen, P. Noordhoff, 1953; 1 vol. 25 cm.

Neomycin. Nature, formation, isolation and practical application, by SELMAN A; WACKSMAN. New Jersey, Rutgers University Press, 1953; 1 vol. 23,5 cm.

The literature on streptomycin, 1944-1952, by SELMAN A. WACKSMAN. New Jersey Rutgers University Press, 1952; 1 vol. 23,5 cm.

Contrôle hormonal de la ceinture pelvienne et endocrinologie sexuelle. Le problème de la relaxine, par MAURICE MAROIS. Préface de ROBERT COURRIER. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 25 cm.

Mécanique générale, par JOSEPH PÉRÈS. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 24 cm.

Direction générale des mines et des services géologiques. *Le Portugal hydrominéral*, par LUIZ DE MENEZES CORREA ACCIAINOLI. Vol. I. Lisbonne, 1952; 1 vol. 23,5 cm.

La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique Augustin Laurent, par ROBERT STUMPER. Luxembourg, Imp. de la Cour Victor Buck. 1953; 1 fasc. 24 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (Plantes vasculaires). 152e famille. *Myrtacées* par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Typographie Firmin-Didot et Cie, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Organisation météorologique mondiale. Commission d'aérologie. Groupe de travail de météréologie radioélectrique (Colloque mondial de parasites atmosphériques). *Acte final de la réunion de Zurich* (Suisse), 17-24 mars 1953; 1 vol. polycopié à la Station centrale suisse de météorologie, 1953, 29 cm.

Les groupes sanguins chez l'homme. Étude sérologique et génétique, par JACQUES RUFFIÉ. Préface de A. TZANCK. Paris, Masson, 1953; 1 vol. 24 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JUIN 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **EINAR HILLE**, Professeur à la « Yale University », qui assiste à la séance.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les rapports de l'axe céphalo-caudal de l'embryon de Poule avec le grand axe de l'œuf.* Note de M. **PAUL ANCEL.**

Au cours de recherches de chimiotératogénèse, j'ai noté dans ces cinq dernières années la position par rapport au grand axe de l'œuf de cinq mille embryons de poules de race Leghorn âgés de 24 à 48 h. Ces observations ont été faites en vue d'étudier le déterminisme de la symétrie bilatérale chez les Oiseaux; les résultats obtenus devant servir de base pour une étude expérimentale. Ils seront ultérieurement comparés à ceux publiés par différents auteurs en même temps que les résultats de cette étude entreprise pour rechercher si les facteurs de la symétrie sont les mêmes que chez les Amphibiens (spermatozoïde et rotations d'orientation et de symétrisation).

La situation de la tête de l'embryon par rapport au grand axe de l'œuf a été notée, l'œuf étant examiné le gros bout à gauche de l'observateur. Les résultats ont été portés sur un cadran horaire divisé en deux parties égales par la ligne 9 h-3 h. La ligne 6 h-12 h étant perpendiculaire au grand axe de l'œuf, la 6ᵉ heure est située vers l'observateur et la 12ᵉ éloignée de lui. La division en degrés correspondante à celle en heures a été faite le zéro étant placé à la 12ᵉ heure et chacun des côtés droit et gauche étant divisé en 180°. Le nombre des cas observés pour chacune des heures a été le suivant :

12 h, 2182; 1 h, 1186; 2 h, 270; 3 h, 152; 4 h, 31; 5 h, 39; 6 h, 131; 7 h, 58; 8 h, 36; 9 h, 82; 10 h, 107; 11 h, 726. Ce qui donne en pour-cent : 12 h, 43,6; 1 h, 23,7; 2 h, 5,4 ; 3 h, 3; 4 h, 0,6; 5 h, 0,7; 6 h, 2,6; 7 h, 1,1; 8 h, 0,7; 9 h, 1,6; 10 h, 2,1; 11 h, 14,5.

Conformément aux résultats obtenus par les auteurs depuis von Baër, la position la plus fréquente de la tête se trouve à la 12e heure. Les cas dans lesquels elle est placée dans le demi-cadran renfermant la 6e heure sont dès lors dits inversés. Dans le demi-cadran renfermant la 12e heure on peut décrire un segment préférentiel comprenant les cas situés à 11, 12 et 1 h, soit 45° à droite et à gauche. Il renferme 4 099 cas soit 82 % et groupe les petites déviations (1 h et 11 h); les grandes déviations s'étendent de 45 à 90°. Les déviations diminuent de nombre au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la 12e heure. Dans le demi-cadran renfermant la 6e heure, 295 cas ont été observés sur 5 000 soit 5,9 d'inversions. Dans ce même demi-cadran la 6e heure comprend le plus grand nombre de cas, les déviations diminuant aussi de nombre en s'éloignant de la 6e heure. On peut aussi considérer un secteur préférentiel (5 h, 6 h et 7 h) groupant 228 cas sur 295, soit 77,3 %.

Dans le demi-cadran renfermant la 12e heure les cas où la tête est située à droite (1 h, 2 h et 3 h) sont plus nombreux que du côté gauche (9 h, 10 h et 11 h) (1608 contre 915). Au contraire dans le demi-cadran contenant la 6e heure, ce sont les cas situés à gauche (7 h et 8 h) qui sont plus nombreux que ceux de droite (4 h et 5 h) 94 contre 70. La position moyenne de l'axe céphalocaudal de l'embryon dans un plan horizontal n'apparaît donc pas exactement perpendiculaire au grand axe de l'œuf mais un peu inclinée.

Pour apprécier l'importance du nombre d'embryons examinés sur les résultats, ceux-ci ont été établis pour chaque groupe de 100 cas au fur et à mesure des observations. En ce qui concerne les déviations du demi-cadran renfermant la 12e heure elles ont été trouvées à gauche (9 h, 10 et 11 h) dans 36 % des cas. Les résultats obtenus par centaines d'embryons ont donné comme variations de fréquence 22 à 62 %. Pour les groupes de 500 embryons ces variations ont été de 30 à 52 % et pour 1000 embryons de 32 à 44. Un groupement par 1000 a donc été nécessaire pour obtenir constamment une prédominance à droite. Dans le demi-cadran renfermant la 6e heure la proportion des cas de déviation à droite a été en moyenne de 43 %. Sur les groupes de 500 embryons elle a varié de 28 à 55 et sur les groupes de 1000 de 33 à 54. Dans un des cinq groupes de 1000 la prédominance se trouvait à droite tandis qu'elle était à gauche dans les quatre autres.

La moyenne des cas d'inversion (4, 5, 6, 7 et 8 h; 5,9 %) a varié de 0 à 14 dans les groupes de 100 embryons; de 2,6 à 9,8 dans les groupes de 500 et de 4,2 à 7,5 dans les groupes de 1000.

L'examen du mode d'enroulement des chalazes a tout d'abord été fait sur 136 œufs non fécondés. Dans 125 cas, la chalaze située au gros bout de l'œuf (dite chalaze ovarienne) était enroulée dans le sens du tire-bouchon de Maxwell (sens positif) et la chalaze située au petit bout de l'œuf (dite chalaze cloacale), en sens inverse (sens négatif). L'axe des chalazes coïn-

cidait avec le grand axe de l'œuf. L'examen des chalazes a été fait ensuite sur 107 œufs renfermant des embryons qui présentaient des déviations de la tête ou des inversions. La tête se trouvait à 3 h ou 9 h dans 36 cas; à 4 h ou 8 h dans 19; à 5 h ou 7 h dans 18 et à 6 h dans 34. Soit un total de 36 cas de grandes déviations et 71 d'inversions. Les résultats sont à diviser en trois groupes. Dans le premier (31 cas) les chalazes sont enroulées normalement (ovarienne sens positif, cloacale sens négatif) avec la tête à 3 ou 9 h dans 26 cas et à 4 ou 8 h dans 5 cas. Dans le second groupe (27 cas) l'enroulement des chalazes est inversé (ovarienne sens négatif, cloacale sens positif) la tête se trouve dans un cas (80° à droite) à la 3ᵉ heure. Elle est dans 4 cas à 4 ou 8 h dans 7 cas à 5 ou 7 h et dans 15 cas à la 6ᵉ heure. Dans le troisième groupe, les chalazes sont anormales, l'une des deux, ovarienne ou cloacale ou toutes les deux manquent complètement ou sont remplacées par un petit bouton ou ne sont pas enroulées, ou enfin le sont toutes deux dans le même sens. Dans ce groupe se trouvent 9 cas avec la tête à 3 ou 9 h; 10 cas à 4 et 8 h; 11 à 5 ou 7 et 19 à la 6ᵉ heure, soit 49 cas sur 107 (45 %).

Aucun cas d'inversion dans le secteur préférentiel n'a donc été observé lorsque les chalazes étaient enroulées normalement mais on voit que dans ce cas les grandes déviations peuvent dépasser 90° et que dans les cas d'inversion dans le mode d'enroulement des chalazes, la tête de l'embryon peut aussi se trouver quoique très exceptionnellement dans le demi-cadran renfermant la 12ᵉ heure.

M. **Roger Heim** fait hommage à l'Académie d'un Mémoire de feu **René Maire** intitulé : *Flore de l'Afrique du Nord*, publié par Marcel Guinochet et Louis Faurel, avec une *Préface* de **Louis Emberger**. Volume II. *Monocotyledonæ : Glumifloræ* (*Gramineæ : sf. Pooideæ p. p.*), avec la collaboration de feu Marc Weiller.

M. **Frederick Stratton** adresse à l'Académie un Ouvrage intitulé : *The Sixth general Assembly of the International Council of Scientific Unions held at Amsterdam, October 1st to 3rd 1952. Reports of Proceedings.*

M. **Edwin Hubble** adresse en hommage à l'Académie une série de tirages à part de ses travaux d'Astronomie et les Ouvrages suivants : *The Realm of the Nebulæ. — The Observational Approach to Cosmology.*

Les Ouvrages suivants sont présentés :

par M. **Roger Heim** : *Flore analytique des Champignons supérieurs*, par Robert Kühner et Henri Romagnesi;

par M. LÉON BINET : *Inspection des viandes et des aliments d'origine carnée*, par MAURICE PIETTRE. Tome I. *Industrie de la viande*. Tome II. *Techniques de l'Inspection*.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section des Académiciens libres, en remplacement de M. *Justin Jolly*, décédé.

Le nombre des votants étant 71, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour	2e tour
M. Paul Bloch-Dassault	32	37
M. Albert Châtelet	14	21
Mme Irène Joliot-Curie	9	8
M. Jean-Jacques Trillat	9	5
M. Georges Deflandre	4	
M. Pierre Girard	2	
M. Raymond Delaby	1	

M. PAUL BLOCH-DASSAULT, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. JEAN-LUCIEN ANDRIEUX prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par le décès de M. *Jules Haag*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The sesquicentennial of the United States Military Academy. An account of the observance January-June* 1952 (West Point).

2° JEAN LANEUVILLE. *Désagrégeabilité des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types. — Porosité et pouvoir d'adsorption des minerais de fer du Nouveau-Québec relativement à des minerais-types. — Points de frittage et de fusion des minerais de fer du Nouveau-Québec.*

3° JEAN-PAUL GIRAULT. *Kornerupine from Lac Sainte-Marie, Québec, Canada.* — *Le fer dans Québec. Naissance d'une industrie.*

4° Ministère de l'Agriculture. Service d'études et de documentation. *Enquête sur la presse agricole*, 1952-1953.

5° TRISTÃO JOSÉ MELLO SAMPAYO. *Um caso de variação estrutural em Oryza sativa L.*

6° *Internationaler Kurs für Geodätische Streckenmessung München*, 14-30 *September* 1953.

7° Tulane University (New Orleans). *Tulane Studies in Zoology*. Vol. I, n° 1.

8° Rikkyô Daigaku (Tokyo). *Commentarii mathematici Universitatis Sancti Pauli*. Tom. I, Fasc. I et II).

ALGÈBRE. — *Pseudo-algèbres de Lie*. II. Note de M. **JEAN-CLAUDE HERZ**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Détermination des pseudo-algèbres de Lie de dimension > 1 sur un corps non commutatif. Représentation canonique des pseudo-algèbres de Lie de dimension > 1 sur un corps commutatif.

4. *Pseudo-algèbres de Lie sur un corps gauche.* — De l'axiome I et de la relation (1) (§ 2, *c*) [1], on tire

$$(2)\qquad (\mu\lambda - \lambda\mu)\{u, v\} + [(\lambda u)\mu - \lambda(u\mu)]v + [(\mu v)\lambda - \mu(v\lambda)]u = 0.$$

K étant supposé non commutatif, nous voyons que $\{u, v\}$ appartient au sous-espace engendré par u et v. Donc *les sous-pseudo-algèbres de Lie de E ne sont autres que ses sous-espaces.*

Plaçons-nous désormais dans le cas où E est de dimension > 1. Si $u = 0$, on a, d'après la relation du paragraphe 1 *e*, $u\lambda = 0$, d'où

$$(\lambda u)\mu - \lambda(u\mu) = 0.$$

Si $u \neq 0$, il existe un vecteur v linéairement indépendant de u, et la formule (2) donne les composantes du vecteur $(\lambda\mu - \mu\lambda)\{u, v\}$ relativement à la base u, v. Lorsque u et v sont fixés, et par conséquent aussi $\{u, v\}$, ces composantes varient proportionnellement à $\lambda\mu - \mu\lambda$. En particulier, on a

$$(\lambda u)\mu - \lambda(u\mu) = (\lambda\mu - \mu\lambda)\varphi(u),$$

$\varphi(u) \in K$ ne dépendant que de u. Cette relation s'étend au cas $u = 0$, auquel correspond $\varphi(u) = 0$. La formule (2) s'écrit

$$(3)\qquad \{u, v\} = \varphi(u)v - \varphi(v)u.$$

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1935.

Étudions les propriétés de l'application φ de E dans K. Nous pouvons fixer λ et μ, que nous choisirons non permutables.

$$\varphi(u+v) = (\lambda\mu - \mu\lambda)^{-1}[(\lambda u + \lambda v)\mu - \lambda(u\mu + v\mu)],$$

ou

(4) $$\varphi(u+v) = \varphi(u) + \varphi(v),$$

$$\begin{aligned}\varphi(\alpha u) &= (\lambda\mu - \mu\lambda)^{-1}[(\lambda\alpha u)\mu - \lambda([\alpha u]\mu)] \\ &= (\lambda\mu - \mu\lambda)^{-1}[(\lambda\alpha u)\mu - \lambda\alpha(u\mu) - \lambda([\alpha u]\mu - \alpha[u\mu])] \\ &= (\lambda\mu - \mu\lambda)^{-1}[(\lambda\alpha\mu - \mu\lambda\alpha)\varphi(u) - \lambda(\alpha\mu - \mu\alpha)\varphi(u)],\end{aligned}$$

ou

(5) $$\varphi(\alpha u) = \alpha\varphi(u).$$

Les relations (4) et (5) expriment que l'*application* φ *est linéaire*. Cherchons maintenant une expression de $u\lambda$:

$$\begin{aligned}\{u, \lambda v\} &= \varphi(u)\lambda v - \varphi(\lambda v)u = \varphi(u)\lambda v - \lambda\varphi(v)u \\ &= \lambda\{u, v\} + (u\lambda)v = \lambda\varphi(u)v - \lambda\varphi(v)u + (u\lambda)v,\end{aligned}$$

d'où

(6) $$u\lambda = \varphi(u)\lambda - \lambda\varphi(u).$$

On a, en vertu de (3),

(7) $$\varphi(\{u, v\}) = \varphi(u)\varphi(v) - \varphi(v)\varphi(u).$$

Par conséquent l'application φ est un *homomorphisme de pseudo-algèbres de* E *dans* K^* (§ 3, *e*).

Réciproquement, soit K un corps quelconque, E un espace vectoriel sur K, de dimension quelconque, φ une application linéaire de E dans K. L'opération

(3) $$\{u, v\} = \varphi(u)v - \varphi(v)u$$

vérifie les axiomes I à IV.

Nous avons donc déterminé *toutes les pseudo-algèbres de Lie de dimension* > 1 *sur un corps gauche* K. En vertu de (6), ce sont des algèbres de Lie sur le centre de K.

Remarque. — L'axiome IV est, dans ce cas, automatiquement vérifié dès que le sont les axiomes I à III.

5. *Pseudo-algèbres de Lie sur un corps commutatif*. — La relation (2) donne, dans le cas commutatif,

(8) $$[(\lambda u)\mu - \lambda(u\mu)]v + [(\mu v)\lambda - \mu(v\lambda)]u = 0,$$

d'où, lorsque E est de dimension > 1,

(9) $$(\lambda u)\mu = \lambda(u\mu).$$

Noyau d'une pseudo-algèbre de Lie. — Nous appellerons *noyau* de E l'ensemble N des $u \in E$ tels que $u\lambda = 0$ pour tout $\lambda \in K$; c'est, d'après la propriété *e* du paragraphe 2, un sous-module de E, et ce sous-module est

(propriété d) permis dans E pour l'opération $\{\ ,\ \}$. Lorsqu'on a, de plus, la relation (9), N est un sous-espace vectoriel de E, donc une sous-pseudo-algèbre de Lie invariante (§ 1) de E. C'est de plus une algèbre de Lie sur K.

La relation d'équivalence $u'-u\in N$ est régulière pour l'opération $\{\ ,\ \}$. En effet, si $u'-u\in N$ et $v'-v\in N$, il en résulte que

$$\{u', v'\}-\{u, v\}=\{u'-u, v'\}+\{u, v'-v\}\in N.$$

L'espace-quotient $\bar{E}=E/N$ a par suite une structure de pseudo-algèbre de Lie. Si $\bar{u}\in\bar{E}$, $\bar{u}\lambda=0$ pour tout $\lambda\in K$ entraîne $\bar{u}=0$. $\bar{E}$ est donc isomorphe à à une sous-pseudo-algèbre de Lie de la pseudo-algèbre de Lie des dérivations de K(§ 3, b).

Si V est une sous-pseudo-algèbre de Lie invariante de E, et si $u\in E$, $v\in V$ et $\lambda\in K$, on a $\{u, v\}\in V$ et $\{\lambda u, v\}\in V$, d'où $(v\lambda)u\in V$; u étant quelconque, si $V\neq E$, on a nécessairement $v\lambda=0$, d'où $V\subseteq N$.

Enfin, toute algèbre de Lie sur K contenue dans E est évidemment contenue dans N(§ 3, a). En résumé,

Théorème. — *Si* E *est une pseudo-algèbre de Lie de dimension* >1 *sur un corps commutatif* K, *toute sous-pseudo-algèbre de Lie invariante de* E *distincte de* E *est une algèbre de Lie sur* K *contenue dans* E, *et réciproquement. La réunion de ces algèbres de Lie est une algèbre de Lie* N *appelée noyau de* E, *et* E/N *est isomorphe à une sous-pseudo-algèbre de Lie de la pseudo-algèbre de Lie des dérivations de* K.

L'homomorphisme $E \xrightarrow{\theta} \bar{E}$ sera appelé *représentation canonique* de E.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les séries divergentes.*
Note de M. **Marc Zamansky**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Exposé d'un principe général d'étude des procédés de sommation des séries divergentes. Nouveaux exemples : les moyennes de Nörlund N et les moyennes N*.

Un problème important de la théorie des séries divergentes est celui de l'inclusion relative ou de l'équivalence de deux procédés de sommation d'une série. Il semble qu'on peut user d'un principe général pour étudier ce problème, surtout s'il s'agit de procédés définis par des demi-matrices.

Soient $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ deux classes de procédés de sommation, réguliers, c'est-à-dire satisfaisant au théorème de Tœplitz. A une série U on applique le procédé $a\in\mathcal{A}$. Aux sommes partielles ainsi obtenues (définies soit avec un paramètre entier n, soit avec un paramètre continu x) on applique un procédé $b\in\mathcal{B}$. Désignons par $A=b\circ a$ le procédé, appliqué à U, que définit l'opération précédente.

1° Si on peut choisir b de façon que A appartienne à $\mathcal{A}$, la convergence de a entraîne celle de tout procédé de $\mathcal{A}$ qui peut être mis sous la forme $b\circ a$.

2° On cherche à associer aux classes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ une fonctionnelle $\mathcal{T}$ qui jouit relativement à l'opérateur $b \circ a$ d'une propriété algébrique simple [par exemple $\mathcal{T}(b \circ a) = \mathcal{T}(b)\mathcal{T}(a)$]. Si une telle fonctionnelle $\mathcal{T}$ existe et s'il lui est attaché un théorème d'unicité, on peut définir une sous-classe de $\mathcal{A}$ soit $\mathcal{A}_a$ telle que la convergence de a entraîne celle de tout procédé de $\mathcal{A}_a$.

3° On améliore ces critères d'ordination de $\mathcal{A}$ par les recherches des « séries exceptionnelles » (¹).

L'étude des moyennes de Haussdorff (²) utilise cette méthode (1° et 2°) : si $\mathcal{H}$ est la classe des procédés de Haussdorff définie par les fonctions de moments $g(t)$, nulles pour $t < 0$ et $t > 1$, $\mathcal{A} \equiv \mathcal{B} \equiv \mathcal{H}$ et $\mathcal{T}$ est la transformée de Mellin $\mathcal{M}$ de g ou l'intégrale de Laplace bilatérale $\mathcal{L}_{\text{II}}$ ($\mathcal{L}_{\text{I}}$ désignant l'intégrale de Laplace unilatérale).

Les théorèmes taubériens de Wiener (³) peuvent être obtenus par cette méthode ($\mathcal{T}$ est la transformée de Fourier). Pour la classe $\mathcal{C}_p$, ces théorèmes sont un cas particulier des théorèmes obtenus précédemment (⁴) : $\mathcal{B}$ est la classe des procédés définis par une fonction sommatoire, $\mathcal{C}_p \subset \mathcal{B}$ et $\mathcal{T} \equiv \mathcal{M}$.

Voici d'autres classes de procédés usuels qui peuvent être étudiés par cette méthode. (Les hypothèses choisies correspondent à des résultats connus, mais peuvent être améliorées).

I. *Les moyennes* N*. — Soient $\varphi(x)$, $\varphi'(x)$ continues, positives, $\varphi(x) = 0$ pour $x < 0$, $\varphi(+\infty) = +\infty$ et soit $N^*(\varphi)$ le procédé défini par

$$N_t^*(\varphi) = \sum_{k \leq t} \left[1 - \frac{\varphi(k)}{\varphi(t)}\right] u_k,$$

On a

$$\varphi N^*(\varphi) + \psi N^*(\psi) = (\varphi + \psi) N^*(\varphi + \psi).$$

Soit $g(x) > 0$ (ou < 0), $G = \int_0^x g\,dt$, $F = \int_0^x \varphi' G\,dt$. Si l'on considère l'expression

$$\frac{\int_0^x g(t)\varphi(t) N_t^*\,dt}{\int_0^x g(t)\varphi(t)\,dt},$$

l'hypothèse $N_x^*(\varphi) = o(1)$ entraîne

$$\frac{F}{F - \varphi G} N_x^*(F) + \frac{\varphi G}{\varphi G - F} N^*(\varphi) = o(1).$$

(¹) M. Zamansky, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1094.
(²) Rogosinski, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 38, 1942, p. 166.
(³) Hardy, *Divergent Séries*, Oxford, 1949.
(⁴) H. Delange et M. Zamansky, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1025.

On en déduit que les hypothèses : F'/φ' monotone, $F'\varphi/F\varphi' = O(1)$ assurent que la convergence de $N^*(\varphi)$ entraîne celle de $N^*(F)$. C'est le théorème de Cesaro-Hardy ([5]).

Les moyennes typiques de Riesz sont justiciables de cette méthode.

II. *Les moyennes* N (Nörlund) ([6]). — On suppose que les intégrales qui interviennent ici sont absolument convergentes. Soit $N(\varphi)$ le procédé défini par

$$N_t(\varphi) = \sum_{k \leq t} \frac{\varphi(t-k)}{\varphi(t)} u_k,$$

φ est positive, nulle pour $t < 0$;

$$\frac{\int_0^\infty g(x-t)\,\varphi(t) N_t\,dt}{\int_0^\infty g(x-t)\,\varphi(t)\,dt}$$

définit un procédé $N(\Phi)$ où

$$\Phi = \int_{-\infty}^{x} g(t)\,\varphi(x-t)\,dt = \int_0^{+\infty} g(x-t)\,\varphi(t)\,dt$$

$$\left(= \int_0^x g(x-t)\,\varphi(t)\,dt \text{ si } g \text{ appartient à la même classe que } \varphi \right).$$

On a

$$\mathcal{L}_{\rm I}(\Phi) = \mathcal{L}_{\rm II}(g)\,\mathcal{L}_{\rm I}(\varphi).$$

Donc si $\mathcal{L}_{\rm I}(\Phi)/\mathcal{L}_{\rm I}(\varphi)$ peut être représentée par une intégrale de Laplace bilatérale absolument convergente dans $\mathcal{R}z \geqq 0$, la convergence de φ entraîne celle de $N(\Phi)$.

On peut alors faire de ces procédés N une étude analogue à celle faite précédemment (en particulier pour la classe $\mathcal{C}_p$), sujet sur lequel nous reviendrons.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une difficulté dans la méthode de Riemann.* Note (*) de **G. S. S. Ludford**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'objet de cette Note est d'éclaircir une difficulté concernant le problème de Cauchy pour l'équation aux dérivées partielles linéaire hyperbolique

(1) $$L(u) \equiv u_{xy} + a u_x + b u_y + cu = 0.$$

Considérons les données de Cauchy sur un arc suffisamment régulier, C, qui

([5]) Hardy, *Quarterly Journal of Mathematics*, 38, 1907, p. 269.

([6]) M. Riesz, *Proceedings of the London Mathematical Society*, (2), 22, 1923, p. 412; Szegö, *Mathematische Zeitschrift*, 25, 1926, p. 172.

(*) Séance du 8 juin 1953.

est coupé par une caractéristique quelconque (c'est-à-dire une parallèle à l'axe des x ou à l'axe des y) en un seul point. Supposons que ces données soient continues sur l'arc C, et, en plus, que les fonctions a, b, a_x, b_y, c soient continues dans le rectangle caractéristique R qui circonscrit l'arc C. Alors, on sait qu'il existe une seule solution régulière de (1) dans R, satisfaisant aux données de Cauchy sur C. Elle est donnée par la formule de Riemann

$$(2) \qquad u(\mathrm{P}) = \frac{1}{2}[(uv)_{\mathrm{P}_1} + (uv)_{\mathrm{P}_2}] + \int_{\mathrm{P}_1}^{\mathrm{P}_2} [\mathrm{X}\,dx - \mathrm{Y}\,dy],$$

où P_1 et P_2 sont les points de C ayant respectivement la même abscisse et la même ordonnée que P, l'intégration se faisant le long de l'arc C. Nous avons désigné par X et Y les quantités $\mathrm{X} = (1/2)(vu_x - uv_x) + buv$, et $\mathrm{Y} = (1/2)(vu_y - uv_y) + auv$, où v est la fonction de Riemann.

Cependant, si l'arc C est tangent à une caractéristique en un point quelconque, excepté un point d'inflexion, l'un ou l'autre des points P_1, P_2 n'est pas déterminé de manière unique pour certaines positions de P à l'intérieur de R. De là, on démontre qu'il n'y a aucune solution régulière satisfaisant aux données de Cauchy (1).

Pourtant, des problèmes de ce type se présentent en mathématiques appliquées (2) lorsque le plan des x et y n'est pas le plan physique mais, par exemple, le plan de l'hodographe. Ces problèmes sont résolus comme suit.

Pour être précis, supposons que C est tangent à une caractéristique en un seul point, par exemple à $y = y_0$ en (x_0, y_0). Dans ce cas C se décompose en deux parties, C_1 et C_2, avec les extrémités (x_1, y_1), (x_0, y_0) et (x_0, y_0), (x_2, y_2) respectivement. C_1 et C_2 sont du type considéré ci-dessus. Soient R_1 et R_2 les rectangles caractéristiques aux côtés $x = x_1,\ x_2 : y = y_1,\ y_0$ et $x = x_1,\ x_2 : y = y_0,\ y_1$, respectivement. Nous pouvons former une surface R à deux feuillets R_1 et R_2 en joignant ces deux rectangles le long du côté commun $y = y_0$. L'arc C_1 est censé se trouver sur le feuillet R_1 et C_2 sur R_2. Une solution $u(x, y)$ de (1), à deux branches $u_1(x, y)$ et $u_2(x, y)$ définies dans R_1 et R_2 respectivement, sera nommée *régulière* sur la surface R, si les conditions suivantes sont satisfaites :

1° u_1, u_{1x} et u_{1y} sont continues à l'intérieur de R_1 ;

2° u_2, u_{2x} et u_{2y} sont continues à l'intérieur de R_2 ;

3° Pour $y \to y_0$ les trois premières fonctions tendent vers les mêmes limites que les trois dernières.

Dans ce cas il existe une seule solution régulière de (1) sur la surface R, dont les branches univalentes u_1 et u_2 satisfont respectivement aux données de Cauchy

(1) *Cf.* E. PICARD, *Bull. Sci. Math.*, 2e série, **23**, 1899, p. 150-153.

(2) *Cf.* S. KRISTIANOVICH, *Mat. Sbornik*, **1**, 1936, p. 511-534 et G. S. S. LUDFORD, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **48**, 1952, p. 499-510.

sur les parties C_1 et C_2 de C. En outre cette solution est donnée par (2), où le point P_2 se trouve maintenant, par définition, sur le même feuillet que P.

La méthode employée par l'auteur pour démontrer ce théorème est une extension simple de la méthode classique de Riemann, et le théorème peut être généralisé facilement. Les résultats, mentionnés plus haut, peuvent être étendus au cas où la tangente à l'arc C change discontinûment, et les données de Cauchy ont des discontinuités, même, si ces fonctions ne sont pas bornées.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur des flammes cellulaires stabilisées.* Note de MM. HENRI GUÉNOCHE et MARCEL JOUY, présentée par M. Paul Pascal.

L'observation d'un front de flamme en propagation montre que les déformations qu'il subit sont liées aux phénomènes vibratoires que provoque généralement la présence d'une combustion dans une enceinte. Dans un tube, lorsque le mouvement entre dans sa phase vibratoire, le profil du front s'aplatit et la flamme se redresse. L'influence des vibrations sur le front de flamme peut être de deux sortes. Tant que leur amplitude a ne dépasse pas une certaine valeur a_0 le front de combustion vibre tout en conservant une surface unie. Lorsque a est supérieur à a_0 le front de flamme devient composé d'un nombre plus ou moins important de petites ondes de combustion très mobiles. Les conditions d'amplitude ne sont pas indépendantes des conditions spatiales : la position de la flamme intervient.

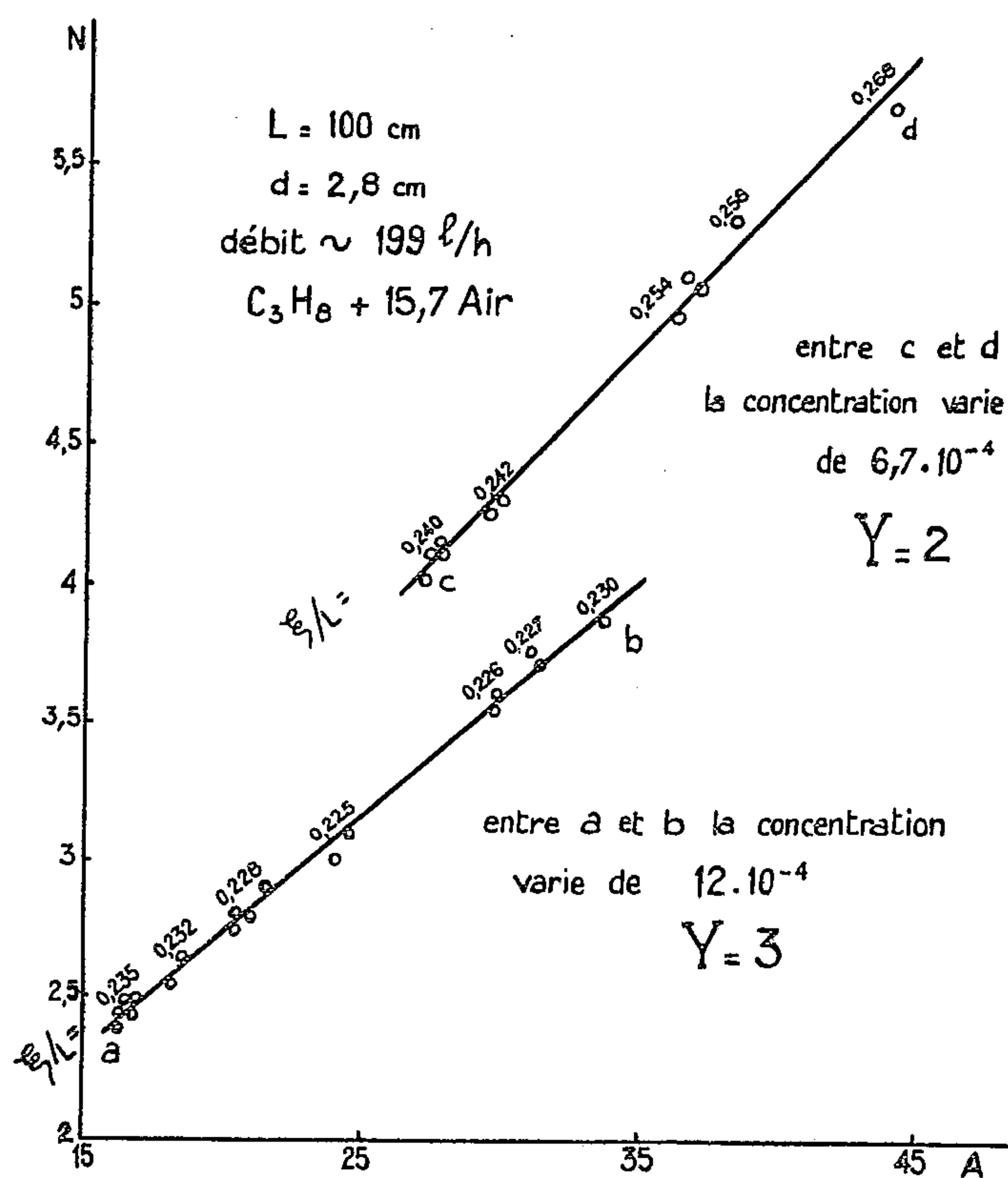
La déformation de la surface de l'onde pour les faibles amplitudes permet de stabiliser une flamme dans un courant gazeux envoyé à faible vitesse dans un tuyau cylindrique sans utiliser d'artifices pour accrocher la flamme. La stabilisation d'une telle flamme n'est possible que dans une certaine région du tube. Pour un tube de dimensions données, dans lequel s'écoule un débit fixé de gaz frais, elle dépend principalement du mélange utilisé et de sa décomposition. Pour de faibles débits et avec le mélange C_3H_8 — Air, certains mélanges riches — dont la composition correspond à celle donnant des flammes cellulaires en tube vertical, soit 6 % de C_3H_8 environ — conviennent bien. Il est aussi possible d'obtenir une flamme stabilisée avec des mélanges pauvres mais à condition de provoquer artificiellement les vibrations.

Avec un tel mélange gazeux on obtient, lorsque le tube est placé horizontalement, une flamme du type de celle représentée sur la figure 1 (tube de longueur $L = 1$ m et de diamètre $d = 3$ cm). La flamme vibre longitudinalement avec la fréquence de résonance F du tube qui dépend surtout de L. Lorsque le tube est vertical et alimenté de bas en haut, l'aspect de la flamme est totalement différent (*fig.* 2). Celle-ci vibre toujours avec la fréquence F, mais la vibration réagit sur le front de flamme cellulaire qui :

1° prend un nombre déterminé, Y, de cellules, fonction de d, du refroidissement du tuyau, assuré par un certain débit d'eau passant dans une jaquette

disposée autour du tube de combustion, et peut être du débit M des gaz frais. Ces cellules sont identiques entre elles, de sorte que la flamme présente toujours un élément de symétrie.

2° tourne autour de l'axe vertical du tube avec une fréquence de rotation N qui est proportionnelle à l'amplitude des vibrations, varie avec Y et ne dépend pas de F. La rotation de la flamme est une conséquence de la vibration longitudinale, de l'existence de cellules sur le front de flamme et de la symétrie circulaire du tuyau.



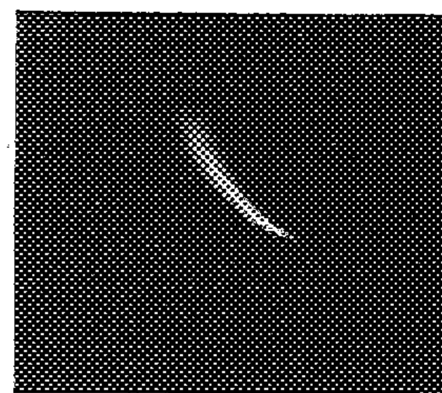
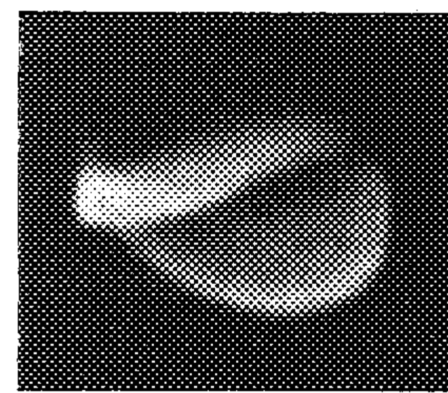


Fig. 1.



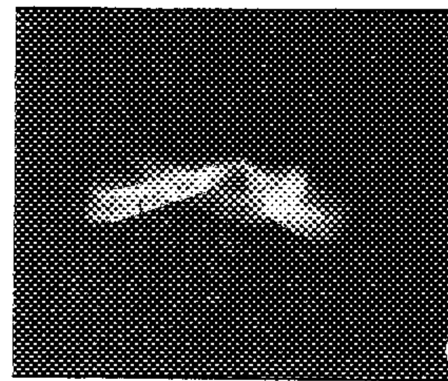


Fig. 2.

Les variables qui interviennent dans la stabilisation sont la composition du mélange, le débit M (déterminés par la mesure de deux débits) L, *d*. Les expériences effectuées montrent que la plus importante est la composition. Elle agit notamment sur la surface de la flamme (la surface des cellules est d'autant plus grande que le mélange est plus riche) et sur les amplitudes α des vibrations de la flamme et A des vibrations de pression qui sont d'autant plus grandes que le mélange est moins riche. L'amplitude α n'est pas constante sur toute la surface. Elle est nulle ou presque pour la surface de raccordement des cellules, c'est-à-dire là où la surface de la flamme, vue des gaz frais, est

concave. La flamme vibre dans ses parties convexes et α est maximum là où la courbure est maximum (ce qui est vrai aussi pour les flammes en tube horizontal).

Nous avons étudié la variation de la position ξ de la flamme, (comptée depuis l'extrémité aval du tuyau) la variation de l'amplitude A, la variation de N. Nous avons constaté un certain nombre de faits comme : *a*. l'influence du refroidissement qui réduit Y, agit sur ξ et sur la concentration de stabilisation ; *b*. l'influence de vibrations artificielles superposées à celles que provoque la flamme : lorsqu'elles ont la même fréquence F, si leur intensité est faible, elles éteignent la flamme, si leur intensité dépasse un certain seuil, elles donnent à la flamme l'allure constatée lorsque $a > a_0$ et le front de combustion se propage brutalement vers l'extrémité amont du tuyau. Mais, notre ignorance des processus d'interaction entre la flamme et les mouvements de gaz nous empèche d'interpréter les phénomènes observés.

RELATIVITÉ. — *Sur la rotation spatiale associée à un cycle de Lorentz.* Note de M. **Victor Lalan**, présentée par M. René Garnier.

Quand on compose plusieurs transformations spéciales de Lorentz de façon à ramener le système de référence dans l'état cinématique qu'il avait initialement, les axes spatiaux du système ne reprennent pas, en général, leur orientation primitive. L'auteur montre que la rotation spatiale qui se manifeste peut être évaluée au moyen d'un transport par parallélisme au sens de Levi-Civita.

Nous appelons *cycle de Lorentz* le produit de plusieurs transformations spéciales de Lorentz telles que le système final soit au repos par rapport au système initial. Un cycle proprement dit suppose au minimum trois transformations : de S à S′ (vitesse $\vec{v}$), de S′ à S″ (vitesse $\vec{v'}$, différente de $\vec{v}$ en direction), enfin de S″ à S_1 (vitesse $-\vec{v''}$, $\vec{v''}$ désignant la résultante de $\vec{v}$ et $\vec{v'}$). S_1 est immobile par rapport à S.

Il est remarquable que le système S_1 ainsi déterminé n'a pas ses axes orientés comme ceux de S. Cela résulte du fait bien connu [1] que les transformations spéciales de Lorentz ne forment pas un groupe : on ne peut passer de S à S″, ni par conséquent de S″ à S, par une simple transformation de Lorentz; il est nécessaire d'effectuer, en plus, une rotation spatiale. Cette rotation s'explique, si l'on observe que, dans le passage de S à S′, les axes de S′ *ne sont pas parallèles* à ceux de S. Il ne faut pas confondre, en effet, les axes de S′ avec les trois droites qui, coïncidant avec les axes de S au temps $t = 0$, sont animées par rapport à S d'une translation rectiligne et uniforme de vitesse $\vec{v}$; ces trois

(1) *Voir* notre Mémoire du *Bull. de la Soc. Math.*, 65, 1937, p. 94 et suiv.

droites restent bien parallèles aux axes de S, mais ce ne sont pas les axes de S′, car elles vérifient $t = \text{const.}$, et non $t' = \text{const.}$ Le parallélisme des axes n'étant pas conservé dans le passage d'un système au suivant, on conçoit qu'un cycle de Lorentz fasse apparaître une rotation spatiale. Je me propose de montrer que cette rotation est de même nature que celle qui naît, en géométrie, du transport par parallélisme d'un vecteur le long d'un chemin fermé tracé sur une variété riemannienne.

Le cycle le plus simple, à trois transformations, n'intéresse que deux des dimensions de l'espace. En prenant Oz « orthogonal » ([2]) aux trois axes temporels Ot, Ot', Ot'', cet axe Oz ne variera pas au cours des transformations du cycle; nous n'aurons donc à étudier que le comportement des axes Ox et Oy dans l'espace-temps à trois dimensions (x, y, t).

Soit, dans cet espace-temps, la variété V à deux dimensions

$$x^2 + y^2 - c^2 t^2 = -1,$$

dont tous les points sont « équidistants » de O, et dont toutes les « normales » passent par O (sphère einsteinienne unité). Appelons ω, ω', ω'' les points où elle est percée par les axes Ot, Ot', Ot''. Par ω, nous menons les axes ωX, ωY respectivement parallèles à Ox et Oy; ces axes, « orthogonaux » à $O\omega$, sont dans le plan tangent à V en ω.

La transformation de Lorentz qui fait passer de S à S′ est une « rotation » autour de la droite menée par O « orthogonalement » au plan tOt'. Au cours de cette « rotation », qui amène ω en ω' en suivant une géodésique de V, la figure $(Oxy, \omega XY)$ ne se « déforme pas » : les axes ωXY, toujours situés dans le plan tangent à V, restent parallèles à Oxy, si bien qu'en étudiant les variations de leur orientation, nous étudierons du même coup celles de Oxy. Or il est facile de prouver que la variation élémentaire subie par le vecteur unité de ωX, à partir de l'une quelconque de ses positions, est « orthogonale » au plan tangent à V.

En effet, cette variation s'obtient en imprimant au dit vecteur une « rotation » élémentaire autour d'un axe mené par l'origine du vecteur « orthogonalement » au plan tOt' : elle est donc « orthogonale » au plan déterminé par cet axe et par le vecteur, c'est-à-dire au plan tangent à V. Il suit de là que ωX (et aussi bien ωY) subit un transport par parallélisme, sur V, le long de l'arc de géodésique $\omega\omega'$. Par la composition des trois transformations constituant le cycle, les axes ωXY deviennent sucessivement $\omega' X' Y'$, $\omega'' X'' Y''$, $\omega X_1 Y_1$. Ces derniers, de même origine que ωXY, sont orientés différemment, conformément aux propriétés du transport par parallélisme superficiel. On sait que l'angle de ωX_1 avec ωX est égal à l'*excès sphérique* $\omega + \omega' + \omega'' - \pi$ du triangle géodé-

---

([2]) Les guillemets dénotent le sens einsteinien : deux directions « orthogonales » sont deux directions conjuguées par rapport au cône-lumière.

sique $\omega\omega'\omega''$. Pour la sphère einsteinienne, cet excès est *négatif*; au signe près, c'est l'aire du triangle géodésique. Ainsi se trouve ramenée à l'estimation d'une grandeur géométrique simple la mesure de la rotation associée au cycle de Lorentz. Le produit d'une transformation de Lorentz par son inverse est un cycle dégénéré, qui n'entraîne aucune rotation spatiale; l'aire correspondante est d'ailleurs nulle.

Observations sur la Communication précédente,
par M. **René Garnier**.

Dans l'espace hyperbolique d'absolu $\Omega(x^2+y^2+z^2-u^2=0)$, une transformation spéciale de Lorentz, L, est représentée par une rotation hyperbolique autour d'un axe situé dans le plan $u=0$, plan qu'elle transforme en un plan inaccessible $u'=0$. L'axe de la rotation hyperbolique, correspondant à la seconde transformation de Lorentz, L', introduite par M. Lalan, est situé dans le plan $u'=0$ qu'elle change en le plan inaccessible $u''=0$; enfin la dernière transformation de Lorentz, L'', change $u''=0$ en $u=0$. On peut supposer que le tétraèdre de coordonnées a l'un de ses sommets $x=0, y=0, u=0$ au point d'intersection des plans $u=0$, $u'=0$, $u''=0$. Les traces de ces plans sur le plan $z=0$ définissent un triangle T, et l'amplitude de la rotation elliptique qui ramène les transformés par L''L'L des axes $x=0$, $y=0$, $z=0$ du plan $u=0$ à leur position primitive est égale à $l'+l''-l$, (l, l', l'' désignant les mesures des côtés, convenablement orientés, de T). Mais cette expression n'est autre que le « déficit » angulaire du triangle formé par les pôles des plans $u=0$, $u'=0$, $u''=0$ par rapport à Ω.

La Note de M. Lalan donne une interprétation concrète de ce déficit au moyen d'un transport par parallélisme dans l'espace d'Einstein.

Le mode de calcul que nous venons d'indiquer s'applique à des « cycles » plus généraux de transformations spéciales de Lorentz.

RELATIVITÉ. — *Thermodynamique d'un fluide relativiste.*
Note de M. **Pham Man Quan**, présentée par M. Joseph Pérès.

Tenseur d'impulsion-énergie d'un fluide relativiste thermodynamique. Équation de conduction et équations générales du mouvement.

Dans la variété espace-temps V_4 de la relativité générale, de métrique

$$ds^2 = g_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha,\ \beta,\ \text{tout indice grec} = 1,\ 2,\ 3).$$

considérons un domaine occupé par un milieu fluide; $\vec{u}$ désignera le vecteur-vitesse unitaire du fluide. Ses trajectoires, orientées dans le temps, sont les

lignes de courant. On appellera *repère propre* en un point du domaine occupé par le fluide, un repère orthonormé dont le premier vecteur $\vec{V}^{(0)}$ coïncide avec $\vec{u}$ et dont les trois autres vecteurs $\vec{V}^{(i)}$, orientés dans l'espace, sont normés par $\vec{V}^{(i)2} = -1$.

Le fluide envisagé est dit thermodynamique lorsque les phénomènes calorifiques ne sont pas négligés. Un tel fluide fait intervenir non seulement les données habituelles d'un fluide relativiste [1], vecteur-vitesse-unitaire $\vec{u}$, densité propre ρ, tenseur des pressions $\pi_{\alpha\beta}$, mais encore un champ scalaire θ dit champ des températures propres.

1. Dans le repère propre, le tenseur d'impulsion-énergie $T_{\alpha\beta}$ admet pour composantes

$$T_{00} = \rho, \qquad T_{0i} = T_{i0} = -q_i, \qquad T_{ij} = -\pi_{ij} \qquad (i, j, \text{ tout indice latin} = 1, 2, 3).$$

Le vecteur $(q_0 = 0, q_i)$ est le *vecteur courant de chaleur*. Il est donné à partir de θ par

$$q_0 = 0, \qquad q_i = -k\partial_i\theta,$$

k désignant un coefficient thermodynamique.

On en déduit qu'en coordonnées arbitraires, le tenseur d'impulsion-énergie est donné par

$$T_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta - \pi_{\alpha\beta} - (u_\alpha q_\beta + u_\beta q_\alpha) \tag{1}$$

où

$$q_\alpha = -k\partial_\rho\theta\,(g^\rho_\alpha - u^\rho u_\alpha) \tag{2}$$

et l'on notera que

$$u^\alpha q_\alpha = 0, \qquad u^\alpha \pi_{\alpha\beta} = 0.$$

On appellera lignes de chaleur les trajectoires du vecteur courant de chaleur q^α. Ces lignes, orientées dans l'espace sont orthogonales aux lignes de courant. Elles interviennent pour la description de certains phénomènes thermodynamiques.

Une étude détaillée permet enfin d'établir que la conduction de chaleur dans le fluide doit être régie par l'équation

$$\nabla_\alpha q^\alpha = C\rho u^\alpha \partial_\alpha \theta \tag{3}$$

où C désigne une chaleur spécifique; (3) généralise une équation classique de Fourier.

2. Les équations du fluide thermodynamique sont fournies par les conditions de conservation

$$\nabla_\alpha T^{\alpha\beta} = 0$$

---

(1) **Lichnerowicz**, *Cours du Collège de France* 1952-1953 (ronéotypé), dont nous prenons les notations.

appliquées à la forme (1) du tenseur d'impulsion-énergie. On obtient ainsi, compte-tenu du caractère unitaire de $\vec{u}$, les équations :

$$(4) \qquad \nabla_\alpha(\rho u^\alpha) - u_\rho \nabla_\alpha \pi^{\alpha\rho} = \nabla_\alpha q^\alpha - q^\rho u^\alpha \nabla_\rho u_\alpha,$$

$$(5) \qquad \rho u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - \nabla_\alpha \pi^{\alpha\rho}(g^\beta_\rho - u^\beta u_\rho) = - u^\beta(\nabla_\alpha q^\alpha - q^\rho u^\alpha \nabla_\alpha u_\rho) + \nabla_\alpha(u^\alpha q^\beta + q^\alpha u^\beta),$$

(4) joue le rôle d'une équation de continuité pour le milieu ; l'énergie d'origine calorifique y figure effectivement. Les équations (5) fournissent pour les lignes de courant un système différentiel ; il convient d'y adjoindre les équations (2) et (3).

Dans le cas du fluide parfait thermodynamique, le tenseur d'impulsion-énergie s'écrit

$$T_{\alpha\beta} = (\rho + p)\, u_\alpha u_\beta - p g_{\alpha\beta} - (u_\alpha q_\beta + q_\alpha u_\beta)$$

et les équations (4) et (5) prennent respectivement la forme

$$(4') \qquad \nabla_\alpha[(\rho + p)\, u^\alpha] - u^\alpha \partial_\alpha p = \nabla_\alpha q^\alpha - q^\rho u^\alpha \nabla_\alpha u_\rho$$

$$(5') \qquad (\rho + p)\, u^\alpha \nabla_\alpha u^\beta - \partial_\alpha p(g^{\alpha\beta} - u^\alpha u^\beta) = - u^\beta(\nabla_\alpha q^\alpha - q^\rho u^\alpha \nabla_\alpha u_\rho) + \nabla_\alpha(u^\alpha q^\beta + q^\alpha u^\beta).$$

Nous étudierons comment, avec ces équations, se pose le problème de Cauchy pour un fluide relativiste thermodynamique.

ASTROPHYSIQUE. — *Loi de variation avec la longueur d'onde du coefficient d'absorption continue de la matière interstellaire.* Note de Mlle **Lucienne Divan**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison des spectres continus de deux étoiles de même type situées dans la région du Cygne et dont l'une seulement a subi une absorption continue par un nuage de poussière interstellaire de densité optique A_λ, nous a donné la loi de variation de A_λ en fonction de $1/\lambda$ dans le domaine 6100-3130 Å. La mesure, répétée pour quatre couples différents d'étoiles, a montré que la matière interstellaire avait les mêmes propriétés dans les quatre régions correspondantes du Cygne, et que seules les quantités M de matière absorbante variaient d'une étoile à l'autre. On peut ainsi mettre la densité optique A_λ sous la forme

$$A_\lambda = MK_\lambda,$$

K_λ étant le coefficient d'absorption de la matière interstellaire dans la région du Cygne.

La même étude a été faite dans les directions suivantes du ciel : Cephée, Cassiopée, amas de h et χ Persée, amas de ζ Per, χ^2 Ori, Sagittaire. Dans chacune de ces régions, la densité optique de la matière interstellaire est de la forme

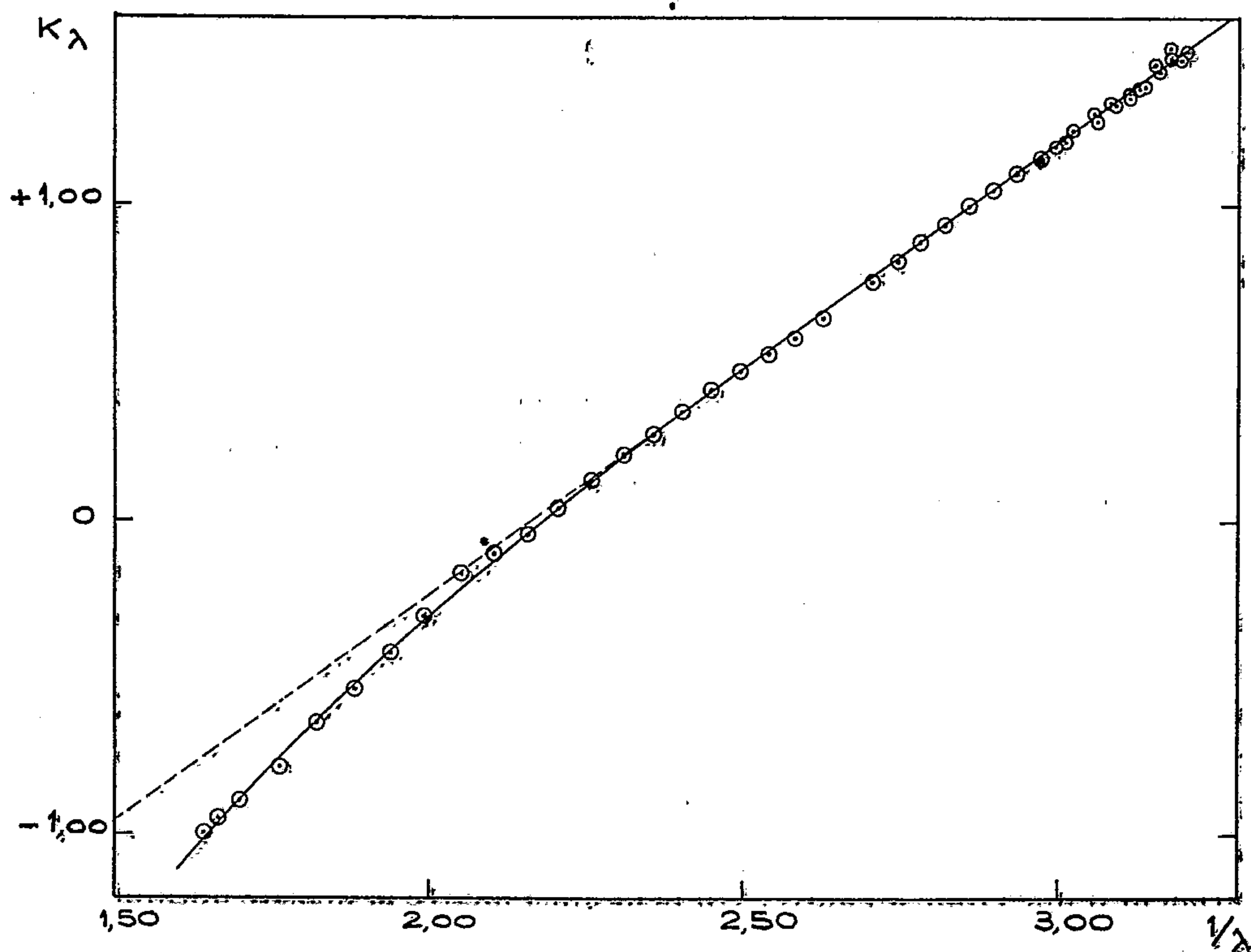
$$A_\lambda = MK_\lambda,$$

K_λ étant le coefficient d'absorption déterminé dans le Cygne.

Donc la matière interstellaire a les mêmes propriétés dans toutes les régions étudiées ; seules les quantités M de matière varient d'un point à l'autre de la galaxie.

Ce résultat donne une signification physique aux excès de couleur : ils sont proportionnels aux quantités de matière absorbante qui produisent le rougissement.

Pour fixer les valeurs numériques de K_λ il faut choisir une unité de quantité de matière absorbante ; on a pris pour unité la quantité de matière interstellaire qui produit un excès de couleur $E_1 = 1,00$ dans l'échelle de Stebbins ([1]). Ainsi la quantité M de matière interstellaire interposée devant chaque étoile sera numériquement égale à E_1, aux erreurs de mesure près.



La figure 1 montre l'allure de la variation de K_λ avec $1/\lambda$: tous les points se placent sur une courbe régulière ; la variation de K_λ est pratiquement linéaire de 3 130 à 4 300 Å ; pour les longueurs d'onde plus grandes que 4 300 Å, l'absortion est plus faible que ne l'indiquerait l'extrapolation de la loi linéaire valable entre 3 130 et 4 300 Å.

L'absorption interstellaire dans la région de la nébuleuse d'Orion a été étudiée dans la direction de θ_1 Ori C, θ_1 Ori A, θ_1 Ori D, θ_2 Ori et HD 37061 ;

([1]) Stebbins et Whitford, *Ap. J.*, 91, 1940, p. 20.

dans le domaine 6100-4000 Å, on retrouve exactement la même loi que dans les autres directions, contrairement à ce qu'avaient indiqué Baade et Minkowski ([2]), et Stebbins et Whitford ([1]). Seule θ_1 Ori C paraît présenter une très légère anomalie dans le sens de celle indiquée par Stebbins et Whitford, mais l'étoile HD 37061, beaucoup plus rougie et qui devrait présenter le même phénomène amplifié, est parfaitement normale. Par contre, l'étude du domaine 3700-3130 Å, situé au delà de la limite de Balmer, montre un excès anormal des radiations de courte longueur d'onde pour les trois étoiles excitatrices de nébuleuses : HD 37061, θ_1 Ori C et θ_2 Ori. Ce phénomène peut être attribué à une transparence plus grande que la normale de la matière interstellaire dans les directions de ces étoiles; il est plus probable que les propriétés de la matière interstellaire ne changent pas brusquement à 3700 Å et que le phénomène observé provient des propriétés mêmes des trois étoiles qui auraient dans l'ultraviolet une température de couleur nettement plus élevée que celle des autres étoiles du même type. Cette deuxième hypothèse est confirmée par le fait que θ_1 Ori A et θ_1 Ori D qui subissent la même absorption interstellaire que θ_1 Ori C, n'ont aucune anomalie dans l'ultraviolet.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le calcul de la diffusion des corpuscules de spin $\hbar/2$ par un potentiel pseudoscalaire coulombien.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Calcul de l'onde diffusée correspondant à une onde plane monochromatique incidente pour un corpuscule de spin $\hbar/2$ représenté par les solutions de l'équation d'ondes de Dirac dans le cas d'une interaction pseudoscalaire en $1/r$

Nous avons étudié dans un travail précédent ([1]) les solutions de l'équation d'ondes de Dirac représentant un corpuscule de spin $\hbar/2$ dans le cas d'une interaction pseudoscalaire radiale $I(r)$,

$$(1)\qquad [(W/c) + (p.\alpha) + m_0 c\,\alpha_4 + I(r)\alpha_5]\psi_j = 0; \qquad \alpha_5 = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4; \qquad j = 1, 2, 3, 4.$$

Nous nous proposons ici de déterminer l'onde diffusée correspondant à une onde plane monochromatique incidente dans le cas où $I(r) = \hbar\varphi(r) = \hbar\beta/r$.

Avec la représentation des α utilisée par Bethe, posant $M = [(W/c) + m_0 c]/\hbar$, $N = [(W/c) - m_0 c]/\hbar$, le système (1) s'écrit

$$(2)\quad \begin{cases} iM\psi_1 + (\partial_x - i\partial_y)\psi_4 + \partial_z\psi_3 + \varphi(r)\psi_3 = 0; & iM\psi_2 + (\partial_x + i\partial_y)\psi_3 - \partial_z\psi_4 + \varphi(r)\psi_4 = 0; \\ iN\psi_3 + (\partial_x - i\partial_y)\psi_2 + \partial_z\psi_1 - \varphi(r)\psi_1 = 0; & iN\psi_4 + (\partial_x + i\partial_y)\psi_1 - \partial_z\psi_2 - \varphi(r)\psi_2 = 0. \end{cases}$$

([2]) *Ap. J.*, 86, 1937, p. 123.

([1]) *J. phys. Rad.*, 12, 1951, p. 810.

Représentant par $\mathcal{Y}_l^m(\theta, \varphi)$ une fonction sphérique normée à l'unité, (2) admet la solution

$$(3)\quad \begin{cases} \psi_1 = i\left[F_l\left[\dfrac{l+1-m}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_{l+1}^m + H_l\left[\dfrac{l+m+1}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_l^m\right], \\ \psi_2 = i\left[F_l\left[\dfrac{l+m+2}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m+1} - H_l\left[\dfrac{l-m}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_l^{m+1}\right], \\ \psi_3 = G_l\left[\dfrac{l+m+1}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_l^m + K_l\left[\dfrac{l+1-m}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_{l+1}^m. \\ \psi_4 = -G_l\left[\dfrac{l-m}{2l+1}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_l^{m+1} + K_l\left[\dfrac{l+m+2}{2l+3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_{l+1}^{m+1}. \end{cases}$$

$F_l(r)$, $G_l(r)$, $H_l(r)$, $K(r)$ étant solutions du système

$$(4)\quad \begin{cases} \left(\partial_r - \dfrac{l}{r}\right)G - MF + \varphi K = 0; & \left(\partial_r + \dfrac{l+2}{r}\right)F + NG - \varphi H = 0; \\ \left(\partial_r - \dfrac{l}{r}\right)H + NK - \varphi F = 0; & \left(\partial_r + \dfrac{l+2}{r}\right)K - MH + \varphi G = 0. \end{cases}$$

Dans le cas où $\varphi(r) = \beta/r$, définissant $\chi_p(x)$, $j_p(x)$, K, p, q par

$$\chi_p(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} Z_{p+\frac{1}{2}}(x); \qquad j_p(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} J_{p+\frac{1}{2}}(x);$$

$$K^2 = MN = \frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{W^2}{c^2} - m_0^2 c^2\right); \qquad (p+1)^2 = (l+1)^2 + \beta^2; \qquad (q+1)^2 = l^2 + \beta^2,$$

[$Z_\nu(x)$ solution de l'équation de Bessel d'ordre ν], la solution générale du système (4) s'écrit, A_l et B_l désignant des constantes arbitraires,

$$(5)\quad \begin{cases} F_l = K\,[-A_l\chi_{p+1}(Kr) + B_l\chi_p(Kr)]; \\ H_l = \dfrac{K}{\beta}\,[A_l(p-l)\chi_{p+1}(Kr) + B_l(p+l+2)\chi_p(Kr)]; \\ G_l = M\,[A_l\chi_p(Kr) + B_l\chi_{p+1}(Kr)], \\ K_l = \dfrac{M}{\beta}\,[-A_l(p-l)\chi_p(Kr) + B_l(p+l+2)\chi_{p+1}(Kr)]. \end{cases}$$

Nous considérons deux systèmes d'ondes planes incidentes

1° $\quad \psi_1 = -C_1 KP, \quad \psi_3 = C_1 MP, \quad \psi_2 = \psi_4 = 0;$

2° $\quad \psi_1 = \psi_3 = 0. \quad \psi_2 = C_2 KP, \quad \psi_4 = C_2 MP;$

$$P = e^{iKr\cos\theta} = \sum_{l\geqq 0}(i)^l[2(2l+1)]^{\frac{1}{2}} j_l(Kr)\mathcal{Y}_l^0 \to \sum_{l\geqq 0}[2(2l+1)]^{\frac{1}{2}}\mathcal{Y}_l^0\left[\frac{e^{iKr} - (-1)^l e^{-iKr}}{2iKr}\right].$$

Nous définirons une onde ψ_j^i de la forme (3) avec des fonctions (5) régulières pour $r = 0$, [$\chi_p = j_p(Kx)$]. Nous obtiendrons les fonctions d'ondes diffusées ψ_j^d en écrivant que $\psi_j^t - \psi_j^i = \psi_j^d$ se réduit à un système d'ondes divergentes,

le coefficient de $e^{-i\mathrm{K}r}$ étant nul. Posant, pour l'onde en C_1,

$$\psi_1^i = \quad i\mathrm{K} \sum_{l\geqq 0} \frac{\mathcal{P}_l^0}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{\sqrt{l+1}}{\beta} [(p-l)a_l j_{p+1} + (p+l+2)b_l j_p] - \sqrt{l}\,[a_{l-1} j_{q+1} - b_{l-1} j_q] \right],$$

$$\psi_2^i = -i\mathrm{K}e^{i\varphi} \sum_{l\geqq 1} \frac{\mathcal{P}_l^1}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{\sqrt{l}}{\beta} [(p-l)a_l j_{p+1} + (p+l+2)b_l j_p] + \sqrt{l+1}\,[a_{l-1} j_{q+1} - b_{l-1} j_q] \right],$$

$$\psi_3^i = \quad \mathrm{M} \sum_{l\geqq 0} \frac{\mathcal{P}_l^0}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\sqrt{l+1}\,(a_l j_p + b_l j_{p+1}) - \frac{\sqrt{l}}{\beta} [(q-l+1)a_{l-1} j_q - (q+l+1)b_{l-1} j_{q+1}] \right],$$

$$\psi_4^i = -\mathrm{M}\,e^{i\varphi} \sum_{l\geqq 1} \frac{\mathcal{P}_l^1}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} \left[\sqrt{l}\,(a_l j_p + b_l j_{p+1}) + \frac{\sqrt{l+1}}{\beta} [(q-l+1)a_{l-1} j_q - (q+l+1)b_{l-1} j_{q+1}] \right],$$

on obtient

$$2(p+1)a_l = \mathrm{C}_1[2(l+1)]^{\frac{1}{2}}(-1)^l[p+l+2+\beta]\,e^{-ip\frac{\pi}{2}};$$

$$2(p+1)ib_l = \mathrm{C}_1[2(l+1)]^{\frac{1}{2}}(-1)^l[p-l-\beta]\,e^{-ip\frac{\pi}{2}}.$$

On en déduit les expressions asymptotiques de l'onde diffusée

$$\psi_j^d \to \mathrm{C}_1\sqrt{2}\,\frac{e^{i\mathrm{K}r}}{2i\mathrm{K}r} f_j(\theta, \varphi)$$

avec

$$f_1 = -\mathrm{K} \sum_{l\geqq 0} \frac{\mathcal{P}_l^0}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} (-1)^l \left[\frac{(l+1)(l+1-\beta)}{p+1} e^{-ip\pi} - \frac{l(l+\beta)}{q+1} e^{-iq\pi} - (-1)^l(2l+1) \right],$$

$$f_2 = \mathrm{K}\,e^{i\varphi} \sum_{l\geqq 1} \mathcal{P}_l^1 (-1)^l \left[\frac{l(l+1)}{2l+1} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(l+1-\beta)}{p+1} e^{-ip\pi} + \frac{(l+\beta)}{q+1} e^{-iq\pi} \right],$$

$$f_3 = \mathrm{M} \sum_{l\geqq 0} \frac{\mathcal{P}_l^0}{(2l+1)^{\frac{1}{2}}} (-1)^l \left[\frac{(l+1)(l+1+\beta)}{p+1} e^{-ip\pi} - \frac{l(l-\beta)}{q+1} e^{-iq\pi} - (-1)^l(2l+1) \right],$$

$$f_4 = -\mathrm{M}\,e^{i\varphi} \sum_{l\geqq 1} \mathcal{P}_l^1 (-1)^l \left(\frac{l(l+1)}{2l+1} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{(l+1+\beta)}{p+1} e^{-ip\pi} + \frac{(l-\beta)}{q+1} e^{-iq\pi} \right].$$

Nous écrivons encore ces fonctions

$$f_1 = -\mathrm{K}s_1(\theta), \qquad f_2 = \mathrm{K}\,e^{i\varphi}s_2(\theta), \qquad f_3 = \mathrm{M}s_3(\theta), \qquad f_4 = -\mathrm{M}\,e^{i\varphi}s_4(\theta).$$

Dans le cas de l'onde incidente en C_2, on obtient de même pour expression asymptotique de l'onde diffusée $\psi_j^d \to \mathrm{C}_2\sqrt{2}\,(e^{i\mathrm{K}r}/2i\mathrm{K}r)\,g_j(\theta, \varphi)$ avec

$$g_1 = \mathrm{K}\,e^{-i\varphi}s_4(\theta), \qquad g_2 = \mathrm{K}s_3(\theta),$$

$$g_3 = \mathrm{M}\,e^{-i\varphi}s_2(\theta), \qquad g_4 = \mathrm{M}s_1(\theta).$$

CHALEUR. — *Étude expérimentale de la convection sur paroi mobile.* Note (*) de M. **Charles Bory**, présentée par M. Gustave Ribaud.

A la suite des expériences où, par utilisation d'une paroi mobile, il avait obtenu en fluide réel des écoulements analogues à ceux des fluides parfaits ([1]), Favre proposait d'employer le même procédé pour activer les échanges thermiques convectifs ([2]). La couche limite dynamique faisant en effet obstacle au passage de la chaleur, il est permis d'espérer un accroissement du coefficient de transmission en la supprimant par le procédé en question.

Nous avons dans deux Notes précédentes fait une étude théorique du phénomène en régime laminaire ([3]), nous nous proposons ici de résumer les premiers résultats que nous avons obtenus dans son étude expérimentale.

Un cylindre d'aluminium, chauffé par un bobinage intérieur, a la partie $\widehat{AMB}$ de sa surface exposée, dans une soufflerie, à un vent de vitesse u_0. La partie arrière $\widehat{APB}$ du cylindre est calorifugée. Le carénage d'amenée d'air sur la génératrice A, qui est constitué par la paroi de la soufflerie, a une longueur d'environ 40 cm si bien que l'écoulement est turbulent. Par rotation du cylindre on peut animer $\widehat{AMB}$ d'une vitesse V parallèle à u_0, de même sens ou de sens inverse. L'angle $\widehat{AOB}$ a été pris suffisamment petit pour que soient négligeables les effets de courbure.

Dimensions de l'appareil : cylindre longueur 22 cm, diamètre 20 cm. Surface exposée au vent : longueur 13 cm, largeur 22 cm, aire 186 cm^2. Q étant le flux de chaleur dissipée par convection sur la surface $\widehat{AMB}$ et θ l'échauffement, nous avons mesuré par une méthode de régime variable le coefficient $h = Q/\theta$.

Les mesures ont été faites pour des échauffements modérés, de l'ordre de 40 à 50°; les chutes de température au cours du refroidissement étaient de l'ordre de 10°, elles demandaient pour se produire une durée variant de une heure à une heure et demie.

La vitesse u_0 du courant d'air étant de 8,5 m/s, la vitesse V de la paroi, a varié de 0 à 21 m/s. Nous avons fait deux séries d'expériences, dans les premières les carénages n'arrivaient pas au contact exact du cylindre laissant en A et B des lumières de l'ordre de 0,5 mm, dans les secondes expériences ces lumières étaient obstruées par des bandes de feutre. Dans l'un et l'autre cas V était de même sens que u_0.

(*) Séance du 8 juin 1953.

([1]) *Pub. Sc. et Techn. Min. de l'air*, fasc. **137**.

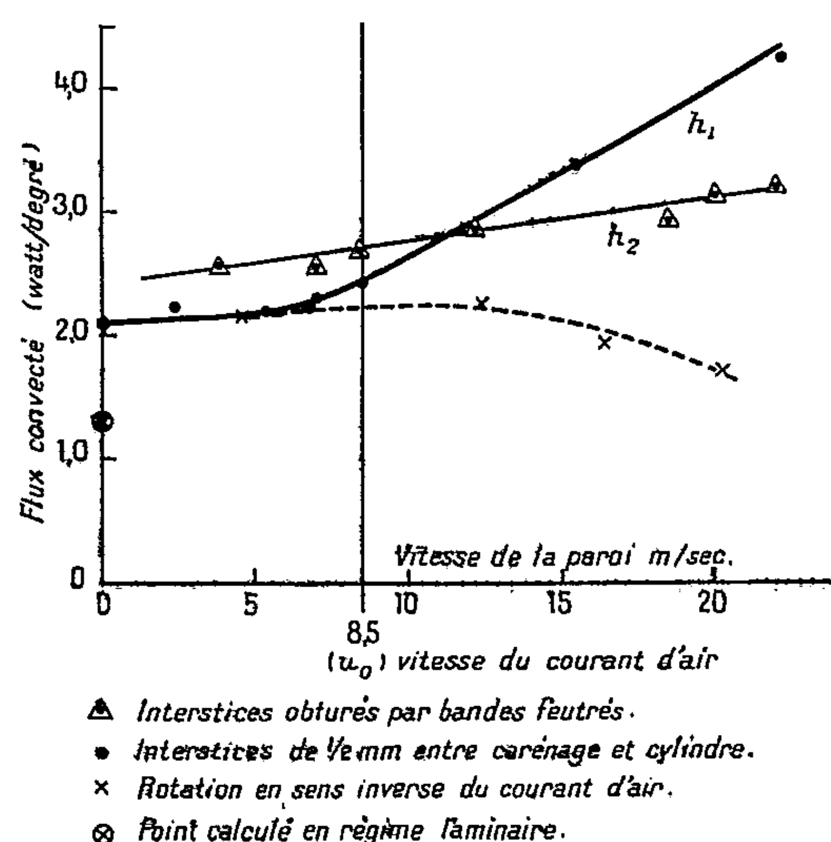
([2]) *Pub. Sc. et Techn. Min. de l'air*, fasc. **248**, p. 271.

([3]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 350 et 471.

Le tableau ci-dessous donne un résumé des valeurs h_1 et h_2 obtenues respectivement dans les expériences de la première et de la seconde série.

V(m/s)...........	0	3	5	8,5	10	15	20
h_1(W/degré)......	2,03	2,15	2,15	2,50	2,60	3,60	4,20
h_2(W/degré)......	2,02	2,50	2,55	2,65	2,75	2,90	3,10

Les lois de variations de h_1 et h_2 qu'illustre la figure sont donc très différentes. Alors que pour h_1 l'accroissement est d'abord lent et progressif lorsque V augmente, h_2 subit une augmentation brutale sur sa valeur à l'immobilité de la paroi dès les plus faibles valeurs de V expérimentées (de l'ordre de 25 %). Par la suite, son augmentation est lente et sensiblement linéaire. A l'inverse h_1 s'accroît rapidement dès que V dépasse u_0.



Le coefficient $h = Q/\theta$ calculé en régime laminaire à l'immobilité du cylindre, et pour des couches limites dynamique et thermique débutant simultanément en A, est nettement inférieur : on trouve $h_0 = 1,32$ alors que $h_1 = h_2 = 2,0$. Cette différence s'explique du fait que nous opérons en régime turbulent et elle montre le rôle considérable que joue la turbulence dans le phénomène. Il devient ainsi raisonnable d'attribuer l'accroissement important que subit h_2 aux faibles valeurs de V à une augmentation importante de la turbulence que produirait le mouvement de la paroi au voisinage immédiat du bord d'attaque A, c'est-à-dire dans la région la plus importante au point de vue de l'échange thermique. L'augmentation de h_1 aux grandes valeurs de V pourrait s'expliquer par une projection d'air chaud dans l'écoulement général par la force centrifuge.

A la suite de ces expériences où le mouvement de la paroi se produisait dans le sens de la vitesse du fluide selon la méthode Favre, nous en avons fait quelques autres en faisant tourner le cylindre en sens inverse. On pourrait

croire que la vitesse relative fluide solide en soit augmentée et par conséquent la convection activée. Or l'entraînement du fluide par la paroi produit exactement l'effet inverse; le champ aérodynamique est profondément modifié ainsi que le manifeste l'indication du pitot placé cependant à 5 cm de la surface du cylindre. Lorsque V augmente à partir de zéro le flux, après un très léger accroissement, passe par un maximum après quoi il diminue et prend des valeurs inférieures à celles qu'il avait à l'immobilité de la paroi.

L'ensemble des expériences permet de conclure en une grande complexité du phénomène. Le mouvement de la paroi agit à la fois sur le champ des vitesses moyennes et sur la turbulence, celle-ci semblant jouer un rôle fondamental. Enfin des différences de minime importance dans les conditions expérimentales, tel un léger interstice entre carénage et cylindre, modifient beaucoup le flux convecté.

MAGNÉTISME. — *Anisotropie magnétique de quelques cristaux organiques à basse température.* Note (*) de Mme **Nicole Lumbroso** et M. **Henri François**, transmise par M. Paul Pascal.

On a mesuré à basse température les susceptibilités magnétiques principales de quelques monocristaux organiques de la série aromatique. Elles diffèrent sensiblement de ces mêmes susceptibilités mesurées à la température ordinaire.

Des variations obtenues sur les susceptibilités du cristal on pourra déduire et interpréter les variations des susceptibilités principales des molécules considérées.

Nous avons utilisé pour déterminer les susceptibilités magnétiques principales d'un monocristal, χ_1, χ_2, χ_3, la méthode décrite par Krishnan et Banerjee ([1]); le cristal étant suspendu par un fil de quartz très fin dans un champ uniforme, on oppose au couple dû à l'anisotropie magnétique un couple de torsion mécanique. Cette méthode permet d'obtenir les anisotropies $\chi_1 - \chi_2$, $\chi_1 - \chi_3$, et $\chi_2 - \chi_3$. Nous joignons à ces déterminations la mesure de la susceptibilité moyenne de la substance $\bar{\chi} = (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3)/3$ effectuée sur le produit finement pulvérisé de façon à la rendre isotrope par compensation.

Les substances étudiées appartenant au système monoclinique, on désigne par χ_3 la susceptibilité suivant l'axe *b*, χ_1 et χ_2 étant les deux susceptibilités principales dans le plan 010 ($\chi_1 > \chi_2$). En suspendant le cristal de telle sorte que l'axe *b* soit vertical on mesure directement $\chi_1 - \chi_2$. Les autres différences de susceptibilités s'obtiennent en suspendant le cristal de façon à avoir soit l'axe *a* vertical $[\Delta\chi_a = \pm(\chi_1 \cos^2\theta + \chi_2 \sin^2\theta - \chi_3)]$, $\theta = (\widehat{\chi_2, a})$, *soit le plan* 001 *horizontal* $[\Delta\chi_{001} = \pm(\chi_1 \sin^2\theta + \chi_2 \cos^2\theta - \chi_3)]$.

(*) Séance du 8 juin 1953.

([1]) *Phil. Trans. Far. Soc.*, A. **234**, 1933, p. 265.

Un appareil a été mis au point par l'un de nous ([2]) de façon à pouvoir effectuer, pour une même suspension, la mesure à la température ordinaire et à la température de l'azote ou de l'hydrogène liquide. D'autre part M. J. Hoarau a réalisé un appareil permettant de mesurer la susceptibilité moyenne aux basses températures. Dans la limite des erreurs d'expérience, les mesures qu'il a effectuées n'ont pas donné de variation de la susceptibilité moyenne avec l'abaissement de température.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les variations de susceptibilité diamagnétiques principales de quelques monocristaux lorsque l'on passe de la température ordinaire à celle de l'azote liquide. Les susceptibilités principales des composés considérés étant connues ([1]), ([3]), ([4]), nous donnerons directement $(\chi' - \chi).10^6$ (χ', susceptibilité principale du monocristal à température de l'azote liquide; χ, susceptibilité principale du monocristal à température ordinaire).

Composés.	$(\chi'_1 - \chi_1).10^6$.	$(\chi'_2 - \chi_2).10^6$.	$(\chi'_3 - \chi_3).10^6$.
p-dibromobenzène ([1])	0,22 ± 0,03	−0,6 ± 0,03	0,36 ± 0,04
p-benzoquinone ([3])	0,36 ± 0,12	−1,04 ± 0,09	0,7 ± 0,16
Naphtalène ([3])	1,3 ± 0,2	−1,6 ± 0,14	0,25 ± 0,25
Dibenzyle ([3])	0,3 ± 0,4	−2,1 ± 0,5	1,9 ± 0,75
Stilbène ([4])	0 ± 0,33	−1,9 ± 0,25	1,9 ± 0,1
Azobenzène ([4])	0,25 ± 0,1	−0,4 ± 0,07	0,15 ± 0,1

Notons que ces variations sur les susceptibilités absolues correspondent à des variations sur les différences de susceptibilités mesurées exprérimentalement qui, elles, sont de l'ordre de 1 à 12 %.

Les variations des susceptibilités principales des molécules déduites de celles du cristal ainsi que l'interprétation de ces résultats feront l'objet de publications ultérieures.

RADIOACTIVITÉ. — *Observations sur les impuretés contenues dans l'air libre.* Note de M. **Hubert Garrigue**, présentée par M. Jean Cabannes.

Masses d'air à basse altitude contenant des traces de corps radioactifs d'origine probable atomique et de fortes quantités de poussières et de suies.

On examine les prélèvements effectués à l'air libre à quelques mètres du sol, à 1450 m d'altitude (sommet du Puy de Dôme) et au-dessous, jusqu'à 500 m. Ou bien, l'on recueille de la neige fraîchement tombée

([2]) A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau, Conférence du cycle De Broglie 1951. *Cahiers de physique* (sous presse).

([3]) Lonsdale et Krishnan, *Proc. Roy. Soc.*, A 156, 1936, p. 597.

([4]) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc.*, A 171, 1939, p. 541.

que l'on évapore à siccité et l'on analyse le résidu ainsi obtenu ([1]). Voici les résultats les plus marquants :

6 janvier 1953 : Anticyclone large océan et Russie. Flux Nord ([2]). Prélèvement à 1400 m. Neige : Néant. Air : Traces A (corps radioactif période 20 à 30 h). Traces suies (en partie solubles dans benzène).

12 à 16 janvier 1953 : Anticyclone Europe. Flux Nord-Est avec infiltration air océanique. Prélèvement à 1400 m. Neige : Néant. Air : Néant.

17 janvier 1953 : Même situation météorologique. Prélèvement à 800 m. Air : Traces abondantes A, dépôts noirs abondants.

20 à 23 janvier 1953 : Anticyclone France. Flux Est. Prélèvement à 500 m (mer nuages). Air : Brouillard très chargé en poussières et suies.

8 à 9 février 1953 : Vaste dépression Islande. Flux Ouest. Prélèvement 1450 m. Air : Traces abondantes A.

10 à 12 février 1953 : Suite situation précédente. Flux Ouest, Nord-Ouest, puis Nord et Est. Prélèvement à 1400 m. Air : Traces A, traces suies.

15 février 1953 : Situation complexe commandée par anticyclone Açores-Islande. Flux Nord à Nord-Est continental. Prélèvement à 800 m. Neige : Traces abondantes corps A″ (corps radioactif période 10 jours). Poussières et suies : 0,1 g/l de précipitation. Prélèvement à 1450 m. Air : Traces abondantes A″.

18 février 1953 : Flux océanique. Prélèvement 500 m. Air : Traces A, poussières.

23 à 24 février 1953 : Situation complexe avec flux Sud-Ouest. Anticyclone France. Prélèvement à 800 m. Air : Traces suies.

Si l'on admet comme ordre de grandeur des précipitations atmosphériques tombées dans toute la France du 8 au 15 février 1953, la hauteur moyenne de 20 mm (ce qui paraît très sous-estimé), on trouve que, pour les teneurs observées correspondant à 10^4 à 10^6 atomes radioactifs d'origine « atomique » et 0,01 à 0,1 g de poussières et suies par litre de précipitation, les quantités totales tombées pendant cette période sur toute la France auraient pour valeur :

une fraction de milligramme de corps radioactifs « atomiques »;

10^{11} à 10^{12} g de poussières et suies.

Il découle de ces évaluations que les pollutions observées en poussières et suies sont beaucoup trop fortes pour être générales : elles n'intéressent donc que des zones très restreintes ([3]). Par contre, les produits radioactifs

---

([1]) Première détection de neige radioactive par ce procédé. Voir *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1447.

([2]) Les situations météorologiques sont appréciées d'après les documents et observations de la Station Météorologique de l'Observatoire du Sommet du Puy de Dôme.

([3]) *Voir* à ce sujet *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1498.

d'origine probable atomique sont très dilués : ils doivent donc avoir une origine lointaine et, quelques fois, ancienne et intéresser par conséquent de vastes superficies. Les poussières et suies doivent seulement souiller les couches basses de l'atmosphère, les couches d'air froid s'écoulant, par situations anticycloniques, des régions continentales. L'Observatoire du sommet du Puy de Dôme se trouve souvent, pendant la saison froide, à la limite de ces couches ou au-dessus. Les particules radioactives doivent, elles, être diffusées et propagées par la voie des hautes altitudes; mais il n'est pas impossible qu'il en existe d'origine plus locale.

Il convient de remarquer que, dans les situations météorologiques analysées, les brumes contiennent une proportion considérable de poussières et de suies ([3]). Ce résultat d'observation est à comparer avec ceux obtenus par Bricard ([4]). Cet auteur trouve, dans le givre déposé au sommet du Puy de Dôme, une prédominance de chlorures alcalino-terreux; mais il n'a pas recherché les produits contenant du carbone, alors qu'il arrive fréquemment d'observer des dépôts de givre gris dans ce lieu ([5]).

RAYONS COSMIQUES. — *Analyse spectrale des répartitions de l'intensité angulaire et de la dissymétrie Est-Ouest de la composante nucléaire du rayonnement cosmique faite au moyen d'une émulsion sensible.* Note de MM. **Tsai-Chü** et **Max Morand**, présentée par M. Eugène Darmois.

Une formule est donnée pour calculer la répartition zénithale qui peut s'exprimer par $j(\theta)=j(0)\cos^{\lambda}\theta$, avec $\lambda = 1{,}57 \pm 0{,}14$ pour toutes les particules; λ augmente avec l'énergie. Pour α compris entre 30-45°, la dissymétrie est $0{,}24 \pm 0{,}08$.

1. Nous avons déjà étudié ([1]) les intensités et les énergies des particules non relativistes, essentiellement des protons, trouvées dans l'une des plaques Ilford G_5 exposées verticalement à Tamanrasset. Ces dépouillements ont été continués jusqu'à 3331 traces réparties dans les deux plaques développées en même temps. Nous avons mesuré l'angle α de chaque particule entre la verticale et la projection sur le plan de la plaque, l'angle β entre la trace et cette projection et compté les grains sur plus de 300 μ le long de la trajectoire. La limite inférieure de granulation moyenne est maintenant de 40 grains par 100 μ, correspondant à des protons d'énergie de 260 MeV. Les traces sont repérées dans tout le volume d'un champ de microscope, en déplaçant celui-ci par bande. Il y a des particules qui traversent la bande par la surface horizon-

([4]) *Revue Scient.*, 1, 1940.

([5]) La souillure du givre est due aussi à la terre arrachée par le vent sur la face dénudée de la montagne : *voir* à ce sujet *Rev. Gén. Électr.*, 1950, p. 455.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1502.

tale (S_1) et des particules qui apparaissent près du verre ou de l'air en traversant l'une des deux surfaces verticales ($2S_2$). Supposant que $j(\theta) = j(o)\cos^{\lambda}\theta$ est l'intensité en direction de l'angle zénithal θ; d^2n le nombre de particules sur les surfaces S_1 et $2S_2$ pour un angle solide $\cos\beta\, d\beta\, d\alpha$, nous obtenons

$$(1)\quad d^2n = j(\theta)\cos\beta\, d\beta\, d\alpha\, S_1\cos\theta + j(\theta)\cos\beta\, d\beta\, d\alpha\, 2S_2\sin\beta \qquad \text{avec} \quad \cos\theta = \cos\alpha\cos\beta.$$

En intégrant sur l'angle β,

$$(2)\qquad dn = A\cos^{\lambda}\alpha(B\cos\alpha + 1)\, d\alpha$$

ou

$$(3)\qquad \frac{dn}{B\cos\alpha + 1} = A\cos^{\lambda}\alpha\, d\alpha,$$

$$A = 4j(o)S_2\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^{\lambda+1}\beta\sin\beta\, d\beta \qquad \text{et} \qquad B = \frac{S_1\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^{\lambda+2}\beta\, d\beta}{2S_2\int_0^{\frac{\pi}{2}}\cos^{\lambda+1}\beta\sin\beta\, d\beta}.$$

A et B sont des constantes qui dépendent du paramètre λ et peuvent être calculées.

2. D'après la relation (2), la répartition en α pour les surfaces verticales est identique ([2]) à celle en θ, mais pour la surface horizontale la puissance λ de l'angle α a une unité de plus que celle en θ. Par conséquent, ces deux répartitions ont une différence d'une unité au maximum, sauf pour le cas d'un dépouillement en champ isolé ([3]). Avec une répartition en α et la relation (3) on peut calculer B et la répartition en θ par approximations successives. Le tableau I donne les résultats obtenus en fonction de l'énergie, les erreurs sont les écarts moyens entre les λ définis par les divers angles jusqu'à 60°, en général. λ total pour θ, $1,57 \pm 0,14$, est en accord avec les expériences ([2]) faites aux grandes latitudes. Il est à remarquer que λ augmente assez rapidement avec l'énergie de 0,4, passe par 1,2, atteint 2,4 pour les protons plus énergétiques. Pour les nucléons de très faible énergie la répartition est presque isotrope et pour ceux de très grande énergie produisant des gerbes pénétrantes le λ peut être aussi grand que 7 ([4]). Les nucléons secondaires produits en cascades qui sont plus ou moins diffusés prolongent la pénétration et aplatissent la répartition. Par contre, la production de mésons en basse atmosphère est négligeable par rapport à la disparition par désintégration et absorption, de sorte que $\lambda(= 2$ environ) pour des mésons ([5]) diminue légèrement quand

([2]) M. Morand, Y. Avignon, L. van Rossum et R. Desprez, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1639.

([3]) M. Morand et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1875.

([4]) W. P. Walker, *Phys. Rev.* 77, 1950, p. 687.

([5]) A. Fréon et Tsai-Chü, *Comptes rendus*, 229, 1949. p. 753.

l'énergie s'accroît et augmente pour les mésons lents au niveau de la mer jusqu'à la valeur 3 (6).

3. La dissymétrie d est définie par $2[N(W)-N(E)]/[N(W)+N(E)]$, N(W) ou N(E) est le nombre de particules arrivées du côté de l'ouest ou de l'est. Le tableau II nous indique que la dissymétrie détectée sans absorbant est concentrée autour de 30 à 45° pour l'angle α. Dans cet intervalle, la dissymétrie existe pour toute la bande d'énergie à l'exclusion des particules de très faible énergie, il est probable que les productions locales et la diffusion subie au cours du ralentissement effacent cet effet. Pour une énergie supérieure à 180 MeV, elle pourrait encore diminuer ou se déplacer vers d'autres angles (tableau III). Si l'on élimine les particules d'énergie inférieure à 21 MeV, la dissymétrie redevient $0,32\pm0,09$ (1).

TABLEAU I.

E(MeV)...	< 21.	21-29.	29-42.	42-56.	56-72.	72-114.	114-177.	177-260.	Total.
λ pour α..	0,7±0,3	2,0±0,3	1,9±0,7	2,0±0,1	2,0±0,3	2,3±0,7	2,5±0,1	3,0±0,3	2,35±0,12
λ pour θ..	0,4±0,2	1,4±0,3	1,1±0,6	1,3±0,1	1,1±0,3	1,8±0,7	1,8±0,1	2,4±0,3	1,57±0,14

TABLEAU II.

α.......	0-15°.	15-30°.	30-45°.	45-60°.	60-90°.	Total.
N(E)..	523	428	272	201	199	1623
N(W)..	526	439	345	206	192	1708
d.....	+0,01±0,06	+0,03±0,07	+0,24±0,08	+0,03±0,10	−0,04±0,10	+0,05±0,035

TABLEAU III.

E(MeV)......	< 21.	21-29.	29-42.	42-56.	56-72.	72-114.	114-177.	177-260.	Total.
N(E)....	44	13	15	23	21	31	56	69	272
N(W)...	33	15	29	30	35	54	79	72	345
d.......	−0,35	+0,14	+0,64	+0,26	+0,50	+0,54	+0,34	+0,043	+0,24±0,08

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectrophotométrique des complexes thiocyanés du titane IV.* Note de Mme **DENISE DELAFOSSE**, présentée par M. Louis Hackspill.

Nous avons commencé l'étude des complexes thiocyanés du titane IV en solution, dont l'existence a déjà été signalée (1), (2), (3). Ayant observé qu'il existait, suivant les concentrations, des composés absorbant à des longueurs d'onde différentes, nous avons étudié d'abord la constitution d'un complexe incolore absorbant dans l'ultraviolet et son extraction par l'alcool isoamylique.

---

(6) E. P. GEORGE, *Progress in Cosmic Ray Physics.*

(1) A. ROSENHEINS et R. COHN, *Z. Anorg. Chem.*, 28, 1901, p. 167.

(2) STRAHLER, *Ber.*, 28, 1905, p. 2626.

(3) G. PATSCHE et W. SCHÜLLER, *Z. Anorg. und Allg.*, Bd. 235.

Nous avons utilisé le spectrophotomètre Beckman DU et nous avons travaillé en milieu perchlorique normal.

Aux faibles concentrations en titane IV et thiocyanate, nous avons mis en évidence l'existence d'un complexe et d'un seul, absorbant entre 250 et 350 mμ. En retranchant de la densité optique totale, celles qui seraient dues à l'absorption du titane et du thiocyanate s'il n'y avait pas réaction, nous avons obtenu une fonction $\Delta = lc[\varepsilon_{\text{comp.}} - \varepsilon_{\text{TiIV}} - \varepsilon_{\text{SCN}^-}]$ où l est l'épaisseur de la cuve, c la concentration du complexe et ε_A le coefficient d'extinction moléculaire du composé A. Les courbes $\Delta = f(\lambda)$ (*fig.* 1) présentent un maximum d'absorption à 278 mμ.

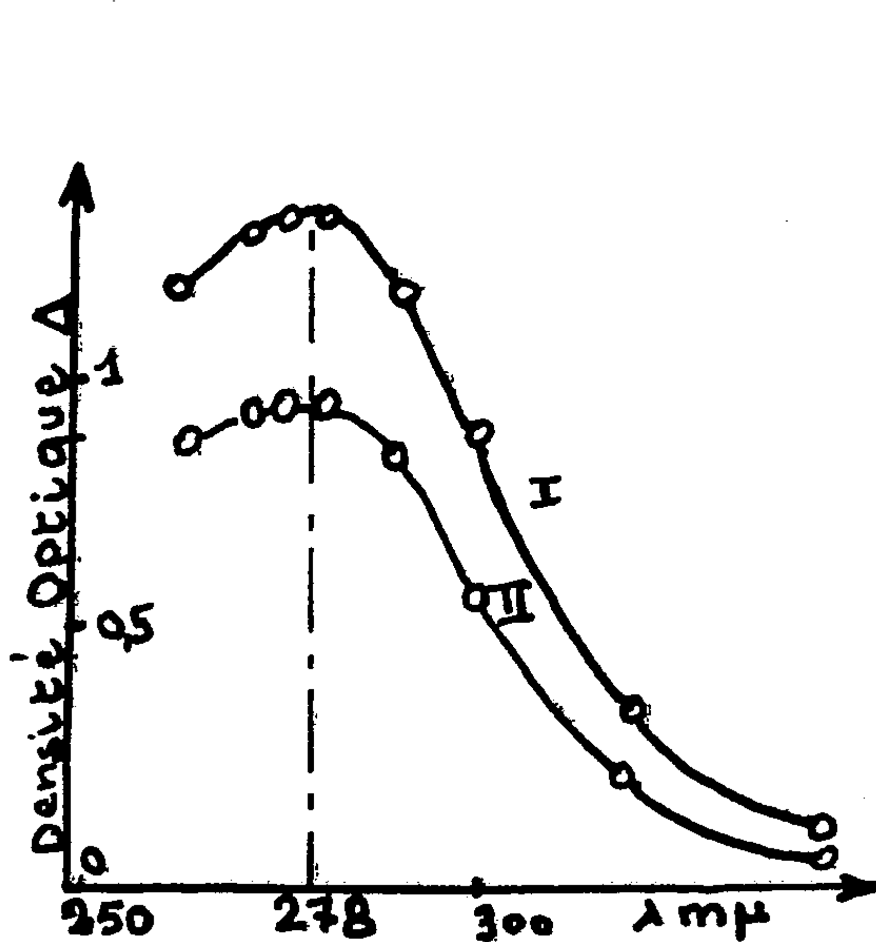


Fig. 1.

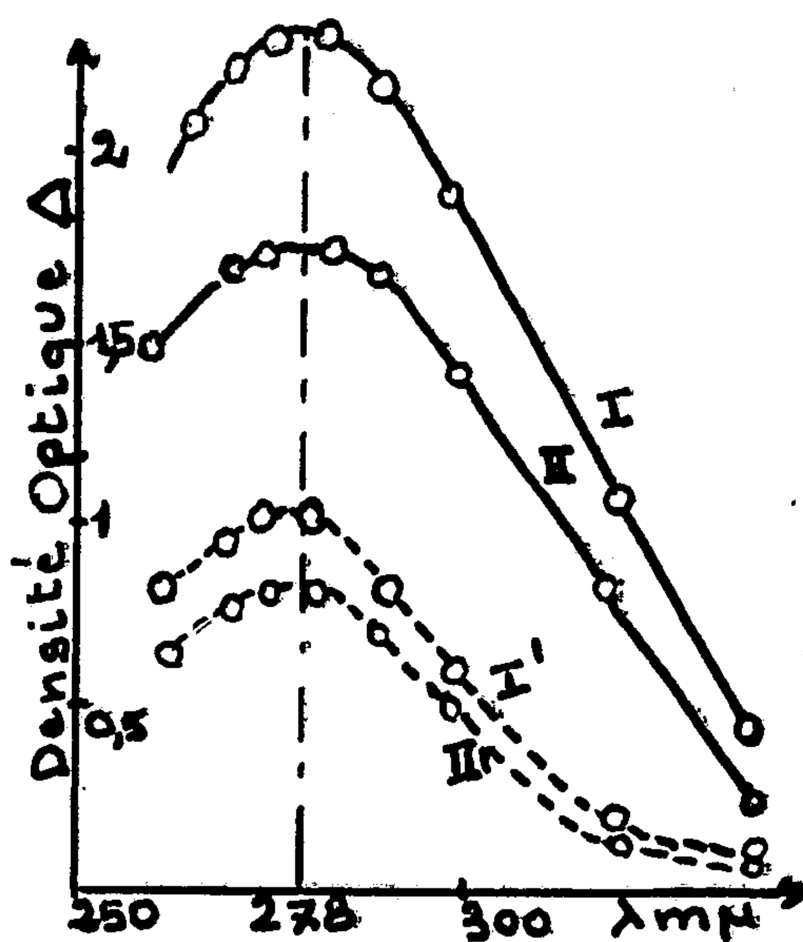


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes $\Delta = f(\lambda)$; $[H^+] = 1$ M; $l = 1$ cm; (TiIV) $= 1{,}26.10^{-3}$ M; (SCN^-)I $= 1{,}5.10^{-1}$ M; (SCN^-)II $= 10^{-1}$ M.

Fig. 2. — Courbes $\Delta = f(\lambda)$; I et II, phases alcool; I' et II', phases aqueuses correspondantes; $\Delta(\text{I})/\Delta(\text{I}') = 2{,}3$, $\Delta(\text{II})/\Delta(\text{II}') = 2$.

Considérant la réaction a TiIV + bSCN$^-$ $\rightleftharpoons$ $(\text{TiIV}_a\text{SCN}^-_b)^{(4a-b)+}$ et

$$\text{(I)} \qquad K = \frac{(\text{TiIV})^a(\text{SCN}^-)^b}{(\text{TiIV}_a\text{SCN}_b)^{(4a-b)+}}$$

nous avons pu déterminer a et b par la méthode des logarithmes limites, en raison de l'instabilité du complexe ([4]). Nous avons trouvé $a = b = 1$; si l'on admet avec Corpel ([5]) que le titane en solution perchlorique normal est sous la forme $Ti(OH)^{3+}$, la formule du complexe est $TiOH(SCN)^{2+}$ car des varia-

([4]) H. E. Bent et C. L. French, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 568.

([5]) Corpel (en cours de publication).

tions de pH n'influent pas sur sa formation et nous pouvons conclure que l'ion du titane IV est le même à l'état libre et dans le complexe.

Pour obtenir une valeur approchée de K nous avons utilisé une variante de la méthode des solutions correspondantes ([6]) applicable seulement à un complexe du type AB. Soit la réaction $A + B \rightleftharpoons AB$, deux solutions sont dites correspondantes lorsqu'elles possèdent la même quantité d'ion complexant B libre. En raison de l'instabilité du complexe, nous avons dû définir nos solutions correspondantes comme possédant la même quantité d'ion titane IV libre et tracer les courbes $\Delta/(SCN^-) = f(SCN^-)$. En première approximation nous trouvons pK 0,15. Nous en avons déduit $\varepsilon_c = 6\,000$ à 275 mμ.

Nous avons ensuite étudié l'extraction de ce complexe par l'alcool isoamylique. L'équilibre d'extraction étant atteint nous avons tracé les courbes $\Delta = f(\lambda)$ pour les deux phases. L'étude de ces courbes (*fig.* 2) nous a permis de conclure à l'existence dans le solvant d'un complexe incolore avec un maximum d'absorption à 278 mμ. Ce complexe contient un (SCN^-) pour un (Ti IV), car si l'on admet qu'il contient $b\,SCN^-$ pour un Ti IV on a la relation

$$\frac{[\text{Ti IV } SCN^-_b]_s^{(4-b)+}}{[\text{Ti IV}(SCN^-)]_{aq}} = \frac{(\text{Ti IV})_s}{(\text{Ti IV})_{aq}} \frac{(SCN^-)_s^b}{(SCN^-)_{aq}} \text{const.};$$

nous avons constaté par ailleurs que les rapports $(\text{Ti IV})_s/(\text{Ti IV})_{aq}$ et $(SCN^-)_s/(SCN^-)_{aq}$ restent constants à pH donné lorsque les concentrations respectives de titane et de thiocyanate varient. La condition pour que l'on ait $b = 1$ est alors que le rapport des concentrations ou des densités optiques des deux complexes soit constant lorsque les concentrations initiales dans la solution varient : nous avons trouvé pour le rapport des densités optiques des complexes dans les deux phases la valeur moyenne $2 \pm 0,4$.

K a été calculé directement par la formule (1) en dosant en phase alcool le thiocyanate et le titane total, et en tirant la concentration du titane libre dans l'alcool de la relation $(\text{Ti IV})_s/(\text{Ti IV})_{aq} = \text{const.}$ Nous avons trouvé pK 1,7 $\varepsilon_c = 7000$ à 275 mμ.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de la diéthyldiphénylurée par le nitrate de cellulose.* Note (*) de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le nitrate de cellulose (12,01 % N), fixe la diéthyldiphénylurée, dissoute dans le cyclohexane, en formant, au delà d'une certaine concentration en urée, un composé d'addition : [2 nitroglucose-1 urée]$_n$.

([6]) *J. Bjerrum Det. Kgl. Danske. Vidensk. Selsb.*, 21, 1944, p. 1.

(*) Séance du 8 juin 1952.

Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la fixation du camphre par le nitrate de cellulose. La diéthyldiphénylurée correspond, comme le camphre, à une molécule de fort encombrement stérique et possède également un groupe carbonyle actif. De telles substances dissoutes dans un solvant inerte vis-à-vis du nitrate de cellulose ne se fixent généralement sur le polymère que lorsque leur concentration dans la solution est assez importante.

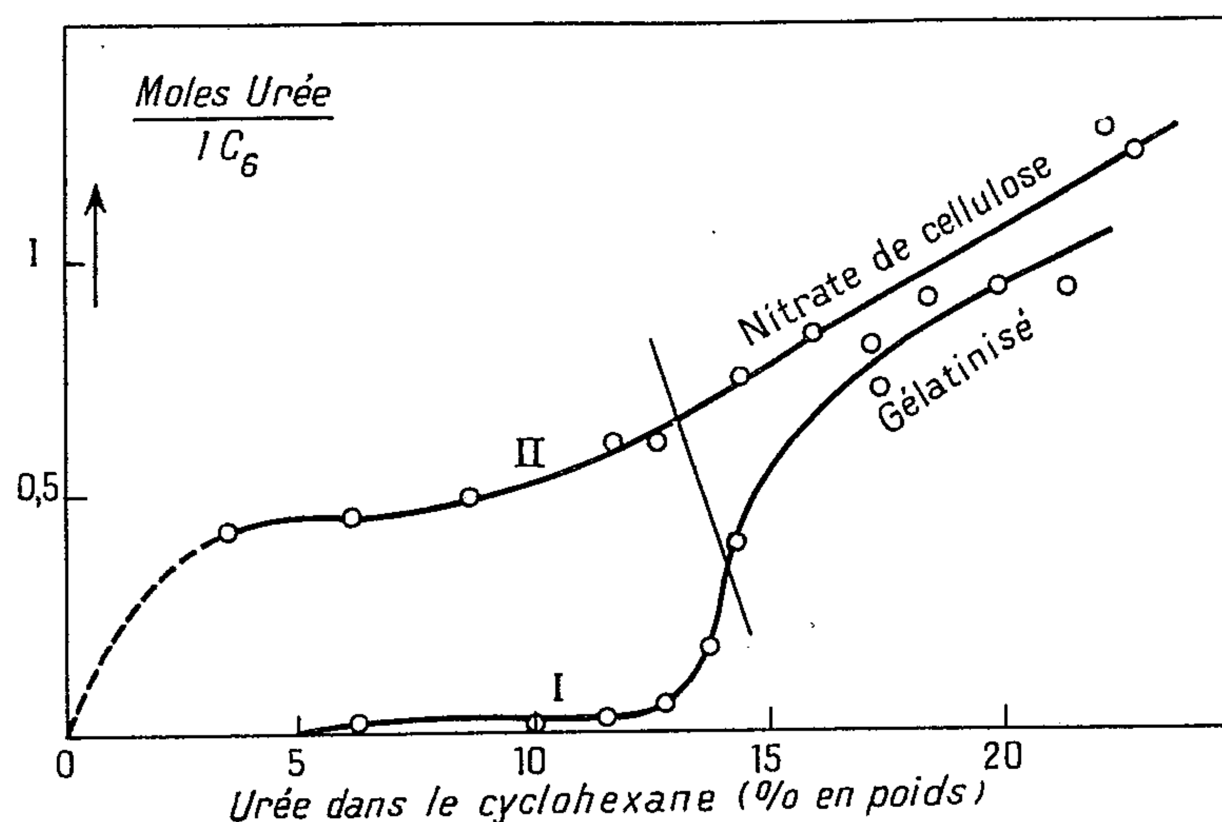
Dans une première série d'essais, des solutions cyclohexaniques de diéthyldiphénylurée (de 3,66 à 21,32 %) ont été mises en contact à 25°, pendant 15 jours avec 5 g de nitrate de cellulose en phase solide. Dans une autre série, le nitrate de cellulose a été dispersé tout d'abord à 45°, dans une solution cyclohexanique de diéthyldiphénylurée concentrée (45 à 50 %); puis par des additions de cyclohexane, la concentration en urée a été diminuée de manière à obtenir un système à deux phases, dans lequel le polymère reprécipité pourra avoir fixé une certaine quantité d'urée dans les conditions les plus favorables. Le polymère reprécipité reste alors, comme précédemment, en contact avec les solutions d'urée, à 25°, pendant 15 jours. Dans les deux séries d'expériences, l'étude de la fixation de l'urée a été effectuée par la méthode des restes décrite par M. G. Champetier [2]. Le polymère est progressivement essoré. Pour divers degrés d'essorage, un prélèvement est effectué et pesé avant et après le séchage à 65°. La différence des poids donne la quantité de cyclohexane contenue dans le prélèvement. Une extraction à l'aide du cyclohexane dans un appareil de Kumagawa, élimine l'urée et laisse le nitrate de cellulose qui est également pesé après dessiccation à 65°. On obtient par différence l'urée éliminée. Les teneurs en urée et en cyclohexane sont ensuite rapportées à un même poids de nitrate de cellulose et portées l'une en fonction de l'autre sur un graphique. La courbe représentative est une droite; extrapolée, elle donne pour la teneur de cyclohexane tendant vers zèro, la quantité d'urée intrinsèque fixée par le nitrate de cellulose. Pour les essais, où le nitrate de cellulose est gélatinisé, la droite est tracée en utilisant le seul point correspondant à l'analyse du gel et la pente définie par le rapport moléculaire urée/cyclohexane de la solution en équilibre. La figure ci-contre indique les quantités d'urée intrinsèques fixées par un motif de nitroglucose en fonction de la concentration en urée dans la solution au contact.

La courbe I (première série d'expériences) montre que par action des solutions cyclohexaniques d'urée sur le nitrate de cellulose solide, la fixation d'urée sur le polymère est nulle ou très faible, tant que la concentration

(1) F. BOYER-KAWENOKI et G. CHAMPETIER, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1053.

(2) *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5; J. NÉEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 930.

de ces solutions est inférieure à 13 %; pour des concentrations supérieures en urée, la fixation devient plus importante, mais le polymère évolue vers une masse gélatinisée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour la première fois par M. Desmaroux ([3]).



Par contre, la courbe II (deuxième série d'expériences) révèle qu'en se plaçant préalablement en phase homogène, la fixation d'urée par le nitrate de cellulose s'effectue même pour de faibles concentrations d'urée dans la solution. La courbe de fixation présente un palier dans l'intervalle des concentrations de 3,6 à 11 % d'urée, ce qui permet de conclure à la formation d'un composé d'addition moléculaire ayant pour formule approchée [2 motifs de nitrate de cellulose — 1 urée]$_n$. Le polymère se présente ensuite, comme pour (I), sous une forme gélatinisée et la fixation d'urée par le polymère augmente proportionnellement à la concentration d'urée dans la solution. Il est à remarquer que la fixation de l'urée correspondant à la courbe II demeure toujours un peu supérieure à celle de la courbe I, aux erreurs d'expériences près.

Ces deux séries d'expériences conduisent à un résultat analogue à celui déjà obtenu dans l'étude précédente avec le camphre ([1]) : la réaction *directe* entre le nitrate de cellulose en phase solide et la diéthyldiphénylurée est incomplète en raison de difficultés d'accès de l'urée aux centres actifs du polymère, mais elle s'effectue normalement si le polymère a été préalablement fortement gonflé ou dispersé dans une solution concentrée d'urée.

([3]) *Mémorial des Poudres*, 20, 1923, p. 70.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les facteurs conditionnant l'apparition de l'activité cancérogène dans les hydrocarbures aromatiques.* Note de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Alors que des relations assez satisfaisantes ont pu être établies entre l'activité cancérogène et les caractéristiques électroniques des dérivés provenant d'un hydrocarbure commun (par exemple dérivés méthylés et azotés du benzo-1.2 anthracène) ([1]), on n'a pas encore établi avec précision *les facteurs qui déterminent les conditions d'apparition de l'activité dans les hydrocarbures non substitués eux-mêmes.* Le problème n'a d'ailleurs été considéré que pour les molécules à quatre noyaux benzéniques et nous en avons récemment souligné les difficultés ([2]).

Cette Note présente les résultats de l'étude de ce problème, tant au point de vue des indices de structure statiques qu'à celui des indices dynamiques, pour tous les hydrocarbures à quatre et cinq noyaux benzéniques accolés. Le tableau contient les indices mobiles (I_K) et les énergies d'*ortho*-polarisation (E. O. P.) de la région K ainsi que les sommes des valences libres (ΣF_L) et les énergies de *para*-polarisation (E. P. P.) de la région L (appellation selon laquelle nous désignerons désormais les régions du type *mésoanthracénique*). Les calculs ont été effectués par la méthode L. C. A. O., les énergies sont en unités β ([3]).

Ce tableau conduit aux deux propositions principales suivantes :

1° L'apparition du pouvoir cancérogène dans les hydrocarbures est déterminée par l'existence d'une région K très active ($I_K > 0,777$ ou E. O. P. $< 1,05\,\beta$). Toutefois, si la molécule contient aussi une région L, une condition supplémentaire exige que cette région soit au contraire peu active ($\Sigma F_L < 1$ ou E. P. P. $> 3,5\,\beta$). Cela veut dire que, pour que la région K puisse exercer son action conduisant à la cancérisation il ne faut pas qu'il y ait dans la molécule une région L trop active dont la présence pourrait engager la molécule dans une action différente. Ces conditions sont réunies dans IX et X cancérogènes. XI, très cancérogène, est privilégié car sa région K est très active et il n'a pas de région L. Les composés I, II, III, V, VII, VIII, XIV, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII ne sont pas cancérogènes par absence d'une région K suffisamment active. La condition supplémentaire sur la région L explique l'absence d'activité dans IV, XV et XVI. Notre proposition invalide donc

---

([1]) *Voir*, par exemple, A. Pullman, B. Pullman et G. Berthier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2067 et les références qui y sont données.

([2]) A. Pullman, G. Berthier et B. Pullman, *Acta Inter. Cancer*, 7, 1950, p. 140.

([3]) Pour la définition des grandeurs étudiées et leur mode d'évaluation, *voir* par exemple B. Pullman et A. Pullman, *Les théories électroniques de la chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

		Région K.			Région L.			Activité cancérogène.
N°.	Molécule.	Liaison.	I_k.	E.O.P.	Carbones.	ΣF_L.	E.P.P.	
I.	Anthracène.......	(1–2)	(0,738)	(1,204)	9–10	1,040	3,314	—
II.	Phénanthrène.....	9–10	0,775	1,065	–	–	–	—
III.	Naphtacène.......	(1–2)	(0,741)	(1,188)	6–11	1,060	3,249	—
IV.	Benzo-1.2 anthracène...........	3–4	0,783	1,031	9–10	1,016	3,418	—
V.	Chrysène.........	1–2	0,754	1,121	–	–	–	—
VI.	Benzo-3.4 phénanthrène.........	1–2	0,762	1,102	–	–	–	+
VII.	Pyrène...........	1–2	0,777	1,058	–	–	–	—
VIII.	Triphénylène.....	(1–2)	(0,690)	(1,383)	–	–	–	—
IX.	Dibenzo-1.2.5.6 anthracène.....	3–4	0,778	1,045	9–10	0,996	3,513	+
X.	Dibenzo-1.2.7.8 anthracène.....	3–4	0,780	1,041	9–10	0,996	3,514	+
XI.	Benzo-3.4 pyrène.	6–7	0,784	1,032	–	–	–	+
XII.	Dibenzo-1.2.5.6 phénanthrène...	7–8		1,089	–	–	–	+
XIII.	Dibenzo-1.2.3.4 phénanthrène...	9–10		1,151	–	–	–	+
XIV.	Benzo-1.2 pyrène..	6–7		1,08	–	–	–	—
XV.	Benzo-1.2 naphtacène...........	3–4		1,014	6–11		3,270	—
XVI.	Pentaphène.......	6–7	0,790	1,013	5–14	1,015	3,449	—
XVII.	Dibenzo-1.2.3.4 anthracène.....	(5-6)	(0,727)	(1,241)	9–10	0,998	3,494	—
XVIII.	Pentacène........	(1–2)	(0,742)	(1,183)	6–13	1,080	3,178	—
XIX.	Dibenzo-3.4.5.6 phénanthrène...	1–2		1,090	–	–	–	—
XX.	Picène...........	11–12	0,758	1,108	–	–	–	—
XXI.	Dibenzo-2.3.7.8 phénanthrène...	9–10		1,091	1–4		3,391	—
XXII.	Dibenzo-2.3.5.6 phénanthrène...	9–10		1,071	1–4		3,389	—
XXIII.	Pérylène.........	(2–3)	(0,703)		–		–	—

l'hypothèse de certains auteurs ([4]) selon lesquels l'activité cancérogène nécessiterait l'existence de deux régions simultanément très réactives. Elle est en accord, en revanche, avec la difficulté qu'il y a à réaliser des additions moléculaires sur la région L des hydrocarbures cancérogènes non substitués ([5]).

([4]) E. Boyland, *Biochim. et Biophys. Acta*, **4**, 1950, p. 293; *J. Chim. Phys.*, **47**, 1950, p. 942; E. C. Kooymann et J. W. Heringa, *Nature*, **170**, 1952, p. 661.

([5]) *Voir*, par exemple, W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 481; L. Fieser, *Amer. J. Cancer*, **34**, 1938, p. 37 (addition d'anhydride maléique); R. Velluz, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1514; J. W. Cook, R. Martin et E. M. F. Roe, *Nature*, **143**, 1939, p. 1020 (photoxydation).

2° Le pouvoir cancérogène du benzo-3.4 phénanthrène et des composés apparentés XII et XIII, molécules qui sont dépourvues de région L mais dont la région K n'est pas, en principe, suffisamment active, doit être attribuée à une cause particulière. Remarquons à ce sujet qu'il a été montré récemment que, probablement à cause des interférences entre les positions 1′ et 5, le benzo-3.4 phénanthrène subit une déformation de structure ([6]), ([7]) qui induit dans la molécule un faible moment dipolaire ($\approx 0,7$ D) ([6]). Ce phénomène exceptionnel crée des conditions dont il n'a pas été tenu compte dans les calculs et pourrait éventuellement être responsable de l'activité des molécules de ce type. [Une déformation analogue a lieu aussi dans XIX; toutefois elle y est beaucoup plus prononcée ([7]) et se traduit par une forte destruction de planéité ([8]). Il n'est donc pas étonnant que XIX soit inactif.]

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une réaction entre le gaz ammoniac et le nitrate de magnésium bihydraté solide.* Note de M. **Joseph Heubel**, présentée par M. Louis Hackspill.

Le gaz ammoniac transforme le nitrate de magnésium bihydraté solide en un mélange de nitrate d'ammonium et d'hydroxyde de magnésium, réaction comparable à une double décomposition en solution ou en milieu fondu. Mais le réseau du nitrate d'ammonium est perturbé. Un excès d'ammoniac transforme le mélange en hexaammoniacate du nitrate de magnésium.

A la suite d'une étude sur les ammoniacates du nitrate de magnésium ([1]) qui m'a permis d'identifier trois composés binaires par fixation du gaz sur le sel anhydre, j'ai cherché à voir quel était le comportement de l'ammoniac vis-à-vis d'un hydrate : fixation avec formation d'un composé ternaire, ou réaction. J'ai choisi le nitrate de magnésium bihydraté puisque sa tension de vapeur d'eau est négligeable à température ordinaire, contrairement à celle de l'hexahydrate.

J'ai fait réagir un courant de gaz ammoniac sur $(NO_3)_2Mg, 2H_2O$ à température fixée : 0 ou 20°. Un dispositif simple permet de suivre la réaction par pesées successives, avec absorption quantitative de l'eau qui peut se former. Afin de modérer l'effet thermique, qui est relativement grand, l'ammoniac est dilué par de l'azote.

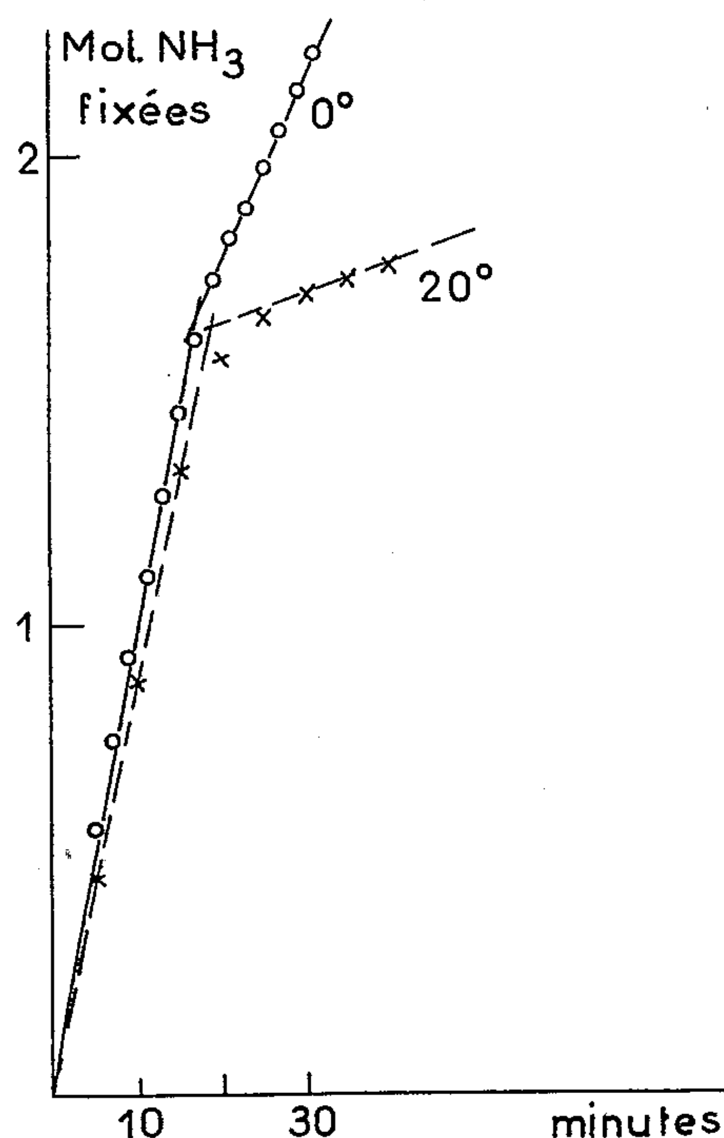
La courbe : poids d'ammoniac fixé en fonction du temps de passage des gaz à débit constant présente une cassure très nette surtout à 20°. La quantité fixée

---

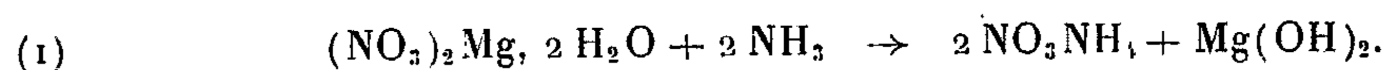
([6]) E. D. Bergmann, E. Fischer et B. Pullman, *J. Chim. Phys.*, 48, 1951, p. 356.
([7]) E. Clar et D. G. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 6235.
([8]) A. O. Mc Intosh, J. M. Robertson et V. Vand, *Nature* 169, 1952, p. 322.

([1]) Ce travail paraîtra ultérieurement.

est voisine de 1,7 mol par molécule de bihydrate (*figure*). En même temps un départ de 0,2 à 0,3 mol d'eau est observé. On ne peut donc envisager uniquement une réaction d'addition.



Cette dernière est d'ailleurs exclue par l'étude des clichés de diffraction des rayons X, qui conduit à une tout autre interprétation ([2]). La phase principale correspond au nitrate d'ammonium, ce qui manifeste la réaction

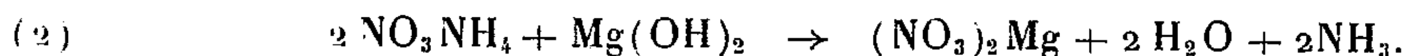


(1) $$(NO_3)_2Mg,\ 2\,H_2O + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,NO_3NH_4 + Mg(OH)_2.$$

Mais on n'explique pas la perte d'eau et la fixation de 1,7 au lieu de 2 mol NH_3. D'autre part la magnésie n'apparaît que très faiblement sur les clichés : 5 % à 10 % maximum au lieu de 26 % théoriquement. Une mauvaise cristallisation pourrait en être la cause, mais les raies sont assez fines pour que cette explication soit insuffisante. Enfin, les raies attribuées au nitrate d'ammonium présentent des écarts de l'ordre de 5 à 10′ pour l'angle de Bragg avec celles du corps pur, alors que l'appareil donne une précision de 3′. Leurs intensités relatives sont d'ailleurs différentes.

([2]) Les clichés de rayons X ont été enregistrés au Laboratoire de Rayons X, Service de Chimie physique du C. E. A. (Fort de Chatillon).

Tout se passe comme si une partie du magnésium remplaçait certains groupements ammonium dans le réseau, avec départ d'eau et d'ammoniac entraînant la réaction



$$(2) \qquad 2\,NO_3NH_4 + Mg(OH)_2 \rightarrow (NO_3)_2Mg + 2\,H_2O + 2NH_3.$$

On sait par ailleurs que l'oxyde MgO réagit sur le nitrate d'ammonium fondu en formant du nitrate de magnésium avec mise en liberté de vapeur d'eau et d'ammoniac.

J'ai vérifié la formation de $(NO_3)_2Mg$ par action de $Mg(OH)_2$ sur NO_3NH_4 fondu. D'autre part un mélange de nitrate d'ammonium et de magnésie hydratée, dans le rapport moléculaire 2/1, chauffé à 150 et 110° respectivement — donc notablement au-dessous de la température de fusion, mais à une température susceptible d'être atteinte au sein de la masse pendant la réaction de l'ammoniac sur le bihydrate — laisse un résidu solide et donne lieu à de faibles pertes d'ammoniac et d'eau. Le spectre de ce résidu concorde avec celui de notre produit de réaction : disparition presque totale des raies de $Mg(OH)_2$ et caractérisation de NO_3NH_4 avec variations de paramètres et d'intensités relatives.

Le mélange frais des deux constituants révèle les deux phases dans leurs proportions respectives. Le spectre obtenu après plusieurs jours semble indiquer une évolution du mélange dès la température ordinaire.

J'ai essayé de séparer les phases en présence sans toutefois y parvenir. L'eau ne convient pas car la magnésie réagit sur la solution de nitrate d'ammonium avec perte d'ammoniac. L'alcool méthylique semblait indiqué puisque solvant de NO_3NH_4. Mais il réagit avec le nitrate de magnésium. On arrive cependant à extraire du mélange un résidu cristallin — presque entièrement soluble dans l'eau — dans lequel le nitrate est toujours en excès par rapport à l'ammoniac et cet excès correspond au magnésium.

Le produit résultant des réactions (1) et (2) continue de réagir avec l'ammoniac. Il s'humidifie peu à peu et s'agglomère. A la saturation on caractérise l'hexaammoniacate du nitrate de magnésium. Sa formation à partir de la magnésie est facile à concevoir. NO_3NH_4 absorbe NH_3 en donnant une solution (liqueur de Divers) qui réagit avec la magnésie :



$$(3) \qquad 2NO_3NH_4 + 4NH_3 + Mg(OH)_2 \rightleftharpoons (NO_3)_2Mg,\ 6\,NH_3 + 2\,H_2O,$$

les deux molécules d'eau se saturant d'ailleurs d'ammoniac.

Cette réaction est réversible, mais plus lentement que dans le sens direct. L'hexaammoniacate se transforme en un mélange de nitrate d'ammonium et magnésie sous l'action d'un courant d'azote saturé de vapeur d'eau.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par microscopie électronique, d'une sous-structure fine des cristaux de l'aluminium et de ses alliages.* Note de (*) MM. PIERRE BUSSY et GEORGES CHAUDRON, présentée par M. Albert Portevin.

Nous avons étudié par les techniques de microscopie électronique des structures très fines apparaissant sur l'aluminium et ses alliages; ce travail a déjà fait l'objet d'une publication (1). Un Mémoire récent de Hunter et Robinson (2) nous incite à présenter dès maintenant nos derniers résultats.

Nous avons montré en particulier que cette structure est très visible sur les alliages aluminium-cuivre contenant de 0,5 à 4 % de cuivre. Cette structure se montre le plus souvent sous l'aspect de sillons extrêmement fins dont la régularité et l'orientation semblent en relation directe avec l'orientation des cristaux sur lesquels elle apparaît. La distance moyenne entre ces sillons est assez constante d'un cristal à un autre et elle est comprise entre 900 et 1200 Å. Cependant, sur un nombre relativement faible de cristaux, on n'obtient pas la structure en sillons mais une structure à contours polygonaux de dimensions analogues et qui semble correspondre à une orientation différente du cristal support.

La structure fine apparaît sur tous les alliages que nous avons examinés après un polissage électrolytique suivi d'une oxydation anodique.

Les figures 1 et 2 montrent l'aspect de la structure fine aux joints de deux et trois cristaux; on s'aperçoit que l'orientation des sillons est sensiblement constante sur toute l'étendue d'un cristal mais présente des ondulations locales assez importantes. Ceci cependant n'est pas une règle absolue, car sur certains grains le parallélisme est presque rigoureux. On peut constater également qu'au voisinage du joint de grain il apparaît une certaine désorganisation de l'orientation qui est particulièrement accentuée au point de jonction de trois cristaux. Enfin, à l'intérieur des grains, on constate des défauts qui montrent un sillon supplémentaire en insertion entre deux autres, selon le schéma d'une dislocation de Taylor.

L'autre aspect que peut affecter la structure fine est montré par la figure 3; les sillons sont superposés à des lignes de glissement obtenues en donnant un allongement au cristal. Sur la surface de celui-ci, on aperçoit des contours polygonaux, alors que sur la bande de glissement on voit des alignements, ce qui suggèrerait dans l'épaisseur du cristal l'existence

---

(*) Séance du 8 juin 1953.

(1) P. BUSSY, Communication au Congrès de Métallurgie, octobre 1952 (sous presse).

(2) *J. Metals*, 1953, p. 717-722.

de prismes allongés suivant une même direction. Suivant l'orientation du plan de sectionnement, on aurait ainsi l'apparence des sillons ou des polygones.

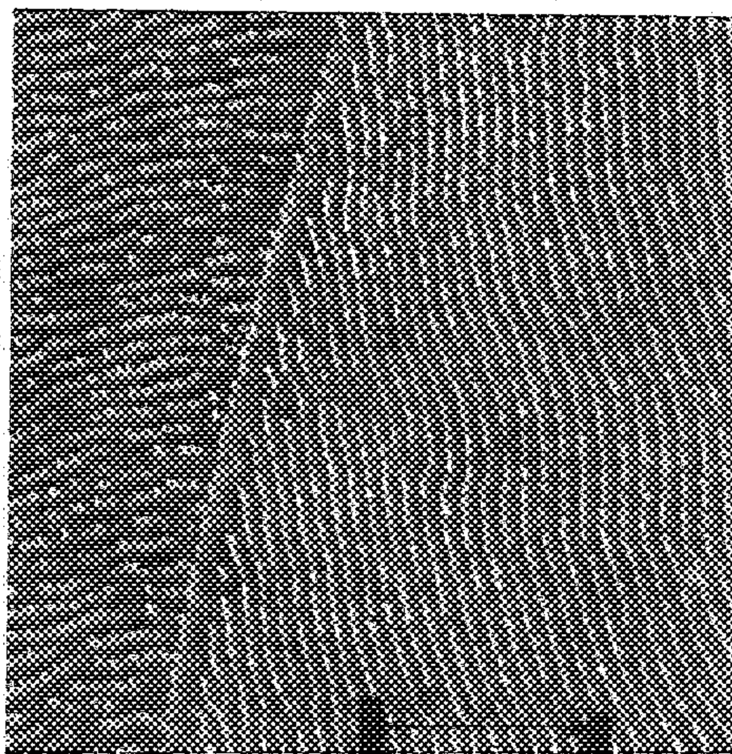


Fig. 1.

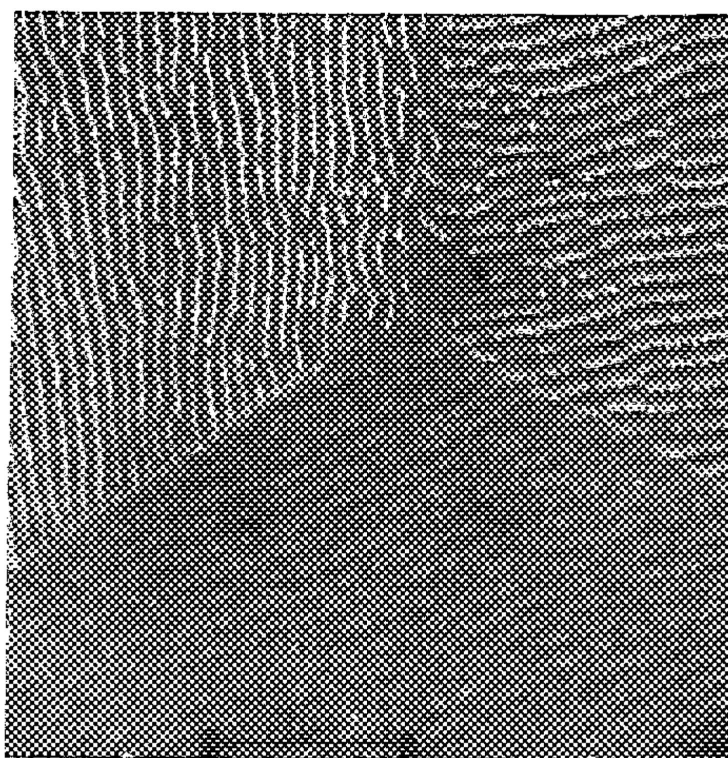


Fig. 2.

Nous avons constaté dans le cas des alliages aluminium-cuivre à 4 % trempés et soumis à un revenu de quelques minutes à 350° C, provoquant l'apparition de plaquettes de précipité de la phase θ′, que la structure

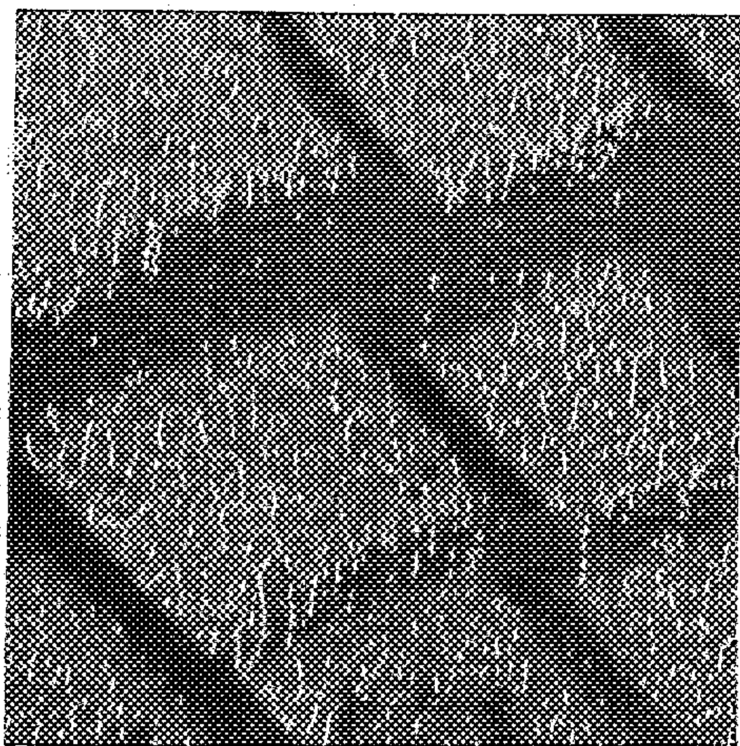


Fig. 3.

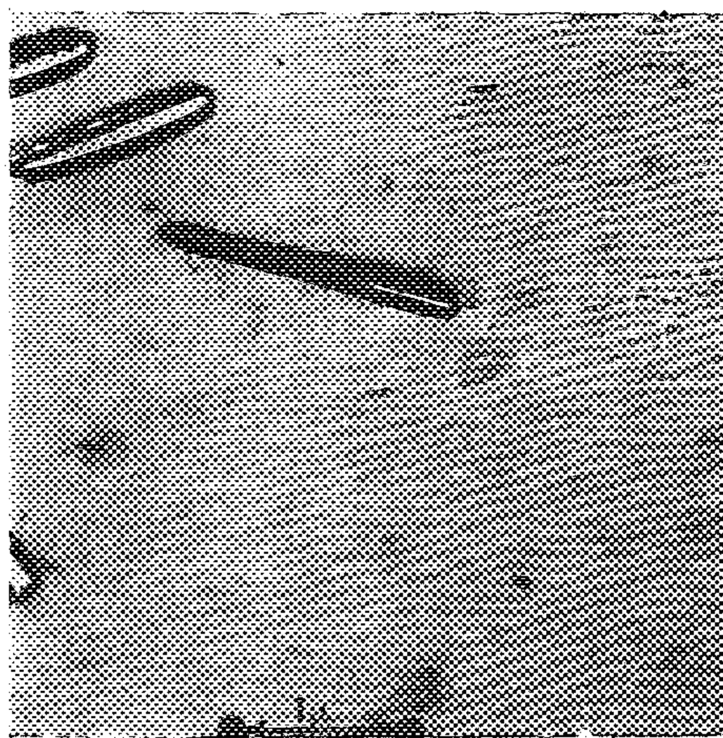


Fig. 4.

fine s'estompait progressivement dans la zone appauvrie en cuivre. Cet aspect est montré sur la figure 4. On pourrait suggérer deux explications à ce phénomène :

1° La structure fine serait étroitement liée au phénomène de précipitation et disparaîtrait au cours de la coalescence de la phase précipitée; mais, dans ces conditions, il deviendrait difficile de comprendre l'existence de la structure fine que l'on observe même sur l'aluminium pur.

2° Comme la structure fine est particulièrement visible sur des alliages aluminium-cuivre et sur les aluminiums impurs, on pourrait envisager l'existence d'une concentration anormale des atomes étrangers aux joints de la sous-structure. Ce phénomène serait moins visible dans le cas d'une précipitation qui provoque une diminution de la concentration en atomes étrangers et la sous-structure serait difficilement décelable, comme dans le cas de l'aluminium très pur.

Les dimensions de l'ordre de 1000 Å de ces domaines rappellent l'hypothèse de la structure mosaïque introduite en 1913 par Darwin et Moseley [3] pour expliquer certains aspects de la diffraction des rayons X par les cristaux.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des échangeurs de cations sur les cyclohexanols.* Note de MM. **Pierre Mastagli, Zafiri Zafiriadis** et **Édouard Swistak**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent que les échangeurs de cations peuvent remplacer l'acide sulfurique pour déshydrater des alcools cycliques.

La plupart des échangeurs de cations étant des dérivés sulfonés polymérisés, nous avons pensé que l'on pouvait s'en servir pour déshydrater le cyclohexanol et les cyclohexanediols.

Ils ont l'avantage sur l'acide sulfurique de ne point se dissoudre dans le mélange et d'être beaucoup moins brutaux.

Ils ont aussi l'avantage de fournir directement par simple distillation les produits de déshydratation qu'on peut attendre, sans qu'il soit nécessaire, pour isoler ces produits, de neutraliser les mélanges obtenus, car la fonction $—SO_3H$ reste fixée sur la résine synthétique jusqu'à la fin de la réaction.

Dans ce travail, l'échangeur employé est un phénol sulfoné, polymérisé au moyen de formol.

Partie expérimentale. — 1° *Essai sur le cyclohexanol.* — 100 g de cyclohexanol sont chauffés dans un ballon à distiller de 250 cm³ à 145-155° (température mesurée dans le ballon) pendant 12 h avec 10 g d'échangeur.

Le produit recueilli dans le récepteur pendant le chauffage donne après distillation 65 g de cyclohexène, 13 g d'eau et 4 g de cyclohexanol.

---

(3) *Phil. Mag.*, 26, 1913, p. 210.

2° *Essai sur le cyclohexanediol*-1.2. — 25 g de cyclohexanediol-1.2 avec 2,5 g d'échangeur sont chauffés à 185°. On élève progressivement la température et l'on arrête le chauffage au bout de 6 h, après avoir atteint 235°. On obtient après distillation 4 g d'eau, 4,5 g de cyclohexadiène-1.3 et 5 g de cyclohexène-1 ol-1.

3° *Essai sur le cyclohexanediol*-1.3. — 10 g de cyclohexanediol-1.3 sont chauffés pendant 3 h à 180-205° avec 1 g d'échangeur. On obtient après distillation 1,5 g d'eau, 2,5 g de cyclohexadiène-1.3 et 1 g de cyclohexène-1 ol-3.

4° *Essai sur le cyclohexanediol*-1.4. — 25 g de cyclohexanediol-1.4 avec 2,5 g d'échangeur sont chauffés pendant 7 h à 160-175°. On obtient après distillation 4 g d'eau, 6 g de cyclohexadiène-1.4 et 4 g de cyclohexène-1 ol-4.

Il est à noter que la quantité de cyclohexadiène est plus importante si l'on fait monter la température lentement, tandis que la réaction effectuée rapidement donne plus de cyclohexénol. En effet, une élévation rapide de température fait distiller le cyclohexénol qui se forme d'abord et le soustrait ainsi à l'action de l'échangeur.

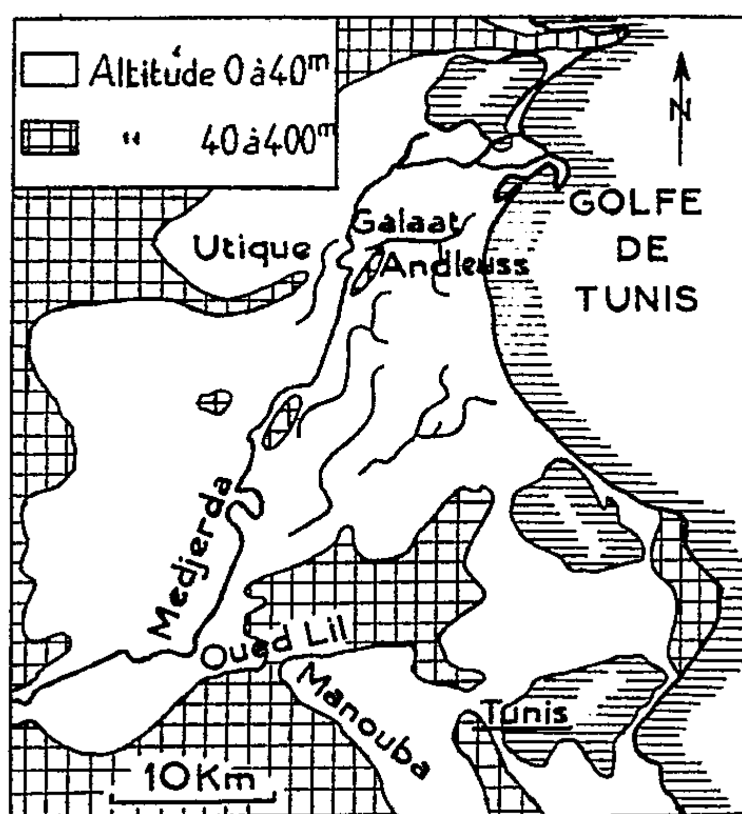
OCÉANOGRAPHIE. — *Sur les déplacements de l'embouchure de la Medjerda et les caractères de son delta.* Note (*) de M. **Jean Pimienta**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Pour l'auteur, la Medjerda traversait le site de Tunis. En adoptant son embouchure actuelle, elle a établi un delta très récent, caractérisé par des séquences marines et continentales, dont la morphologie et la dynamique actuelle permettent d'expliquer le caractère cyclique.

La sédimentation dans la région de Tunis est, à première vue, assez énigmatique. Le bassin continental de la Manouba est rempli d'alluvions sur une épaisseur supérieure à 560 m et il n'y a pas de cours d'eau pour les avoir apportées; les flèches sableuses qui ferment la lagune de Tunis se sont avancées dans le golfe malgré l'absence apparente d'apports alluviaux. La lagune elle-même, avec, au rivage, une épaisseur de 360 m de matériel allogène d'aspect fluviatile, évoque une embouchure. Or la vallée de Tunis existe, quoique privée de fleuve, et un nivellement au 1/5 000° a permis d'en établir le profil; à peu près nulle à l'embouchure, la pente passe à 6,5 ‰ entre les collines rapprochées du Belvédère et de la Kasbah, puis diminue sur le plateau de la Manouba favorable aux méandres.

(*) Séance du 8 juin 1953.

Au lieudit Oued Lil un seuil haut de 20 m barre la vallée et la sépare du bassin de la Medjerda. La rive droite y est formée de Plioquaternaire continental à pendage aval. Un banc sablogréseux supporte une strate argileuse inclinée à 20°, qui semble avoir favorisé un glissement dont il subsiste des témoins probants : loupes de terrain, fragments provenant du sommet emballés dans la pente; la cicatrice du décollement est elle-même visible. Il en reste un paquet d'argile compacte, creusé d'une mare et



formant verrou. S'il ne peut être tenu pour absolument certain que le glissement a suffi à fermer la vallée, cela semble cependant probable et l'existence d'une ancienne Medjerda passant par Tunis, puis détournée par ce barrage, est une hypothèse séduisante, qui conduit à une interprétation spatiale et chronologique satisfaisante de la morphologie du delta actuel. Le fleuve se serait frayé son nouveau lit à travers un synclinal de Pliocène marin éloigné d'une quarantaine de kilomètres en remaniant sa « courbe de lit »; le changement serait récent puisque le modelé n'a pas varié.

L'évolution ultérieure du delta dépend d'ailleurs en grande partie de la dynamique littorale. La Medjerda qui draine un bassin de 20 000 km² charrie environ 1 milliard de mètres cubes par an, surtout pendant les crues hivernales. Le débit solide, faible en étiage, peut atteindre 5 % pour les grosses crues; les ingénieurs de la Direction des Travaux Publics responsables de l'aménagement de la basse vallée l'estiment approximativement à 17 millions de tonnes annuelles. Granulométriquement les phases fines, inférieures à 0,02 mm, prédominent à 75 %. Le littoral de la Tunisie septentrionale, abrité du climat intérieur par l'orographie,

est soumis presque exclusivement au vent du Nord, qui balaie tangentiellement le rivage du delta. Il fait refluer le débit solide et le maintient en grande partie dans une baie aplatie en engraissement rapide, comme le montre, sur les photos aériennes, la teinte laiteuse conférée aux eaux. Des rides sous-marines se forment parallèlement aux plages, mais ne concourent guère à l'accroissement de l'extrémité distale du delta. Là, l'embouchure s'infléchit vers le Sud, suivant une déviation périlittorale analogue à celles observées pour des bras secondaires du Rhône ([1]). Il est normal que la Medjerda se comporte en cours d'eau modeste avec ses longs étiages de 3 à 4 m^3/s et son débit solide fin, qui s'éloigne immédiatement en flottation, mais reste cependant dans la baie. Le delta a cela d'original qu'il combine une morphologie de bras mort avec une évolution active. Les levées sableuses en inflexion périlittorale ont avancé de 2 km depuis 1935 et délimitent un lagon d'eau dormante, ouvert au Sud et que les vases sont en train d'atterrir. Bientôt une bifurcation semble devoir se former et redonner de la pente au cours terminal en raccourcissant l'arc infléchi par sa corde : elle déportera l'embouchure à la fois vers le large et vers le Sud. Deux anciennes bifurcations sont d'ailleurs visibles en amont et au Nord.

Précédemment l'alluvionnement n'affleurait pas l'ouverture de la baie sur le golfe et la mer s'était avancée de 40 km jusqu'à la pointe de la profonde baie triangulaire aux rives antéquaternaires, s'enfonçant vers le Sud-Ouest. La régression qui a suivi est marquée par quatre groupes de lits successifs, traçables sur photos aériennes, avec, à leurs extrémités, des bifurcations témoignant des mêmes inflexions périlittorales. Mais si les actions littorales déviaient les embouchures vers le Sud, le comblement progressif de la baie entraînait en définitive leur migration vers le Nord. La phase terminale est historiquement connue, et elle a été rapide avec l'alluvionnement du port romain d'Utique, maintenant situé à 11 km dans les terres. L'atterrissement a été suivi de remaniements des profils d'équilibre lagunaires et fluviatiles et de sédimentation continentale.

Dans l'avenir la rive Nord, privée d'apports sédimentaires par suite du déplacement de l'embouchure vers le Sud, sera tôt ou tard attaquée par la mer qui démantèlera le fragile assemblage des vases et des cordons littoraux pour rétablir une mer d'Utique prête à être comblée au cours d'une phase ultérieure. La présence en profondeur de plusieurs séquences sédimentaires avec alternance de formations marines et continentales s'expliquerait par une succession de cycles évolutifs analogues accompagnant la lente subsidence de cette région.

([1]) A. RIVIÈRE et C. DUBOUL-RAZAVET, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 186.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action protectrice de la β-mercaptoéthylamine, vis-à-vis des effets toxiques sur les cellules d'*Allium Cepa L., *d'un composé du groupe des radiomimétiques : la β β' β″-trichloréthylamine.* Note de MM. **Guy Deysson** et **René Truhaut**, présentée par M. René Souèges.

Dans des conditions convenables, la β-mercaptoéthylamine protège contre les effets cytotoxiques de la β β' β″-trichloréthylamine, en laissant toutefois subsister certains troubles chromosomiques. A des concentrations plus élevées, elle provoque elle-même une diminution de la croissance et de l'activité mitotique.

Bacq et Herve ([1]) ont montré récemment que la β-mercaptoéthylamine (cystéinamine), $HS\text{-}CH_2\text{-}NH_2$, protège aussi bien l'homme et les animaux (Souris, Infusoires) que les végétaux (plantules de Pois) contre l'action nocive des rayons X. Il nous a paru intéressant de rechercher si cet effet protecteur se retrouve dans le cas des composés chimiques dits radiomimétiques. Parmi ceux-ci, nous avons choisi, pour une première série d'expériences effectuées sur des cellules végétales, une substance de la série des « moutardes », la β β' β″-trichloréthylamine, dont l'action a déjà été étudiée sur le même matériel, notamment par Battaglia ([2]).

Dans des expériences préliminaires, nous avons étudié l'influence de la cystéinamine elle-même. Lorsque des bulbes d'*Allium Cepa* sont placés sur une solution à 0,05 % dans du liquide de Knop au demi, les méristèmes radiculaires montrent de nombreuses cinèses normales pendant les trois premiers jours, puis l'activité mitotique diminue et cesse complètement; on observe alors certaines cellules binucléées. Une solution à 0,1 % provoque la cessation de l'activité mitotique en 24 h, bientôt suivie d'une pycnose nucléaire générale; enfin, des solutions plus concentrées sont rapidement mortelles. Le dérivé oxydé de la cystéinamine (cystinamine) est encore moins toxique et de nombreuses cinèses persistent après 6 jours de traitement par des solutions à 0,05 et 0,1 %. Ces diverses observations nous ont conduits à utiliser, pour rechercher une action protectrice éventuelle, un traitement de quelques heures par des solutions à 0,05 et 0,1 %.

Trois séries d'expériences ont été réalisées :

1° Un bulbe possédant des racines de 2 à 3 cm a été sectionné longitudinalement en trois, de façon à fournir trois lots de racines semblables. L'un des lots a été placé sur liquide de Knop au demi, le second, sur le même milieu additionné de chlorhydrate de ββ'β″-trichloréthylamine (0,010 %) et le troisième, sur le même milieu additionné à la fois de trichloréthylamine comme précédemment et de cystéinamine (0,05 %); le traitement a duré 3 h, puis les trois lots ont été placés sur liquide de Knop au demi. Vingt-quatre heures plus tard, on observe, chez les racines traitées par la trichloréthylamine seule, la cessation complète de la croissance; après coloration des méristèmes par l'orcéine acétique, la dissociation des cellules est très difficile; les noyaux sont souvent déformés, amiboïdes; les seules images mitotiques présentes sont des prophases : il s'agit de mitoses qui sont

---

([1]) Z. M. Bacq et coll., *Arch. int. Physiol.*, 59, 1951, p. 442-447 et *Bull. Acad. roy. Méd. Belg.*, 17, 1952, p. 13-58.

([2]) *Atti Accad. nat. Lincei, Rendic. Cl. Sci. fis. mat. nat.*, 4, 1948, p. 771-776.

bloquées à ce stade car l'allongement des racines est définitivement arrêté. Les méristèmes des racines traitées par la trichloréthylamine en présence de cystéinamine présentent au contraire un aspect absolument normal et une activité mitotique notable, bien que plus faible que celle des témoins (par exemple, 969 cinèses en tout dans un méristème traité, contre 3044 chez un témoin). Les proportions des différents stades mitotiques ne sont pas modifiées, mais on observe un petit nombre de cas de fragmentation et d'agglutination chromosomiques (0,8 % du nombre des métaphases, 4 % du nombre des anaphases et 4 % du nombre des télophases). L'allongement moyen des racines est, pendant les trois jours qui suivent le traitement, légèrement inférieur à celui du lot témoin.

2° Un bulbe a été sectionné longitudinalement en quatre; le premier lot de racines a été placé sur liquide de Knop au demi; le second a été traité par la trichloréthylamine (0,010 %); le troisième, par la trichloréthylamine en présence de cystéinamine (0,05 %) et le quatrième par la trichloréthylamine en présence de cystinamine (0,05 %); après 6 h, tous les lots ont été replacés sur liquide de Knop au demi. Dans ces conditions, la trichloréthylamine employée seule, provoque une intoxication mortelle et, le troisième jour, les racines sont flaccides. Le disulfure, n'exerce aucune influence, tandis que, par contre, la cystéinamine protège efficacement contre l'intoxication : après 24 h, les méristèmes ont un aspect normal avec, cependant, une activité mitotique un peu plus réduite que chez les témoins; quelques rares figures présentent des troubles chomosomiques (agglutination). Les jours suivants, ces racines continuent à s'allonger et sont morphologiquement normales.

3° Enfin, une dernière série d'expériences a été effectuée, dans les mêmes conditions que la deuxième, mais avec une concentration en trichloréthylamine de 0,015 % et une durée de 4 h 30. Les résultats en ont été assez semblables : intoxication irréversible par la trichloréthylamine, intoxication qui n'est pas empêchée par le disulfure mais contre laquelle protège très efficacement la cystéinamine.

En conclusion, dans des conditions convenables, la cystéinamine est capable d'empêcher une intoxication léthale des racines d'*Allium Cepa* L. par la trichloréthylamine et de permettre la continuation de l'activité mitotique et de la croissance; cette protection n'empêche pas cependant, la persistance de quelques troubles chromosomiques (agglutination, fragmentations). D'autres expériences, effectuées sur les plantules de Pois, ont conduit à des conclusions analogues; elles seront rapportées ailleurs.

GÉNÉTIQUE. — *Sur la localisation du gène S et sur quelques particularités du crossing-over chez* Podospora anserina. Note (*) de Mlle **Francine Monnot**, présentée par M. Roger Heim.

Chez *Podospora* le locus du gène *S*, responsable de la formation de barrages est sur le même bras chromosomique que le gène *I* déjà connu où il semble qu'un crossing-over unique se produise régulièrement. Le chiasma n'est pas localisé, mais aux basses températures il tend à se produire dans la région moyenne de ce demi-chromosome.

La confrontation d'une souche *S* et d'une souche *s* de *Podospora anserina*

(*) Séance du 8 juin 1953.

fournit un barrage qui ne s'oppose pas à la réalisation des phénomènes sexuels ([1]). La ségrégation observée dans les asques hybrides S/s est typiquement mendélienne : les gènes S et s constituent un couple d'allèles. Toutefois, à la place des spores s attendues, ces asques produisent des spores qui engendrent un mycélium inapte à former un barrage au contact de souches S : on pense qu'elles portent cependant le gène s, mais que leur cytoplasme est modifié sous l'action du gène S et on les appelle s^S (*loc. cit.*).

Cette particularité n'entraîne aucune difficulté quant à la localisation du gène S. La seule difficulté technique relative à cette étude est créée par le manque de netteté des barrages au contact de deux souches dont l'une est marquée par certains des gènes affectant la morphologie du mycélium (*brachynema* : b et *Incolore* : I, par exemple) ([2]). On la résout, soit en analysant uniquement la fraction de la descendance à phénotype *sauvage*, si le gène marqueur est récessif (b); soit, dans l'étude des croisements comportant le gène dominant I, en réalisant les confrontations des souches filles avec une souche sI sur un milieu riche en glucose qui permet la pigmentation des souches I, non colorées sur le milieu au maïs habituel.

Les croisements $(S+) \times (s-)$ ou $(S-) \times (s+)$ engendrent des spores uninucléées $(S-)$, $(S+)$, $(s-)$, $(s+)$, en nombres statistiquement égaux. Les couples S/s et $+/-$ sont donc indépendants et les barrages entre les souches S et s ne sont pas assimilables aux « barrages sexuels » de Vandendries ([3]).

L'analyse des asques hétérozygotes pour S/s et l'un des couples D/d, P/p, B/b ([2]) révèle l'indépendance entre S/s et ces couples.

L'étude des 272 asques issus de croisements intéressant les couples S/s et I/i ($SI \times si$ ou $Si \times sI$) a fourni les résultats suivants :

a. 77 des 78 asques postréduits pour les deux couples de gènes ne contiennent que des noyaux parentaux, soit SI et si, soit Si et sI, le dernier étant à quatre types nucléaires.

b. Il en est de même pour 45 des 48 asques préréduits pour les deux couples, les trois autres étant à deux types nucléaires recombinés.

c. Les 136 autres asques sont préréduits pour l'un des couples et postréduits pour l'autre, donc à quatre types nucléaires. Parmi eux, l'énorme majorité, soit 132, est postréduite pour I/i; 4 seulement sont postréduits pour S/s.

([1]) RIZET, *Rev. Cytol. et Biol. Vég.*, 13, 1952, p. 51-92.

([2]) Les propriétés des souches mutantes utilisées ici ont été décrites par Rizet et Engelmann (*Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 11, 1949, p. 201-304).

([3]) *Genetica*, 16, 1934, p. 389-400.

La présence presque exclusive de noyaux parentaux dans les deux premières catégories révèle une liaison entre les gènes *S* et *I*. Le pourcentage de recombinaison, calculé à partir des nombres cités, égal à 24,3 %, mesure la distance entre les loci des deux gènes. Par ailleurs, la distance propre de chacun des gènes au centromère est approximativement égale au demi-pourcentage de postréductions, soit, d'après les proportions des divers types d'asques étudiés ci-dessus, à environ 15 unités pour *S* et 39 unités pour *I*. La différence entre ces deux distances (24 unités) est précisément égale au pourcentage de recombinaison (24,3) : on peut donc en conclure que les gènes *S* et *I* sont sur le même bras chromosomique.

L'ensemble de ces résultats : liaison entre les gènes *S* et *I*, rareté exceptionnelle des asques postréduits ou préréduits pour les deux couples à noyaux recombinés, très faible nombre d'asques postréduits pour *S/s* et préréduits pour *I/i*, rappelle de près les faits relatifs à la liaison entre le gène *flexuosa* (*f*) et le *signe* (4). L'hypothèse la plus simple est d'admettre à nouveau l'existence d'un chiasma unique, constant, non localisé sur le bras chromosomique envisagé.

Une postréduction traduit toujours la présence de chiasmas entre le centromère et le locus du gène envisagé (5); pour les couples *F/f*, +/—, *S/s*, *I/i*, elle indique plus spécialement que le chiasma unique a eu lieu entre le centromère et leurs loci. L'augmentation du pourcentage de postréduction du couple *F/f* aux basses températures (4) traduit le fait que la fréquence d'apparition du chiasma unique entre le centromère et le locus de *F* s'est accrue : l'emplacement moyen du chiasma est plus proche du centromère. La même conclusion se dégage de l'étude des variations de la fréquence de postréduction du couple *I/i* : 78,3 ± 2,0 % à 26° à 93,8 ± 0,9 % à 11° (4). Au contraire, la fréquence de postréduction du couple *S/s* diminue lorsque la température décroît 13,3 ± 2,2 % à 25°; 9,4 ± 1,8 % à 20°; 2,4 ± 0,3 % à 12°; il semble donc que le chiasma unique tend alors à s'effectuer au delà du locus de *S*, c'est-à-dire plus loin du centromère.

On peut concilier ces deux conclusions, contradictoires en apparence, en admettant que le chiasma unique envisagé tend à se localiser, aux basses températures, dans la région moyenne du bras chromosomique.

---

(4) RIZET et ENGELMANN, *loc. cit.*

(5) LUDWIG, *Z. ind. Abs. Vererb.*, 73, 1937, p. 332-346.

MYCOLOGIE. — *Comportement nucléaire des spores, germinations et mycéliums de quelques* Corticium *et* Glœocystidiellum. Note de M. **Jacques Boidin**, présentée par M. Roger Heim.

L'étude du comportement nucléaire de 40 espèces de *Corticium* et *Glœocystidiellum* au cours de leur développement montre que l'on peut les classer en plusieurs groupes. L'évolution nucléaire des mycéliums est généralement liée à l'état uni- ou binucléé de la basidiospore.

Nous avons étudié la répartition des noyaux au cours du développement de divers *Corticium* sensu lato et *Glœocystidiellum*, notamment dans la spore, la germination, les mycéliums primaires et secondaires.

H. C. Yen (1) (2), sur les Agaricales, et nous-même sur les *Stereum* (3) avons déjà fait remarquer l'importance de l'état uni- ou binucléé de la basidiospore lors de sa projection, sur le comportement ultérieur des mycéliums. Ceci nous incite à classer les espèces étudiées ici en divers groupes définis d'abord par le nombre de noyaux de la spore puis par le comportement des mycéliums :

Groupe I : *Spores uninucléées.* — Section A : articles des germinations et haplontes à un noyau, ceux des diplontes binucléés et bouclés : *Corticium sambuci* (Pers.), *albo-cremeum* Hoehn. et Litsch., *cremeo-album* Hoehn. et Litsch., *glaucinum* B. et G., *confluens* Fr., *tulasnelloideum* Hoehn. et Litsch., *Trechispora brinkmanni* (Bres.) du groupe I de Biggs (4), *niveo-cremea* (Hoehn. et Litsch.) du type A, *Glœocystidiellum porosum* (Berk. et Curt.), *tenue* (Pat.) (gr. I et II) (5), *pallidum* (Bres.). Parmi ces derniers, *C. sambuci* montre des chlamydospores, *C. tulasnelloideum* des conidies uninucléées sur l'haplonte, binucléées sur le diplonte, *Gl. tenue* et *pallidum* des stéphanocystes, et enfin *T. niveo-cremea* des oïdies uninucléées sur le polysperme.

Ont un comportement analogue : *Trechispora brinkmanni* (gr. II de Biggs), *T. niveo-cremea* (type B), *Gl. tenue* (gr. III), mais ici le mycélium primaire uninucléé se transforme de lui-même en un mycélium binucléé et bouclé; ces espèces font donc preuve d'une homothallie curieuse, explicable par un phénomène comparable à la « mutation hétéro-homothallique », mais qui se produirait obligatoirement pour tous les haplontes. Remarquons à ce propos que les oïdies du *T. niveo-cremea*, type B, apparaissant sur le mycélium bouclé, sont uninucléées, et donnent naissance à

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1689.
(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2228.
(3) J. Boidin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1096.
(4) *Mycologia*, 30, (1), 1938, p. 64-78.
(5) J. Boidin, *Bull. Soc. Mycologique France*, 76, (4), 1950, p. 204.

des hyphes uninucléées qui, après quelques semaines, se montrent, comme pour les cultures dérivées d'une basidiospore, bouclées et binucléées.

Section B : germinations cénocytiques, monospermes cénocytiques ou semblables au polysperme, ce dernier étant binucléé et bouclé dans son mycélium aérien, sans boucles et très cénocytique dans son mycélium submergé : *Corticium lividum* Pers. et *C. ochraceo-fulvum* (B. et G.) qui sont hétérothalles, *C. subcostatum* (Karst.) qui est homothalle et les *C. subseriale* B. et G. et *umbratum* B. et G. dont nous ne pouvons affirmer l'homo- ou l'hétérothallie. Toutes ces espèces font partie des *C.* section *Ceracea* B. et G. groupe *b*, à l'exception du *C. subcostatum* qui doit y trouver aussi sa place; toutes possèdent des chlamydospores bien différenciées.

Groupe II : *Spores binucléées.* — Section A : germinations peu cénocytiques, haplontes uninucléés; diplontes binucléés et bouclés : *C. evolvens* Fr. et *Glœocystidiellum lactescens* (Berk.).

Section A′ : comportement identique à la section A, mais diplonte binucléé sans boucle : *C. portentosum* Berk. et Curt. et *Glœocystidiellum radiosum* (Fr.).

Section B : germinations et haplontes cénocytiques, diplontes binucléés et bouclés : *C. cæruleum* Schrad. et *C.* (*Aleurodiscus*) *polygonioides* Karst.

Section C : germinations, monospermes et polyspermes cénocytiques, ces dernières à boucles très rares : *C. tuberculatum* Karst. et un *C.* section *Læta*; tous deux sont homothalliques.

L'obtention de germinations et de cultures monospermes est parfois difficile, et nous ne possédons pour un certain nombre d'espèces que des renseignements partiels; ce sont :

a. se rapportant au groupe I section A : *C. vellereum* Ell. et Crag., *lundellii* Bourd., *baculiferum* B. et G., *microsporum* (Karst.), *amianthinum* B. et G., *sulphureum* (Pers.), *Pellicularia subcoronata* (Hœhn. et Litsch.), *Glœocystidium punctulatum* (Cooke), dont les spores sont uninucléées et les diplontes binucléées et bouclés. Parmi ceux-ci, *C. vellereum* possède des conidies chlamydosporoïdes;

b. se rapportant au groupe I section A′ : *Pellicularia flavescens* (Bon.), *vaga* (Berk. et Curt.), *Ceratobasidium cornigerum* (Bourdot), qui ont des spores à un noyau et des diplontes binucléés sans boucle. Entre ces derniers et la section A se place le *C. centrifugum* sensu Bres., dont les boucles sont inconstantes;

c. se rapportant au groupe II section A ou B : *Glœocystidiellum leucoxanthum* (Bres.), dont les pores sont binucléées, les germinations cénocytiques et les polyspermes binucléés et bouclés.

Si l'on veut considérer comme « normal » le cas le plus fréquent, à savoir : spores, articles des germinations et haplontes uninucléés, ceux des diplontes binucléés et bouclés (gr. I A), il est intéressant de remarquer que le compor-

tement aberrant commence toujours par se manifester dans la spore ou lors de sa germination et, de là, peut gagner l'haplonte puis le diplonte. Inversement nous n'avons pas rencontré d'espèces dont le développement n'est aberrant que dans le diplonte.

L'homothallie se rencontre dans les groupes I A, I B et II C; elle n'est donc pas liée à un type de répartition nucléaire, mais se rencontre aussi bien parmi les espèces à comportement « normal » que parmi celles au comportement le plus aberrant.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'influence exercée par l'activation du gemmage du Pin maritime sur la structure du noyau des cellules du tronc de l'arbre.* Note de M. ROGER DAVID, transmise par M. Pierre Dangeard.

La pulvérisation d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 60 % sur les cares de Pin maritime (type bark-chipping) [1] provoque un accroissement moyen de la coulée de la gemme de 35 % environ. J'ai montré précédemment que cette augmentation ne paraît pas ralentir d'une façon appréciable la croissance en longueur de la flèche et des rameaux de l'arbre ni la croissance en épaisseur du tronc [2]. D'après ces premiers résultats, la vitalité de l'arbre ne paraît donc pas diminuée par le traitement.

Toutefois, avant de rechercher par quel mécanisme l'accroissement en oléorésine se trouve augmenté, il importait de savoir jusqu'à quelle profondeur l'acide altère les cellules vivantes du bois et jusqu'à quelle hauteur il exerce cette action au-dessus de la care.

Le noyau est un des constituants cellulaires les plus importants au point de vue physiologique et grâce aux techniques cytologiques il est possible d'observer ses altérations. De telles modifications de la structure permettent donc de déceler la présence de l'acide et de noter par conséquent à partir de quel niveau son influence ne paraît plus s'exercer.

Nous avons donc effectué à l'aide d'une tarière sonde plusieurs prélèvements : à divers niveaux sur la care de l'année ou de l'année précédente et au-dessus de cette care, c'est-à-dire sur une région non blessée du tronc de l'arbre. Au moment de cette opération, chaque carotte de prélèvement a été coupée en tranches de 1 à 2 mm d'épaisseur qui ont été immédiatement fixées au liquide de Navachine. Après inclusion et confection des coupes, ces dernières ont été soumises à la réaction de Feulgen puis traitées au vert lumière.

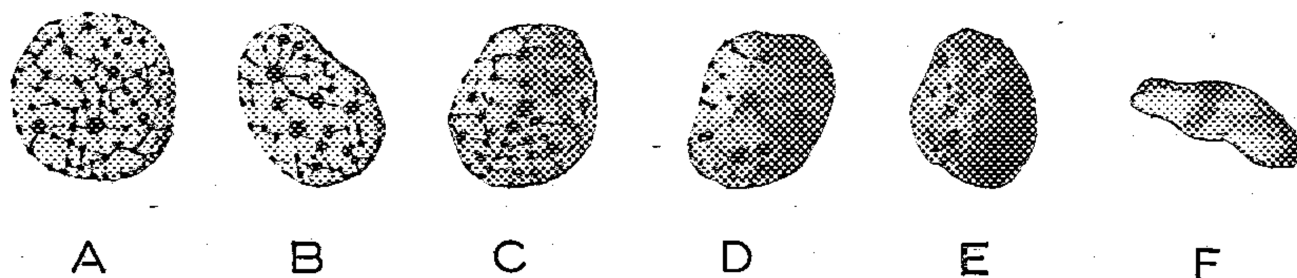
Chez le Pin maritime, le noyau des cellules des canaux sécréteurs du bois et des cellules libériennes est en général sphérique, celui des cellules

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2635; 236, 1953, p. 837.

(2) *Bois et Résineux*, 1951 et 1952, nos 1573 à 1576.

des rayons médullaires du bois est souvent fusiforme; la chromatine se présente sous un aspect granulo-réticulé : chromocentres inégaux réunis par un réseau très ténu; ce réseau paraît plus fin dans les noyaux des cellules des rayons médullaires du bois. Le suc nucléaire est à peu près incolore après la réaction de Feulgen. Ces noyaux possèdent en outre des nucléoles peu colorables par le vert lumière.

L'acide sulfurique provoque des modifications plus ou moins profondes de cette structure. Lorsque les altérations sont légères, la chromatine est toujours fortement apparente mais le suc nucléaire paraît lui-même coloré par la réaction de Feulgen et le noyau est ainsi plus ou moins empâté.



Aspect présenté par la chromatine du noyau des cellules des canaux sécréteurs du bois chez le Pin maritime (× 1274). — A et B : noyaux normaux : suc nucléaire clair; C, D, E et F : noyaux dont la structure est modifiée par l'acide sulfurique. Le réseau est encore visible en C et D, mais le suc nucléaire est coloré par la réaction de Feulgen; en E, le noyau apparait granuleux et fortement coloré; en F, il est homogène et à peine coloré.

Dans le cas de modifications plus importantes, la structure granulo-réticulée n'est plus guère visible et le noyau se montre presque uniformément et fortement coloré. Mais les altérations peuvent être plus profondes encore : le noyau, contracté, ne présente plus alors qu'une coloration uniforme rose vineux. Ce sont les cellules des rayons médullaires et des canaux sécréteurs qui se trouvent presque directement pulvérisées par la solution d'acide qui présentent les altérations les plus importantes; le noyau des cellules situées assez profondément au-dessous de la surface de la care n'est pas altéré et tous les intermédiaires existent ainsi entre ces extrêmes (*fig.* 1).

L'examen des coupes pratiquées dans les diverses carottes de prélèvements effectués dans les cares révèle la présence d'altérations nucléaires dans les cellules du bois jusqu'à une profondeur de 10 à 15 mm quelle que soit l'époque de la pulvérisation de l'acide (15 jours ou plus d'un an avant le prélèvement). L'influence de l'acide se manifeste biologiquement à une profondeur sensiblement plus importante que celle décelée par un réactif chimique (l'hélianthine) qui ne révèle plus de traces d'acide au delà de 6 à 8 mm.

A une distance de 1 cm au-dessus de la blessure, on constate l'altération du noyau des cellules du liber et du cambium ainsi que de celles du bois

jusqu'à une profondeur de 7 à 8 mm environ à partir du cambium. Dans le liber et le cambium, les noyaux sont à peu près homogènes, quelquefois un peu granuleux, pourpres ou plus ou moins vineux. Dans le bois on observe les divers types d'altération précédemment signalés. Toutefois, on remarque dans la région ligneuse située au voisinage du cambium la présence de noyaux presque normaux dans des cellules des canaux sécréteurs en formation, dans les trachéides en voie de différenciation ainsi que dans certaines cellules des rayons médullaires. Tandis que certains de ces noyaux ont une structure granulo-réticulée bien apparente, d'autres possèdent des chromocentres plus volumineux que d'ordinaire et n'ont pas de réseau perceptible.

Les noyaux des cellules libériennes et cambiales sont normaux à une distance de 3 cm environ au-dessus de la région précédente, mais les chromocentres paraissent un peu plus volumineux et le réseau est très peu visible. Toutefois, certaines cellules libériennes (les plus externes) présentent encore des altérations (noyaux homogènes pourpre vineux ou légèrement granuleux). Les cellules des canaux sécréteurs du bois et des rayons médullaires paraissent normales, les noyaux ont en effet la structure typique; seuls quelques-uns sont un peu empâtés. Ainsi, l'influence de l'acide ne s'exerce qu'à une petite distance au-dessus de la région pulvérisée.

En résumé, l'acide sulfurique (solution à 60 %) pulvérisé sur les cares de Pin maritime (type bark-chipping) ne paraît guère pénétrer dans les tissus de l'arbre. Les altérations nucléaires qu'il provoque ne s'observent en effet qu'à 15 mm au maximum en profondeur et jusqu'à 4 cm environ au-dessus de la dernière pulvérisation.

PHYSIOLOGIE. — *Excitation électrique induite localisée à distance.* Note de M. **André Djourno**, présentée par M. Léon Binet.

Il est souvent souhaitable d'exciter électriquement un organe profond à travers une épaisseur donnée de tissus, ou encore en l'absence de fils reliant directement le sujet au stimulateur. Manceau et ses collaborateurs [1] sont parvenus à le faire en ce qui concerne le cerveau du Chat, mais leur technique exigeait l'implantation d'une tige métallique à travers le crâne, tige dépassant la plaie de 10 cm, et l'exposition de l'animal dans le champ d'un radar assez puissant, en l'espèce à bord d'un navire de guerre.

Nous pensons avoir réussi, avec des moyens de laboratoire très courants, à supprimer la plaie opératoire permanente tout en localisant avec pré-

---

(1) A. Manceaux, M. Jorda, A. Verain et J. Lacrotte, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 135.

cision l'action des courants d'excitation. Pour cela, nous utilisons la transparence des tissus au champ magnétique et la facilité avec laquelle on peut induire des différences de potentiel variables dans des bobinages de dimensions réduites, parfaitement tolérés pendant une durée indéfinie dans l'organisme grâce à un enrobage en matière plastique. Le tout est extrêmement aisé à réaliser soi-même. L'inducteur extérieur, à circuit magnétique ouvert, peut être un simple primaire de bobine de Ruhmkorff parcouru soit par des impulsions, soit par des courants alternatifs. Nous avons essayé avec succès des fréquences de 50 à 10 000 Hz.

Nos animaux d'expérience ont été jusqu'ici la Grenouille et le Lapin. Nos plus petits induits, comprenant un noyau de fer divisé et quelques centaines de spires de fil émaillé fin, ne dépassent pas 1,5 cm de long sur 2 mm de diamètre. Les plus gros atteignent 3 cm de long et 6 mm de diamètre, avec 1500 spires. Dans un premier temps, on place chirurgicalement l'induit, muni de ses deux fils de sortie en argent ou en acier inoxydable, à l'endroit voulu, par exemple le long d'un nerf. Les deux fils forment des boucles autour du nerf. On peut également opérer en monopolaire, un des fils étant soigneusement isolé jusqu'au contact avec le point à exciter et l'autre en relation avec le reste de l'organisme. Après fermeture et cicatrisation, on peut à volonté reproduire à volonté (des jours durant chez le Lapin) l'excitation souhaitée, secousse ou tétanisation musculaire, et probablement actions sympathiques ou vagales, respiration électro-phrénique, excitations centrales ou glandulaires. L'animal ne semble nullement incommodé par la présence du petit corps étranger. Une forme de l'expérience consiste à faire exécuter des mouvements (saut d'une grenouille en particulier) à la voix ou au son, grâce à une facile utilisation des courants microphoniques.

La distance d'action atteint facilement 10 cm avec, comme inducteur, le primaire d'un chariot de Du Bois Reymond de petit modèle alimenté sous 6 V, et un induit de 2 ou 3 cm. Elle serait considérablement augmentée avec des hautes fréquences modulées et redressées *in situ* par un petit cristal de germanium.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Transformation de l'acide* L-*aspartique en* L-*thréonine par l'intermédiaire de la* L-*homosérine chez* Escherichia coli. Note (*) de Mme **Marie-Louise Hirsch** et M. **Georges N. Cohen**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les suspensions d'*Escherichia coli* synthétisent l'homosérine et la thréonine à partir de l'acide aspartique.

(*) Séance du 8 juin 1953.

Dans une communication précédente, nous avons montré que les suspensions d'*Escherichia coli* contiennent un système enzymatique capable de transformer la L-homosérine en L-thréonine ([1]).

La présente Note a pour objet de montrer que, chez *E. coli*, la L-thréonine provient de l'acide L-aspartique et que la L-homosérine est un intermédiaire dans cette transformation.

Les suspensions bactériennes de *E. coli* (souches ML, type sauvage, et ML 52, mutant de ML exigeant la L-thréonine à l'exclusion de l'homosérine) sont obtenues comme nous l'avons précédemment indiqué ([1]). L'activité enzymatique est déterminée par dosage de la L-homosérine et de la L-thréonine formées en un temps donné (20 à 80 mn) à 37° dans un mélange agité à l'air et contenant initialement par millilitre : L-aspartate : 2500 mμ moles; glucose : 14 μ moles; suspension bactérienne : 100 à 180 μg N. Tampon phosphate, pH 6,8 q. s. p. M/40. Le glucose est nécessaire pour l'activité optimum. À la fin de l'essai, on porte le mélange à 100° pendant 5 mn, puis les bactéries sont éliminées par centrifugation. On prend soin pour chaque essai de faire simultanément un témoin sans aspartate.

La thréonine a été dosée microbiologiquement dans l'essai et dans le témoin à l'aide du mutant ML 52 de *E. coli*. L'homosérine formée a été dosée microbiologiquement à l'aide du mutant B 184 de *E. coli* qui exige soit la L-homosérine (à l'exclusion de l'isomère D) soit la L-thréonine plus la L-méthionine. En absence de méthionine dans nos essais, la croissance de ce mutant dépend exclusivement de la L-homosérine. Nous avons vérifié que dans nos conditions expérimentales, l'aspartate n'interfère pas avec les dosages d'homosérine et de thréonine.

Si l'expérience est faite avec la souche type sauvage, on décèle à partir d'aspartate une formation faible de thréonine, alors que l'on ne met en évidence aucune formation d'homosérine. Nous avons vu précédemment ([1]) que les suspensions de cette souche transforment rapidement l'homosérine en thréonine (*thréonine-synthase*).

Les suspensions du mutant ML 52 sont incapables de transformer l'homosérine en thréonine. Si on les fait agir sur l'aspartate, il ne se forme pas de thréonine, mais de l'homosérine (tableau I).

TABLEAU I.

Synthèse de L-*homosérine à partir de* L-*aspartate par les suspensions de E. coli*, souches ML (sauvage) et ML 52 (*). Temps : 60 mn.

Substrat.	Souche.	L-homosérine (mμmol/mg N/hr).	L-thréonine (mμmol/mg N/hr).
L-aspartate (2000 mμmol/ml)..............	ML	0	209
» »	ML 52	2000	0
L-homosérine (2500 mμmol/ml)............	ML	–	1707
» »	ML 52	–	0

(*) Ce mutant a été cultivé sur DL-thréonine 2.10^{-4} M.

([1]) G. N. Cohen et M-L. Hirsch, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1302.

L'homosérine est synthétisée à vitesse constante à partir de l'aspartate pendant 60 mn, dans les conditions expérimentales indiquées au tableau II.

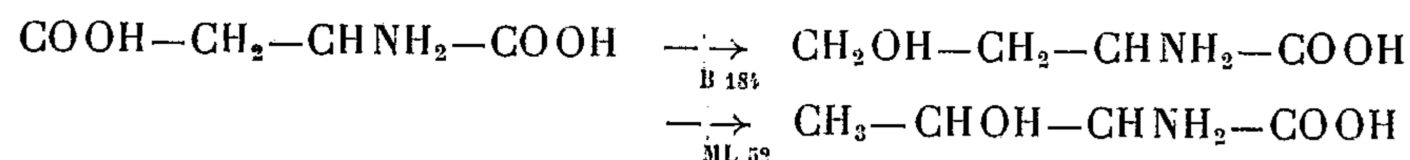
TABLEAU II.

Synthèse de L-*homosérine à partir d'aspartate en fonction du temps.*
E. coli ML 52 (172 μg N/ml). L-aspartate : 2500 mμmol/ml.

Temps (mn)...............	20	30	40	60	80	90	120
L-homosérine (mμmol/ml)...	110	170	225	336	410	410	410

A partir d'acide glutamique, ML 52 ne synthétise que de faibles quantités d'homosérine, la synthèse ne commençant qu'après un temps de latence de l'ordre de 40 à 50 mn. Il est vraisemblable que l'acide glutamique sert dans ce cas de source d'acide aspartique par transamination avec des métabolites qui proviennent de la dégradation du glucose.

La biosynthèse de la L-thréonine peut être formulée de la manière suivante, les lignes pointillées représentant les réactions bloquées chez les mutants employés



Par analogie avec la thréonine-synthase ([1]), nous proposons d'appeler *homosérine-synthase* le système, probablement complexe, qui transforme l'aspartate en homosérine.

Cette réaction établit un lien entre l'acide aspartique, provenant de la dégradation du glucose par un mécanisme bien connu, et la biosynthèse de la thréonine ([1]), de la valine et de l'isoleucine ([2]), ([3]) de la méthionine ([4]), ([5]) et de la lysine ([6]).

NUTRITION. — *Action d'épargne des antibiotiques pour quelques vitamines du groupe* B. Note de MM. **Claude Calet**, **Alain Rerat** et **Raymond Jacquot**, présentée par M. André Mayer.

Chez le Rat carencé en vitamines B, l'auréomycine améliore le taux de croissance et l'indice de consommation. Elle augmente parallèlement les stocks hépatiques en B2, PP, PCa et B12. La pénicilline est moins efficace et son rôle d'épargne pour les vitamines B moins large.

([2]) H. E. Umbarger et E. A. Adelberg, *J. Biol. Chem.* 192, 1951, p. 883.
([3]) H. Amos et G. N. Cohen, 1953 (sous presse).
([4]) H. J. Teas, N. H. Horowitz et M. Fling, *J. Biol Chem.*, 172, 1948, p. 651.
([5]) H. J. Teas, *J. Bact.*, 59, 1950, p. 93.
([6]) B. D. Davis, *Nature London*, 169, 1952, p. 533.

Les antibiotiques sont couramment utilisés dans l'alimentation des jeunes animaux pour améliorer le taux de croissance et l'indice de consommation. Le mécanisme de leur action demeure fort obscur, mais on a souvent invoqué une relation entre antibiotiques et vitamines. Le meilleur moyen de contrôler cette hypothèse est de l'éprouver au niveau du foie qui est le reflet exact du stock vitaminique de l'organisme.

Quatre lots de jeunes rats (9 animaux par lot) sont soumis au régime de base suivant : 18 % de caséine dévitaminée, 68 % de saccharose, 8 % de lipides, 4 % de sels, 2 % de cellulose, vitamines A, D, K et E. Le lot N reçoit en quantité optimale toutes les vitamines du groupe B. Le lot C n'absorbe que le tiers des besoins théoriques du Rat en croissance (10 % des vitamines B du régime N).

Les lots P et Au sont également subcarencés, mais leurs rations contiennent respectivement 0,016 % de pénicilline-procaïne et 0,01 % d'auréomycine. Après neuf semaines, les résultats *in vivo* sont les suivants :

Régimes.	N.	C.	P.	Au.
Gain de poids moyen (g/j)...........	2,56	1,06	1,36	1,62
Indice de consommation.............	3,9	6,5	5,7	5,3
Poids du foie/Poids vif..............	3,4	4,2	4,7	4,9

Mieux que la pénicilline, l'auréomycine compense le retard de croissance et la médiocrité de l'indice de consommation, provoqués par l'avitaminose B. Toutefois elle ne remédie pas complètement à la carence vitaminique. En ce qui concerne les poids du foie, les antibiotiques augmentent nettement le poids relatif du foie par rapport au corps.

Le dosage des vitamines hépatiques montre que les antibiotiques augmentent la *concentration* de la vitamine B 12 dans le foie. Au contraire, ils n'influencent pas le pourcentage des facteurs suivants : niacine, riboflavine, acide pantothénique. Mais, comme les antibiotiques développent la masse hépatique, il s'en suit qu'ils accroissent le *potentiel vitaminique du foie total*, comme le montrent les valeurs ci-dessous :

Vitamines.	Régimes.	Teneur totale du foie (en γ).	Vitamines.	Régimes.	Teneur totale du foie (en γ).
PP............	N	1218	PCa...........	N	546
	C	771		C	395
	P	875		P	452
	Au	1029		Au	474
B 2............	N	302	B 12...........	N	0,87
	C	162		C	0,61
	P	138		P	1,30
	Au	192		Au	1,03

Incontestablement les antibiotiques favorisent la mise en réserve de la vitamine B 12. Par ailleurs, l'auréomycine et, à un degré moindre, la pénicilline, semblent capables, en cas de carence, d'augmenter le stock des foies en vitamines PP, B 2 et PCa.

On peut définir le rendement vitaminique des régimes carencés par le rapport :

$$\frac{\text{Réserves vitaminiques du foie calculées par 100 g de poids vif}}{\text{Quantités de vitamines consommées pour un gain corporel de 100 g}} \times 100.$$

Dans nos essais, les valeurs de ce rapport sont :

Régimes.	PP.	B 2.	PCa.	B 12.
C...........	39,5	41,5	20	31
P...........	52	41	27	77
Au..........	65	60,5	30	65

Les antibiotiques étudiés améliorent le rendement vitaminique des régimes carencés, l'auréomycine semblant avoir une efficacité supérieure à celle de la pénicilline et un rayon d'action plus large (B 2).

Le problème n'est pas résolu de savoir s'il s'agit en ce cas d'une synthèse accrue de vitamines par la flore intestinale ou d'une meilleure utilisation vitaminique du régime subcarencé. Des dosages dans les fécès ont révélé une synthèse considérable de riboflavine sous l'effet de l'auréomycine. Mais, comme la concentration du foie en cette vitamine, n'augmente pas et même diminue, on doit admettre que ces formes de « réfection » ne sont pas utilisables par l'organisme. Quoiqu'il en soit, nos essais montrent que les antibiotiques étudiés, sans remédier complètement à la carence vitaminique B, jouent apparemment le rôle d'économiseurs des vitamines.

Cette apparente action d'épargne peut à elle seule expliquer leur action favorable sur la croissance et l'indice de consommation.

ZOOLOGIE. — *Les cellules nerveuses et neuro-musculaires de l'Éponge* : Cliona celata *Grant*. Note de Mlle **Odette Tuzet** et M. **Max Pavans de Ceccaty**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

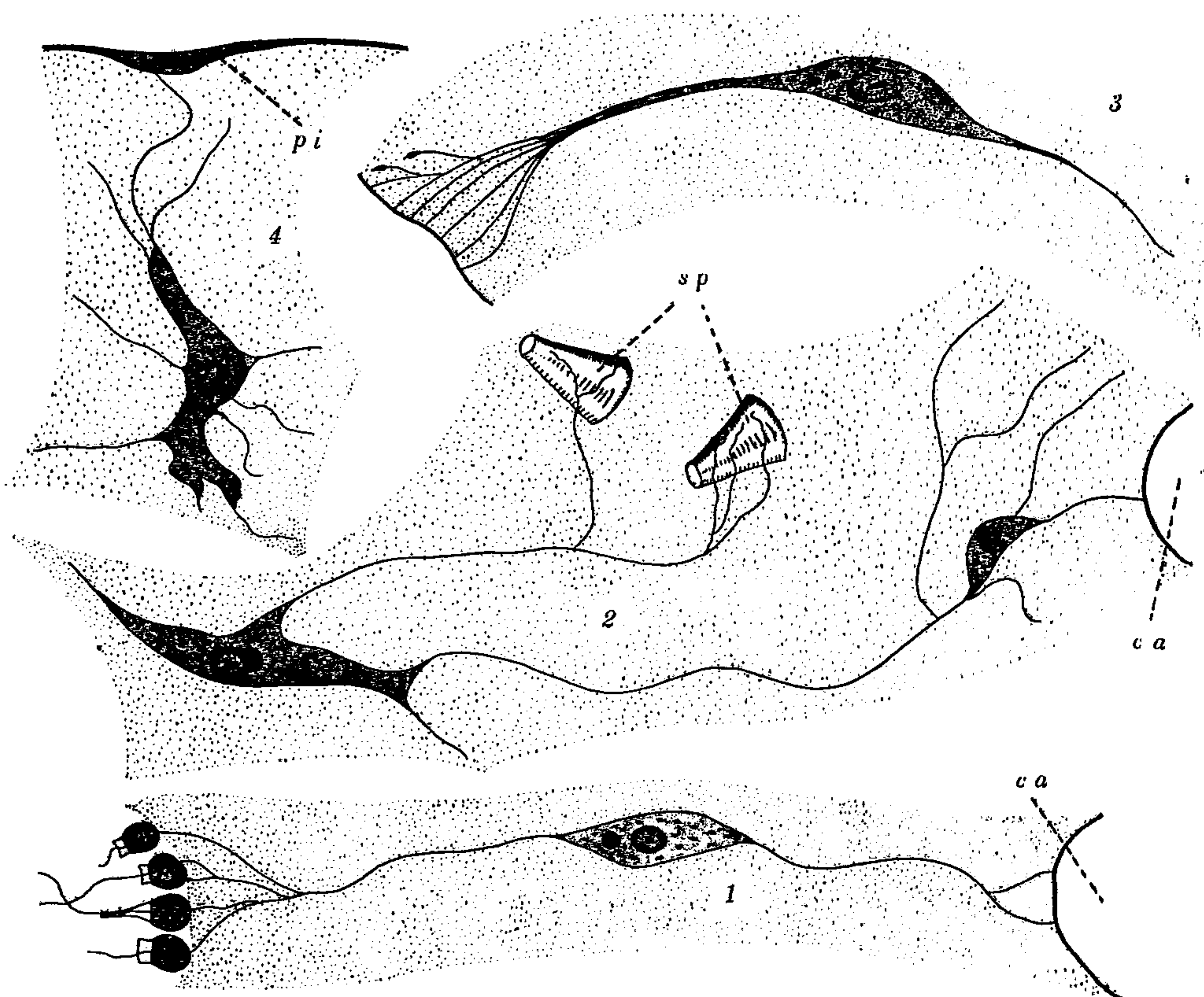
Nous avons décrit rapidement dans trois précédentes Notes [1] les cellules nerveuses des Éponges calcaires hétérocœles (*Sycon raphanus* et *Grantia compressa*) et homocœles (*Leucandra jonhstoni*).

Chez *Sycon raphanus* existent, dans le mésenchyme, des cellules nerveuses fusiformes, bipolaires ou multipolaires, cellules du type « classique ».

---

[1] *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1394 et 1541 ; **236**, 1953, p. 130.

Grantia compressa pennigera montre, outre les cellules nerveuses du type « classique », des cellules du type « araignée » et des cellules à protoplasme fortement argentophile. Nous avons retrouvé aussi, chez *Leucandra johnstoni*, trois types de cellules nerveuses : cellules du type « classique », cellule « araignée » et cellules à prolongements fibrillaires.



Ankel et Wintermann-Kilian (1952) ([2]) ont décrit dans la Démosпongiale *Ephydatia fluviatilis*, des cellules spéciales, les *lophocytes*, sorte d'éléments neuro-musculaires.

Chez *Cliona celata*, nous avons trouvé dans le mésenchyme, bien développé en particulier à la périphérie de l'Éponge, outre les cellules que l'on rencontre habituellement dans ce tissu : cellules étoilées à prolongements protoplasmiques, scléroblastes, petits amœbocytes hyalins à gros noyau, gros amœbocytes à granulations de diverses catégories et archæocytes, trois types de cellules qui nous ont paru être des cellules nerveuses ou neuro-musculaires.

([2]) W. E. Ankel et G. Wintermann-Kilian, *Z. Naturf.*, 7, 1952.

Tout d'abord des cellules nerveuses du type « classique » (*fig.* 1), bipolaires ou multipolaires, faisant par leurs prolongements la liaison entre les choanocytes et les canaux ou entre les pinacocytes et les choanocytes.

Ces cellules nous ont montré, après fixation au Champy et imprégnation argentique, au voisinage du noyau, un dictyosome sphéruleux avec substance chromophile externe et chromophobe interne. Le protoplasme contient de nombreux granules qui représentent des mitochondries et des corps de Nissl, mais nous n'avons pu les distinguer les uns des autres.

Ces cellules nerveuses du type « classique » nous ont montré, à plusieurs reprises, des prolongements qui viennent se terminer, en s'arborisant, au niveau des spicules qui participent ainsi à la sensibilité générale de l'Éponge et à ses réactions (*fig.* 2).

Nous avons observé une deuxième catégorie de cellules qui peuvent être homologuées aux cellules araignées de *Grantia* et de *Leucandra*. Leurs contours sont fortement découpés (*fig.* 3); elles sont généralement situées en plein mésenchyme. On ne les observe qu'exceptionnellement dans les vacuoles du mésenchyme, comme c'est le cas le plus fréquent chez *Grantia* et *Leucandra*.

Il existe enfin une troisième catégorie de cellules nerveuses que nous n'avons pas rencontré jusqu'ici, chez les Éponges calcaires. Ces cellules se rapprochent des lophocytes que viennent de décrire Ankel et Wintermann-Kilian. Nous pensons être en présence d'éléments neuromusculaires. La cellule, généralement bipolaire (*fig.* 4) est prolongée à un de ses pôles par un filament nerveux simple, qui peut entrer en connexion avec le cylindraxe issu d'une autre cellule nerveuse. L'autre pôle est muni d'un filament plus épais qui se résoud en un faisceau de fibres, d'abord parallèles, puis qui s'écartent et vont s'appuyer par exemple à la paroi d'un canal ou à un spicule.

Le protoplasme de ces cellules, comme celui des éléments nerveux typiques, contient un ou deux dictyosomes et des granules, corps de Nissl et mitochondries. Ces cellules neuro-musculaires sont assez souvent placées « en pont » à travers les lacunes du mésenchyme.

Nous pensons que ces diverses cellules sensitives, nerveuses ou neuromusculaires doivent avoir une origine ectodermique, alors que les cellules libres du mésenchyme sont d'origine endodermique.

Nous avons pu observer des pinacocytes se détachant de la paroi ectodermique, s'enfonçant dans le mésenchyme et se transformant là en cellules nerveuses.

ZOOLOGIE. — *Sur la biologie de* Cæcosphæroma burgundum. Note de MM. **Roger Husson** et **Josef Daum**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis que *Cæcosphæroma burgundum* Dollfus a été décrit de la grotte de Darcey dans la Côte-d'Or, cet Isopode troglobie a été retrouvé dans de nombreuses localités ([1]), mais parmi les récoltes (quelques centaines), on n'avait dénombré qu'une seule femelle ovigère; aucune recherche méthodique sur la biologie de ce Crustacé cavernicole n'avait été entreprise.

De telles recherches n'ont été possibles qu'après la découverte, en 1940, par R. Fridrici ([2]) d'une station lorraine particulièrement riche, ce qui nous a permis de nous procurer cet Isopode aquatique en quantités telles que nous avons pu faire des essais d'élevage au laboratoire. Au cours d'excursions faites en mars, octobre et décembre 1952 ainsi qu'en mars et mai 1953, nous avons pu récolter chaque fois plusieurs centaines de *Cæcosphæroma*. Jusqu'alors on n'avait jamais trouvé un aussi grand nombre d'exemplaires dans une seule localité.

Là dans ces eaux souterraines, *Cæcosphæroma burgundum* vit en même temps que *Niphargus virei* Chevreux (ceux-ci en moindre quantité : environ 150 Amphipodes ont été récoltés contre plus de 1500 Isopodes dans cette station).

D'après nos observations, ces *Cæcosphæroma* préfèrent les eaux calmes; on ne les trouve que là où le courant est faible ou même nul. Ils ne progressent sur le fond que relativement lentement et le mouvement des antennes est beaucoup plus lent que chez cet autre cavernicole qu'est l'*Asellus cavaticus* Schiödte.

Nous n'avons jamais observé, pas plus dans la nature qu'au laboratoire, que les *Cæcosphæroma* aient l'habitude de s'enfouir dans le sable ou le fin limon tapissant le fond des eaux. Leur nourriture est constituée de détritus végétaux comme le montre l'analyse du contenu du tube digestif d'animaux venant d'être capturés.

Ces Isopodes cavernicoles sont assez sténothermes mais beaucoup moins que les *Niphargus*; nous avons pu en conserver à la température du laboratoire (20 à 23°) pendant plus d'une semaine alors que les Amphipodes troglobies ne peuvent supporter cette température que quelques heures. De ce fait en les gardant au laboratoire dans les mêmes conditions que les *Niphargus* (thermostat réglé à 11°, température des eaux souterraines d'origine), nous n'avons observé en huit mois qu'une mortalité infime.

---

(1) Rémy, *Biospeologica*, n° 72, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 88, 1951, p. 217-231.

(2) *Soc. Hist. Nat. Moselle, C. R.*, Séance du 15 février 1940.

Comme pour beaucoup de cavernicoles aquatiques la croissance semble relativement lente. La mue se fait comme chez les Aselles en deux temps : il y a d'abord abandon de la moitié postérieure de l'exuvie, puis de la moitié antérieure, mais seulement 3 ou 4 jours après.

Les mâles sont comme chez tous les Isopodes plus grands que les femelles (13 à 14 mm pour les mâles contre 9 à 11 mm pour les femelles adultes). A l'inverse des Sphéromiens marins, il n'y a pas formation des sacs incubateurs et les *Cæcosphæroma* présentent un marsupium fonctionnel où les œufs sont déposés et incubés. Suivant Racovitza (3), les oostégites étaient inconnus mais nous sommes en mesure d'affirmer aujourd'hui qu'il y a quatre paires d'oostégites typiques insérés sur les quatre premiers péréiopodes : la quatrième paire, qui est seule à posséder des soies pennées sur les arêtes internes, est trois fois plus grande que la première; quant aux deuxième et troisième paires elles sont environ double de la première.

De plus on remarque à la base des maxillipèdes des femelles ovigères un appendice lamelliforme. Nous ne pensons pas qu'il s'agisse d'un « Wasserstrudelapparat » analogue à celui qui a été décrit par les auteurs (4), (5) chez d'autres Isopodes car cet appendice a ici le même aspect et la même structure que les lamelles incubatrices. Il s'agirait plutôt d'un cinquième oostégite rudimentaire tout à fait analogue à ce qui a été décrit par Stammer (6) chez un Sphæromide cavernicole du Karst *Monolistra schottlænderi*. Il n'empêcherait nullement le jeu des pièces buccales ce qui fait que pendant l'incubation les femelles ovigères se nourrissent normalement.

Notons que le nombre des œufs est relativement petit; nous avons trouvé une moyenne de 8 à 9 pour les 40 femelles ovigères observées; une seule avait 15 œufs mais de ceux-ci 6 avortèrent (le diamètre moyen des œufs à la ponte est de 0,75 mm).

Sur les 15 couples observés, nous avons pu remarquer que la durée de la praecopula est très longue (jusqu'à 45 jours). Pendant cette période la femelle mue et la ponte a lieu 8 à 9 jours après, puis le couple se disjoint. Nous ne pouvons encore donner de chiffre pour la durée de l'incubation mais d'après nos premières observations celle-ci paraît très longue.

De plus, nous pouvons affirmer que, comme cela a déjà été signalé par l'un de nous (7) pour les *Niphargus*, il n'y a pas d'époque déterminée pour la ponte; la reproduction s'effectue tout le long de l'année. Si l'on peut rencontrer des ovigères à tout moment chez les *Niphargus* il en est

(3) *Biospeologica*, n° 13, *Arch. Zool. exp. et gén.*, 4e série, 4, 1910, p. 625-758.

(4) Van Embden, *Arch. f. Naturgesch*, 88, 1922, p. 91-133.

(5) Jancke, *Arch. f. Hydrob.*, 17, 1926, p. 678-698.

(6) *Zool. Anz.*, 88, 1930, p. 291-304.

(7) Husson, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 74, 1949, p. 126-131 et 75, 1950, p. 211-217.

de même pour les deux Isopodes cavernicoles *Asellus cavaticus* et *Cæcosphæroma burgundum* mais on doit cependant constater que de mai à juillet il y a une proportion un peu plus élevée d'ovigères.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les phases de la croissance pondérale chez les* Lumbricidæ *sans diapause*. Note de M. **Jean Michon**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai mis en évidence antérieurement (1) les phases de la croissance pondérale chez *Eisenia fœtida* Sav. J'ai étudié depuis, le développement complet, s'étalant sur plusieurs années de sept autres *Lumbricidæ* ne présentant pas de diapause. Élevés au laboratoire dans leurs milieux habituels, constamment saturés d'humidité et fréquemment renouvelés, à la température constante optimum de 18°, ils ont été pesés à intervalles rapprochés et réguliers. La croissance globale en fonction du temps est exprimée par le graphique log. poids/temps.

J'ai constaté que, pour chacun d'eux, la courbe de croissance se décompose en quatre phases correspondant à des périodes homologues. Pendant la durée de chacune d'elles, le taux de croissance est constant pour une espèce donnée, mais variable pour des espèces différentes. Leur comparaison m'a donné les résultats suivants :

Dans la semaine qui suit la sortie du cocon, parfois pendant 12, 16 ou 24 jours, on constate toujours un accroissement très rapide du poids. Je propose pour cette phase préliminaire, négligée jusqu'ici, la désignation de *phase post-natale*. Elle représente, à mon sens, autre chose que le premier remplissage du tube digestif. Je l'interprète comme une période d'adaptation au passage du développement embryonnaire s'effectuant à l'intérieur du cocon à la vie libre. Les sept *Lumbricidæ* se différencient déjà et se classent ainsi dans l'ordre de progression des taux de croissance (%) : *Octolasium cyaneum* Savigny, 1,80; *Eiseniella tetrædra* Sav. *f. typica*, 2; *Octolasium lacteum* Oerley, 2,20; *Lumbricus rubellus* Hoffmeister, 2,60; *Lumbricus castaneus* Sav., 3,60; *Dendrobæna subrubicunda* Eisen, 3,80; *Lumbricus herculeus* Sav., 4,10.

Cet accroissement élevé du poids de naissance se modifie brusquement aux environs des temps indiqués. Une première coupure introduit la première phase de croissance proprement dite. *Eiseniella tetrædra* Sav. *f. typica* augmente seul son taux de croissance qui se maintient à 3,1 pendant 49 jours. L'inverse se produit pour tous les autres qui se classent ainsi, d'après les nouveaux taux de croissance qui se maintiennent pendant

(1) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 924.

le nombre de jours indiqué entre parenthèse : *Oct. cyan.*, 0,60 (260 jours); *Oct. lact.*, 0,83 (180 jours); *Lumbr. rub.*, 0,86 (170 jours); *Lumbr. cast.*, 0,96 (135 jours); *Lumbr. herc.*, 1,11 (96 jours); *Dendr. subrub.*, 1,5 (96 jours). On remarque que les *Lumbricidæ* se rangent dans le même ordre que ci-dessus et que l'activité de la croissance est lente pour le premier, moyenne pour tous les autres.

Une nouvelle coupure, qui correspond à l'apparition du clitellum et au début de l'activité génitale, marque la fin de cette étape que je propose d'appeler *phase pré-clitellaire*, la suivante devenant la « *phase clitellaire* » ou « phase d'activité génitale ». L'augmentation de poids est alors excessivement faible et pratiquement la même partout, sauf pour *Eiseniella tetr.* Sav. *f typica.* Celui-ci fait encore exception par la brièveté de cette phase (55 jours), dont la durée maximum est de 319 jours pour *Lumbr. herculeus.*

Par un nouveau changement de pente, débute la dernière phase que je nomme *phase post-clitellaire.* Elle est caractérisée par une chute progressive de poids jusqu'à la mort qui en marque la fin. J'affecte donc les taux de croissance du signe (—). Ils oscillent faiblement pour cinq des *Lumbricidæ* étudiés : *Lumbr. herc.*, — 0,08; *Lumbr. cast.*, — 0,10; *Oct. lact.*, — 0,13; *Dendr. subrub.*, — 0,14; *Lumbr. rub.*, — 0,16. L'analogie de comportement est évidente; par contre, il faut séparer *Oct. cyan.* avec — 0,21 et plus encore *Eiseniella tetr.* Sav. *f. typica* avec — 4,5. D'autres différences opposent d'ailleurs ce Lombricien aux autres : réalisation de la phase post-clitellaire en deux temps, chute extrêmement rapide de poids (— 6) au cours du deuxième temps. Ce dernier très court ici (135 jours) atteint 423 jours pour *Lumbr. herculeus.*

L'intérêt de cette étude est multiple :

1° Elle rend possible l'établissement, pour chaque espèce, d'un « plan de croissance » défini par le nombre de phases et la valeur des taux, ainsi que la comparaison des *Lumbricidæ* entre eux.

2° Elle conduit à rattacher les caractéristiques de leur croissance pondérale à la sexualité. Chacune des coupures a la signification d'un stade critique, d'un véritable tournant de l'évolution sexuelle. Le changement d'allure qui suit la phase post-natale correspond au début de l'évolution que va subir l'appareil génital. Rudimentaire à la naissance, il va achever son édification et sa différenciation pendant la phase pré-clitellaire. L'apparition et la régression du clitellum sont des moments cruciaux. Ils coïncident avec la deuxième et la troisième coupures séparant les étapes principales de la croissance. On saisit alors toute la portée que prennent les phases mises en évidence.

3° Elle ouvre des perspectives nouvelles, au point de vue de la phylogénie des *Lumbricidæ*, puisque l'animal dont la croissance est aberrante,

Eiseniella tetrædra Sav. *f. typica*, appartient au genre qui est considéré comme le plus primitif.

4° Elle permet des rapprochements avec d'autres animaux appartenant à des groupes éloignés, tels les Hémiptères et les Planaires, dans le développement desquels des phases analogues ont été reconnues par différents auteurs.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les facteurs de la régénération germinale chez* Arion rufus *L.* (*Mollusque Gastéropode*), *étude après irradiation aux rayons* X. Note de M. **Pierre Laviolette**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude cytologique de la régénération germinale après castration chirurgicale chez *Arion rufus* permet d'envisager comme déterminant, le rôle du canal hermaphrodite au cours du phénomène. Cependant, les méthodes purement descriptives ne peuvent conduire qu'à de fortes présomptions. Elles s'avèrent insuffisantes pour déterminer avec certitude l'origine des éléments cellulaires responsables de la régénération. Seule, l'expérimentation pouvait permettre de poursuivre cette analyse.

J'avais tenté, à cet effet, la dissociation du complexe anatomique artère génitale-canal hermaphrodite ([1]) et la greffe de tronçons de canal ([2]). Les résultats obtenus viennent à l'appui de l'hypothèse de départ, mais leur signification se trouve limitée par l'intervention d'un mécanisme de régulation.

Partant de ces données préliminaires, j'ai réalisé la combinaison expérimentale suivante :

Premier temps. — Castration chirurgicale normale.

Deuxième temps. — Irradiation totale aux rayons X, destinée à inhiber les potentialités régénératives de l'animal. La dose est donnée 3, 4, 5 ou 6 semaines après la castration.

Troisième temps. — Aussitôt après l'irradiation, homogreffe d'un tronçon de canal hermaphrodite prélevé sur un animal de même âge. Ce greffon introduit, chez l'hôte irradié, un stock intact de matériel régénératif.

La gamme des résultats observés se révèle particulièrement féconde. De ce fait, il est possible d'envisager leur interprétation sous divers angles.

1. Les rayons X sont susceptibles d'inhiber le processus de régénération germinale, les castrats irradiés dans certaines conditions (âge et délai

---

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 892.
([2]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1139.

écoulé entre le moment de la castration et celui de l'irradiation) demeurant incapables de reconstituer leur tissu germinal. Par contre, la greffe sur de tels castrats irradiés, d'un tronçon de canal prélevé sur un animal intact, conduit à l'édification d'un blastème de régénération germinale, en tous points comparable à celui qui se constitue sur un castrat non irradié, au niveau du canal hermaphrodite reséqué. Il est donc possible de conclure que le greffon possède dans ses propres tissus le matériel et les potentialités nécessaires à sa différenciation.

Par ailleurs, la réaction conjonctive de l'hôte au niveau du greffon, réaction se déroulant de façon normale chez les animaux irradiés et greffés, implique une radiorésistance élevée du matériel mésenchymateux. La radiosensibilité des éléments intervenant dans la régénération germinale ne peut donc être imputée qu'à l'épithélium du canal hermaphrodite.

Enfin, la reprise et la différenciation germinale assurées des greffons sur castrats irradiés, ne peuvent s'expliquer que si l'on admet que se trouve abolie par inhibition du régénérat en place, la « compétition » mise en évidence entre les deux foyers possible de régénération [2].

2. L'étude comparée des résultats obtenus dans des lots distincts, irradiés après des délais croissants (de 3 à 6 semaines) écoulés depuis la castration, permet de conclure à une augmentation progressive de la radiosensibilité du blastème de régénération. Cette sensibilité devient maximum dans le cas où l'irradiation intervient 6 semaines après l'ablation de la gonade, et coïncide alors avec les premiers indices de différenciation proprement germinale du régénérat. Le temps de latence prolongé pendant lequel les tissus du canal hermaphrodite conservent leur indifférence relative vis-à-vis des rayons X (aux doses utilisées) ne peut être que l'expression de leur différenciation « somatique » banale. De nombreuses observations concordent en effet pour établir que les cellules ou tissus de réserve, ayant conservé des caractéristiques embryonnaires, manifestent une radiosensibilité considérable.

3. Les régénérats édifiés par des castrats opérés à l'âge de trois mois, se révèlent notablement plus résistants aux rayons X que ceux des animaux irradiés aux mêmes doses, mais castrés à l'âge de un mois et demi. Cet accroissement de la radiorésistance avec l'âge, peut donner à penser que les tissus responsables de la régénération germinale subissent au même titre que tous les autres tissus de l'organisme, un « vieillissement » progressif. Une telle hypothèse, dans la mesure où elle se révèlerait exacte, permettrait d'exclure dans la régénération germinale, toute intervention possible d'éléments de réserve à potentialités totales.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications précoces de la biréfringence d'écoulement de solutions de myosine après section nerveuse*. Note de MM. **Jean-Claude Dreyfus**, **Maurice Joly**, **Georges Schapira** et Mlle **Lise Raeber**, transmise par M. Léon Binet.

Les perturbations biochimiques provoquées dans le muscle par la section du nerf moteur sont relativement tardives ([1]). Jusqu'à présent, aucune lésion biochimique n'a été décrite dans les minutes et les heures qui suivent immédiatement la section nerveuse.

Le mécanisme le plus vraisemblable de l'atrophie par section nerveuse met en jeu la brusque diminution de tension musculaire. Engelhardt et Szent-Györgyi ont mis en évidence des relations entre des propriétés de la myosine et la contraction musculaire. Il était donc logique de rechercher si, à la suite de la section nerveuse, il y avait une modification corrélative des propriétés physico-chimiques de la myosine.

Dans un travail antérieur ([2]), nous avons montré qu'au cours d'une atrophie datant de 14 à 30 jours chez le Lapin, l'étude, selon la technique de l'un d'entre nous ([3]), de la biréfringence d'écoulement de la myosine préparée selon Mommaerts ([4]), permet de mettre en évidence une diminution de la taille des particules les plus fréquentes et une augmentation de leur anisotropie propre. Cherchant à savoir si ces modifications constituent une lésion précoce, nous avons progressivement raccourci le temps de l'atrophie.

Les résultats ci-après montrent que les modifications caractéristiques de la myosine apparaissent dès les premières minutes qui suivent la section nerveuse. Les changements sont de même ordre et de même amplitude que ceux que l'on observe ultérieurement.

Le raccourcissement des particules et l'augmentation de leur anisotropie propre ont été rencontrés dans toutes nos expériences.

Ce phénomène nous paraît présenter un double intérêt : c'est probablement le premier lien connu qui unisse une modification de structure physico-chimique d'un système protéique à une action pathologique exercée *in vivo*; c'est la manifestation biochimique musculaire la plus

---

([1]) G. Schapira et J. C. Dreyfus, *Les métabolismes du muscle atrophié*; J. C. Dreyfus et G. Schapira, *Les syndromes biochimiques musculaires* in *Le Muscle. Étude de Biologie et de Pathologie*, Colloque tenu à Royaumont. Expansion Scient. franç., Paris, 1952.

([2]) G. Schapira, J. C. Dreyfus et M. Joly, *Nature*, 170, 1952, p. 494.

([3]) M. Joly, *Trans. Farad. Soc.*, 48. 1952, p. 279.

([4]) W. F. Mommaerts et R. G. Parrish, *J. Biol. Chem.*, 188, 1951, p. 545.

précoce consécutive à une section du nerf, puisqu'elle apparaît de façon presque instantanée.

Conditions de mesure de la solution de myosine.		Longueur la plus fréquente ($L_f \pm 20$) (Å).		Anisotropie propre des particules ($A \pm 0{,}05$).10^{-2}.		
Concentration (%).	pH.	Muscle normal.	Muscle après section nerveuse.	Muscle normal.	Muscle après section nerveuse.	Temps après la section nerveuse.
0,01	6,50	2800	2060	3,7	3,8	7 mn
0,01	6,70	2200	1460	4,1	5,3	»
0,01	6,90	2880	1390	5,4	6,5	»
0,01	7,10	2900	2050	2,7	4,55	»
0,01	7,60	2900	2730	2,9	2,8	»
0,01	7,30	2760	1420	4,4	5,35	1 h 30
0,01	7,50	2720	2060	3,2	4,25	»
0,01	7,60	2900	2810	2,9	2,95	»
0,02	7,65	2500	2050	1,6	1,8	»
0,03	7,4	2800	1440	1,1	1,7	»
0,01	6,45	2850	1960	3,9	4,95	2 h
0,01	6,80	2200	1450	4,2	6,45	»
0,01	7,00	2900	1990	4,4	5,3	»
0,01	7,80	2750	2700	2,8	4,1	»
0,02	6,40	2760	1430	2,1	3,35	»
0,02	6,70	2980	2020	1,6	2,4	»
0,02	6,95	2860	1400	2,95	3,1	»
0,02	7,80	2830	2750	1,4	1,5	»
0,01	7,70	2100	1290	3,5	6,5	5 h
0,01	7,80	2740	2080	2,8	3,3	»
0,015	7,50	2800	1390	2,25	3,55	»
0,02	7,70	2040	1360	2,05	3,15	»
0,01	8,00	2020	1400	3,5	4,4	48 h
0,04	7,65	2500	1430	1	1,55	»
0,06	7,8	2900	2790	0,3	0,6	»
0,01	7,70	2100	1360	3,5	4,65	56 h
0,01	7,80	2740	2000	2,8	3,9	»
0,01	7,90	2060	1440	3,5	4,25	»

A ce double titre, il est permis de faire l'hypothèse que le phénomène que nous décrivons constitue peut-être la lésion biochimique primitive

de l'atrophie, qui pourrait être ainsi soit une « maladie moléculaire » (5) de la myosine, soit une modification de l'extractibilité des protéines musculaires.

En résumé, la section du nerf moteur détermine des modifications des propriétés physico-chimiques des solutions de myosine préparée selon Mommaerts. Celles-ci apparaissent extrêmement tôt après la section nerveuse et sont caractérisées par une diminution de la longueur la plus fréquente et une augmentation de l'anisotropie propre des particules, que permet de déterminer la mesure de la biréfringence d'écoulement de la solution.

PHARMACOLOGIE. — *Action du galacturonate de calcium sur la coagulation du sang*. Note de MM. **Louis de Saint-Rat** et **Henri Violle** (1), présentée par M. Léon Binet.

Nous avons précédemment démontré que la pectine possède des propriétés hémostatiques remarquables (2).

L'injection d'une solution isotonique de pectine à 1 % dans les veines du Chien ou du Lapin augmente la coagulabilité du sang de ces animaux. Le temps de coagulation peut être ainsi réduit de moitié. De même en ajoutant à du sang normal de cheval du sérum de lapin préparé par injection de la même solution pectique, on constate une diminution notable du temps de coagulation. Ces résultats furent confirmés pour l'Homme et le Lapin par R. Feissly de Lausanne (3).

Depuis ces premières expériences, les propriétés hémostatiques de la pectine ont été appliquées en médecine au traitement des différents états hémorragiques (4).

En vue de préciser le mode d'action de la pectine nous avons pensé qu'il serait intéressant de répéter ces mêmes expériences avec les produits de dégradation de cette substance. Nous avons dans ces premières recherches utilisé le sel de calcium de l'acide galacturonique, cet acide étant préparé à partir de la pectine par la méthode d'Ehrlich (5).

---

(5) L. Pauling, H. A. Itano, S. J. Singer et I. C. Wells, *Science*, **110**, 1949, p. 543.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 10.242, déposé le 2 décembre 1929, ouvert à la demande des auteurs le 27 mai 1953.

(2) H. Violle et L. de Saint-Rat, *Acad. de Médecine*, **92**, 1925, p. 1097; *Comptes rendus*, **180**, 1925, p. 603.

(3) *C. R. Soc. Biol.*, **97**, 1925, p. 317.

(4) Tanon, *Soc. de Méd. et d'Hyg. Trop.*, 1925.

(5) F. Ehrlich, *Chem. Zeit.*, **28**, 1917, p. 197.

Expériences. — On prépare une solution à 2 % en dissolvant 2 g de galacturonate de calcium dans 98 g d'eau distillée. Nous l'appellerons solution G.

On injecte 5 cm^3 de cette solution dans les veines de l'oreille d'un lapin.

On ne note aucune réaction générale immédiate ou ultérieure.

Si la solution est injectée sous la peau, on ne note également aucune réaction générale immédiate ou ultérieure ni aucune réaction ou lésion locale.

Si l'on injecte dans les veines d'un lapin une solution de galacturonate de calcium (solution G), on constate que le sang de cet animal, prélevé par voie intracardiaque, 1/2 à 1 h après l'injection préparente et, recueilli dans un tube à essai avec les précautions classiques, se coagule plus rapidement que le sang d'un animal témoin prélevé dans les conditions identiques.

Cette augmentation de la coagulabilité du sang persiste plusieurs heures après l'injection (4, 6, 8 et même 16 h).

Si dans un tube contenant 9 cm^3 de sang de Lapin, prélevé par voie intra-cardiaque, on ajoute immédiatement 1 cm^3 de solution G, on ne note aucune avance dans les phénomènes de coagulation, comparativement à un tube témoin dans laquelle la solution a été remplacée par de l'eau physiologique.

Si dans un tube contenant 9 cm^3 de sang de Lapin prélevé par voie intra-cardiaque, on ajoute immédiatement 1 cm^3 de sérum d'un lapin préparé antérieurement, on note une avance considérable dans le phénomène de coagulation, comparativement à un tube témoin dans lequel le sérum de lapin préparé est remplacé par le sérum d'un lapin témoin.

On obtient un sérum préparé de lapin en injectant à un lapin par voie intraveineuse 5 cm^3 de solution G; le sang d'un tel animal prélevé 1 h au minimum après l'injection et 24 h au maximum après cette dernière est doué de propriétés coagulantes renforcées; le sérum d'un tel sang jouissant de ces qualités hypercoagulantes passives constitue le « sérum préparé ».

Les propriétés coagulantes d'un sérum préparé sont telles, que le sang d'un lapin normal qui se coagule en moyenne en 4 mn arrive à se coaguler par addition de ce sérum préparé en 2 mn, 1 mn et même 30 s.

Les expériences faites chez le Cheval indiquent une marche aussi nette et un accroissement de la vitesse de coagulation plus facile à vérifier encore (par suite de la lenteur normale de la coagulation du sang de cheval) et se traduisant par une abréviation du temps de coagulation égale à la moitié ou au tiers de celui de la coagulation normale.

Cela se démontre en recueillant dans de gros tubes à essai, 45 cm^3 de sang de cheval normal auquel on ajoute 5 cm^3 de sérum de lapin préparé. On saisit toute la différence en remplaçant dans d'autres tubes (tubes témoins) le sérum de lapin préparé par du sérum de lapin normal.

En résumé, le galacturonate de calcium est doué de propriétés coagulantes très nettes qui se manifestent dans le sérum des animaux inoculés 30 mn environ après l'introduction du médicament. Le renforcement de la coagulation est dû à une réaction humorale de l'organisme (foie?) sans accompagnement de réactions toxiques.

Le sérum d'animaux ainsi préparés ajouté à du sang normal *in vitro* augmente passivement la vitesse de coagulation de ce sang.

IMMUNOLOGIE. — *Nature et mécanisme de la réaction à la tuberculine. Immunite anti-toxique vis-à-vis de la tuberculose.* Note de M. **Guido Finzi**, présentée par M. Gaston Ramon.

Le but de nos anciens travaux publiés en 1911 (1), 1916 (2), 1917 (3) et 1921 (4), était d'établir que la réaction à la tuberculine chez les animaux tuberculeux ne pouvait pas être considérée comme étant de nature anaphylactique.

Plus tard, en 1929 (5), nous avons montré la valeur diagnostique de l'exotuberculine, douée de remarquables propriétés antigènes et dans des publications ultérieures (6), (7), nous avons confirmé la possibilité d'obtenir des sérums antituberculiniques (8).

Enfin, en 1933 (9), nous avons démontré que l'on peut obtenir un sérum contenant une antituberculine très active, prouvant ainsi que l'exotuberculine est un antigène complet.

En 1936 (10) avec P. Colosini, nous avons entrepris des recherches d'après lesquelles nous pouvions affirmer que dans le sang et dans le sérum de bovin et de cheval indemnes de tuberculose, il existe des substances capables de neutraliser ou d'atténuer l'action hyperthermisante de l'exotuberculine pour les sujets tuberculeux.

Nous avons pu appuyer ces faits par des recherches ultérieures poursuivies jusqu'en 1939, après avoir expérimenté comparativement sur des moutons, des chèvres et des chiens.

Nous démontrions ainsi, les premiers, qu'il existe dans les humeurs des bovins et des chevaux, des moutons, des chèvres et des chiens, non tuberculeux, des « antitoxines » antituberculeuses.

Ces recherches préliminaires nous autorisent aujourd'hui à affirmer que les réactions à la tuberculine chez les animaux tuberculeux, sont à rapprocher des réactions courantes entre antigène et anticorps et singulièrement entre toxine et antitoxine.

---

(1) *La Clinica Veterinaria*, 5, 1911, p. 883.
(2) *Il Nuovo Ercolani*, 5, 1916, p. 320.
(3) *Il Nuovo Ercolani*, 3, 1917, p. 175.
(4) *La Clinica Veterinaria*, 1, 1921, p. 13.
(5) *R. Accademia dei Lincei*, Roma, 1, 1929, p. 132.
(6) *R. Accademia dei Lincei*, Roma, 2, 1930, p. 605.
(7) *R. Accademia dei Lincei*, Roma, 3, 1931, p. 235.
(8) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 36.
(9) *Boll. Sez. Ital. Soc. internaz. Microb.*, 11, 1938, p. 67.
(10) G. Finzi et P. Colosini, *Profilassi*, 2, 1936 p. 175.

A notre avis, on ne peut identifier les réactions à la tuberculine à la seule manifestation d'un état allergique spécifique tuberculinique, ou à l'expression d'un phénomène d'anaphylaxie.

En effet, pour nous, la tuberculino-réactivité de la part d'un sujet tuberculeux fait supposer au préalable l'absence dans l'organisme d'une quantité d'antituberculine suffisante pour protéger contre l'action toxique de « l'exotuberculine ».

A notre avis donc, la réaction négative ou positive à « l'exotuberculine » est strictement subordonnée à un support quantitatif entre antitoxines (antituberculines) circulantes (ou éventuellement liées à des cellules spécialisées) et l'exotuberculine injectée dans un but diagnostique.

Mais, on peut se demander comment ces antitoxines, ces antituberculines se trouvent dans le sang ?

A ces questions nous répondrons dans un autre travail. Nous démontrerons que l'intervention d'un antigène spécifique dans la production d'une antitoxine n'est ni décisive, ni indispensable, puisque l'on ne peut ni exclure ni accepter l'existence d'une disposition naturelle, d'une capacité de réaction spéciale des organismes en général, à constituer naturellement par des réactions humorales et tissulaires, des formes diverses d'immunité.

La pénétration dans l'organisme de bacilles vivants si abondamment répandus dans le milieu intérieur, est immédiatement suivie par des réactions tout d'abord cellulaires, par lesquelles se libèrent dans l'organisme des complexes (bacillo-cellulaires tuberculigènes) qui saturent, bloquent, adsorbent les antitoxines (antituberculines) naturelles, de sorte que disparaît cette forme d'immunité héréditaire d'ordre humoral et cellulaire. En d'autres termes, l'agent spécifique représente l'élément principal le plus important pour la production de la toxine. Il s'en suit alors que la maladie se manifeste chez toutes les espèces animales, d'abord par la saturation de l'antituberculine, puis par la mise en circulation de produits solubles d'excrétion des bacilles tuberculeux.

Cette adsorption, cette saturation, cette neutralisation des antituberculines entraînent par la suite des réactions positives de nature toxique dues à la tuberculine.

Conclusions. — Comme nous l'avons déjà démontré et affirmé il y a 40 ans, la nature de la réaction à la tuberculine ne doit pas être rapportée ni à un phénomène d'anaphylaxie, ni à un état d'allergie infectieuse, mais bien uniquement à une infection spécifique tuberculeuse en cours et, par conséquent, au défaut d'antituberculines dans l'organisme.

C'est pour cela que la réaction positive à la tuberculine ne traduit pas, selon nous, un état de résistance à l'infection tuberculeuse.

La réaction négative à la tuberculine de la part d'animaux non tuberculeux est à assimiler, au contraire, aux réactions courantes entre antitoxine (antituberculine) et toxine (« exotuberculine »).

Le choc tuberculinique, loin de représenter un phénomène d'anaphylaxie ou une réaction allergique, démontre uniquement l'absence dans l'organisme d'une quantité d'antituberculine suffisante pour le protéger contre le principe toxique spécifique contenu en quantité plus ou moins grande dans les différentes tuberculines diagnostiques.

IMMUNOLOGIE. — *Sur la présence des antitoxines staphylococciques α et β d'origine naturelle dans le sérum des Bovidés, des Ovidés et des Équidés.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Djouro Filipovitch** et **Miloutine Djourichitch**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dans des communications antérieures nous avons montré qu'en France les antitoxines staphylococciques α et β d'origine naturelle sont présentes chez la plupart des bovidés (1) et des équidés (2). Toutefois, on constate d'une exploitation à l'autre et, dans la même exploitation, d'un animal à un autre animal, des différences considérables.

Au cours de recherches, qui font l'objet de cette Note, nous avons étudié dans un pays différent, l'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle chez différentes espèces animales.

Nos recherches ont porté sur les sérums de 33 bovidés, 8 moutons et 6 chevaux d'origine yougoslave.

Nous donnons dans le tableau ci-après l'ensemble des résultats obtenus.

Ces résultats, obtenus chez des animaux d'origine yougoslave, sont comparables à ceux enregistrés en France.

Ils mettent en évidence, dans le sérum des bovidés, des ovidés et des équidés, la coexistence des antitoxines staphylococciques α et β, sans qu'il y ait de rapport, chez le même animal, entre le taux de l'antitoxine α et celui de l'antitoxine β.

Ils montrent, d'autre part, que le taux de l'antitoxine staphylococcique β est particulièrement élevé chez les équidés, comme nous l'avons récemment constaté avec L. P. Delpy (3).

(1) R. Richou, J. Jacquet, P. Julienne et Cl. Gerbeaux, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 177; *Revue de Path. Comparée*, 52, 1952, p. 231.

(2) L. Delpy et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous-presse).

(3) L. P. Delpy et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse).

N° des animaux.	Antitoxine staphylococcique (en unités).	
	Antitoxine α.	Antitoxine β.
	Bovidés.	
1...	−0,1	+3
2...	+1 −3	+1 −2
3...	+3 −5	+1 −2
4...	+1 −3	+0,5 −1
5...	+0,5 −1	+0,5 −1
6...	+1 −3	+1 −2
7...	+0,5 −1	+1 −2
8...	+1 −3	+1 −3
9...	+1 −3	+3
11...	+1 −3	+10 −20
12...	+1 −3	+0,5 −1
13...	+1 −3	+1 −3
14...	+1 −3	+1 −2
15...	+5 −7	+0,5 −1
17...	+0,5 −1	+0,2 −0,5
18...	+0,5 −1	+0,2 −0,5
19...	+1 −3	+0,5 −1
21...	+0,2 −0,5	+0,1 −0,2
22...	+1 −3	+0,5 −1
23...	+1 −3	+0,2 −0,5
24...	+0,5 −1	+0,2 −0,5
25...	+0,2 −0,5	+0,1 −0,2
26...	+1 −3	+0,2 −0,5
27...	+0,5 −1	+0,5 −1
28...	+0,5 −1	+0,5 −1
29...	+0,2 −0,5	−0,1

N° des animaux.	Antitoxine staphilococcique (en unités).	
	Antitoxine α.	Antitoxine β.
30...	+1 −3	+0,2 −0,5
32...	+0,5 −1	+0,2 −0,5
33...	+0,5 −1	+0,2 −0,5
35...	1	+0,2 −0,5
37...	+1 −3	+0,2 −0,5
38...	+0,5 −1	+0,5 −1
40...	+3 −5	+2 −3
41...	+0,5 −1	+0,5 −0,5
42...	−0,1	+0,5 −1
	Moutons.	
45...	+1 −3	+0,2 −0,5
47...	+0,2 −0,5	+0,1 −0,2
48...	+0,2 −0,5	−0,1
50...	+1 −3	+1 −2
51...	+1 −3	+0,2 −0,5
52...	+1 −3	+0,2 −0,5
53...	−0,1	+0,2 −0,5
55...	+0,5 −1	−0,1
	Chevaux.	
I....	+1 −3	+7 −10
II...	+1 −3	+3 −5
IV...	+0,2 −0,5	+1 −3
V....	+0,2 −0,5	+1 −3
VI...	+0,5 −1	+20
VII..	+0,5 −1	+3 −5

Le fait qu'un grand nombre de sérums humains, de sérums de bovidés, de chevaux, de chèvres, de moutons, de lapins, de cobayes, renferment l'antitoxine staphylococcique β d'origine naturelle, de même qu'ils contiennent pour la plupart l'antitoxine staphylococcique α de même origine, ne doit pas laisser indifférent l'immunologiste.

Ce dernier ne devra pas perdre de vue que si l'immunité antistaphylococcique d'origine, naturelle joue une influence favorisante sur le développement de l'immunité artificiellement provoquée, elle peut aussi, si l'on ne tient pas compte de sa présence, exposer l'expérimentateur à

de fausses interprétations, voire même à des erreurs grossières, lors du contrôle par exemple des anatoxines renfermant à la fois l'antigène α et l'antigène β et destinées à la thérapeutique des staphylococcies humaines et animales.

A 16 h 5 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 40 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 9 février 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Félix Pollaczek*, Sur une généralisation de la théorie des attentes :

Page 578, 4e et 7e lignes en remontant, *au lieu de* fonction, *lire* fonctions.
» 579, 11e ligne, *au lieu de* $|z| < 1 - \delta''$, *lire* $|z'|, |z''|, \ldots < 1 - \delta''$.
» » 16e ligne, *au lieu de* $F_\lambda(z_\nu; y; z; q_1)$, *lire* $F_\lambda(z_\nu; y; z'; q_1)$.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 JUIN 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** donne lecture de la Note, publiée au *Journal Officiel de la République française*, annonçant que, par décret du 9 juin 1953, est approuvée l'élection que l'Académie a faite de M. **Philibert Guinier** pour occuper, dans la Section d'Économie rurale, la place vacante par le décès de M. *Louis Lapicque*.

Sur son invitation, M. **Philibert Guinier** prend place parmi ses Confrères.

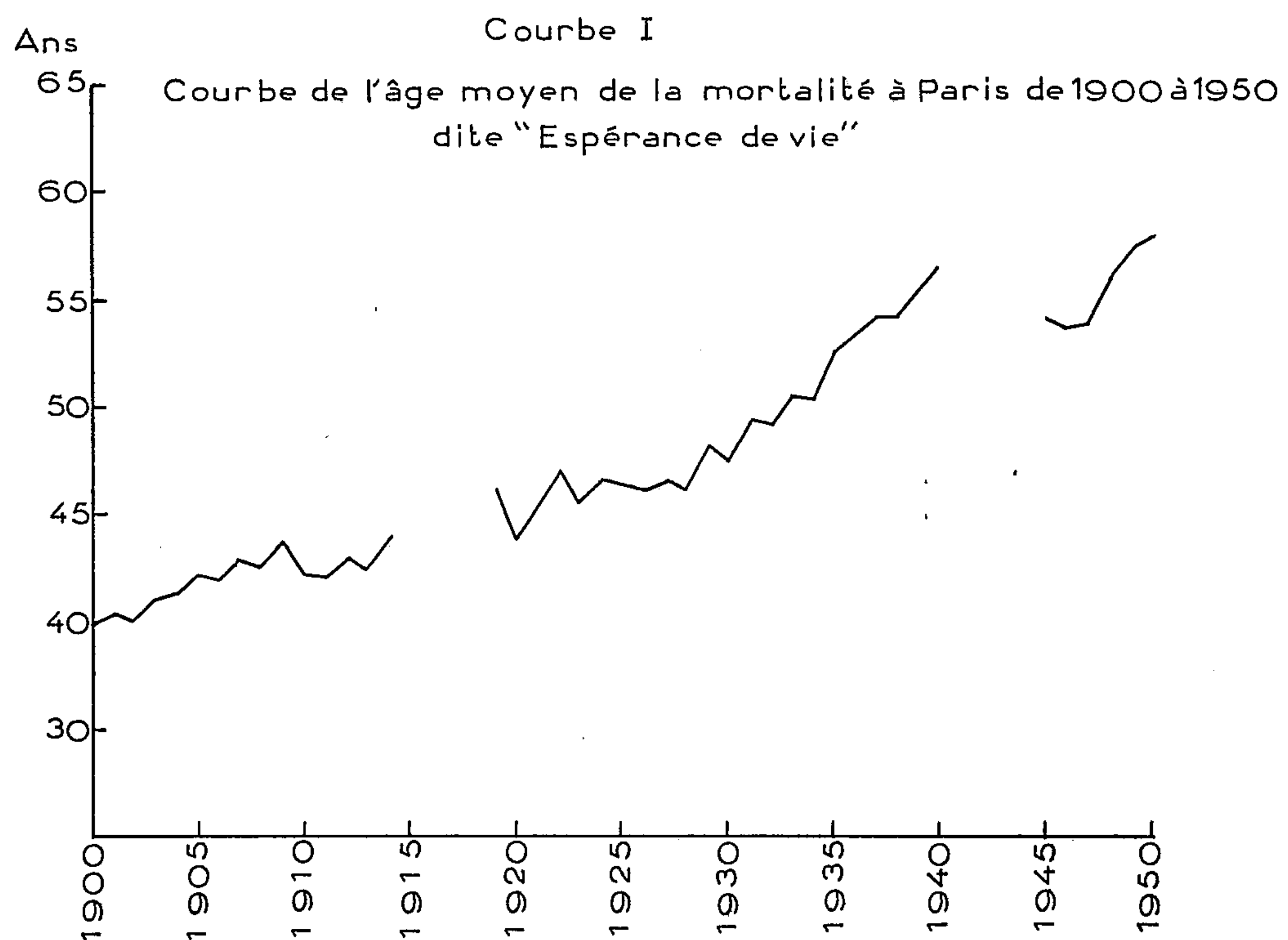
M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le 14 décembre 1953.

PHYSIOLOGIE. — *Étude statistique de la longévité des Parisiens au cours du dernier demi-siècle* (1900-1950). Note de MM. **Léon Binet** et **Albert Besson**.

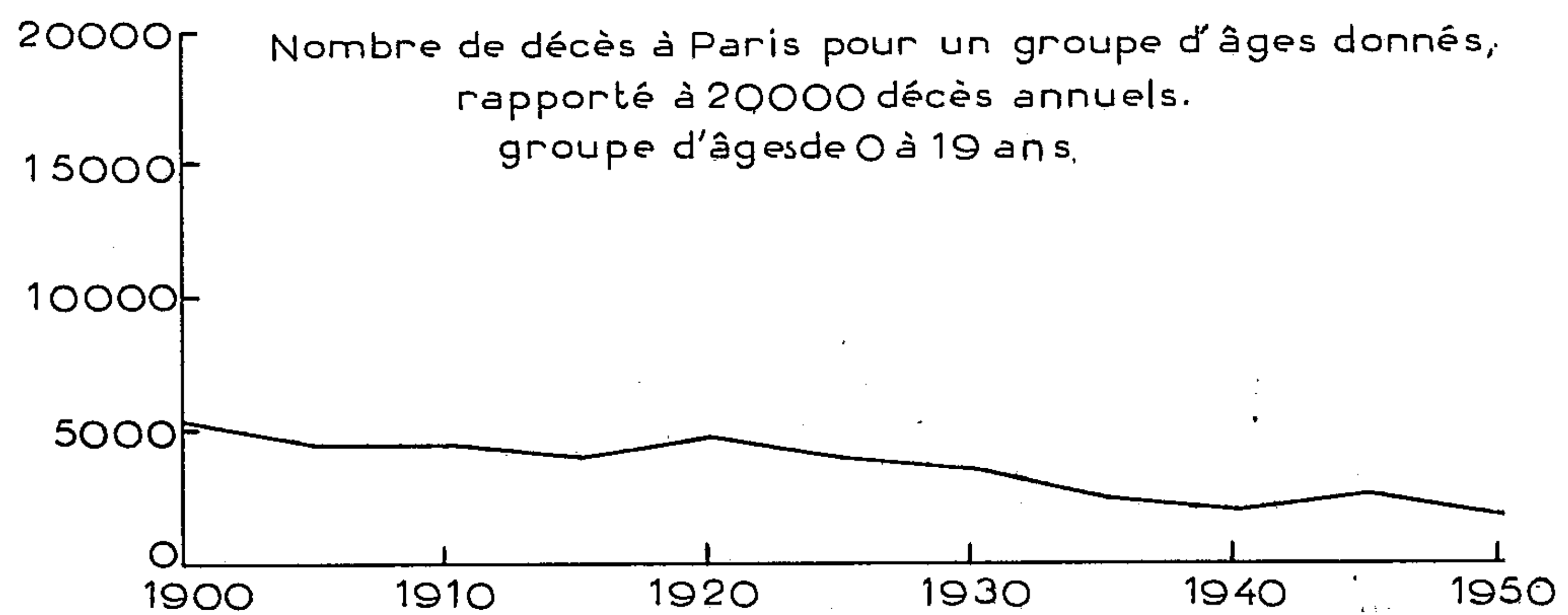
Parmi les questions d'ordre démographique, l'étude de la longévité revêt une importance particulière, et cela tant au point de vue biologique qu'en raison de ses répercussions sur le plan économique et social. Dans l'ensemble des recherches poursuivies à ce sujet, l'étude statistique de la longévité des Parisiens au cours du dernier demi-siècle est instructive :

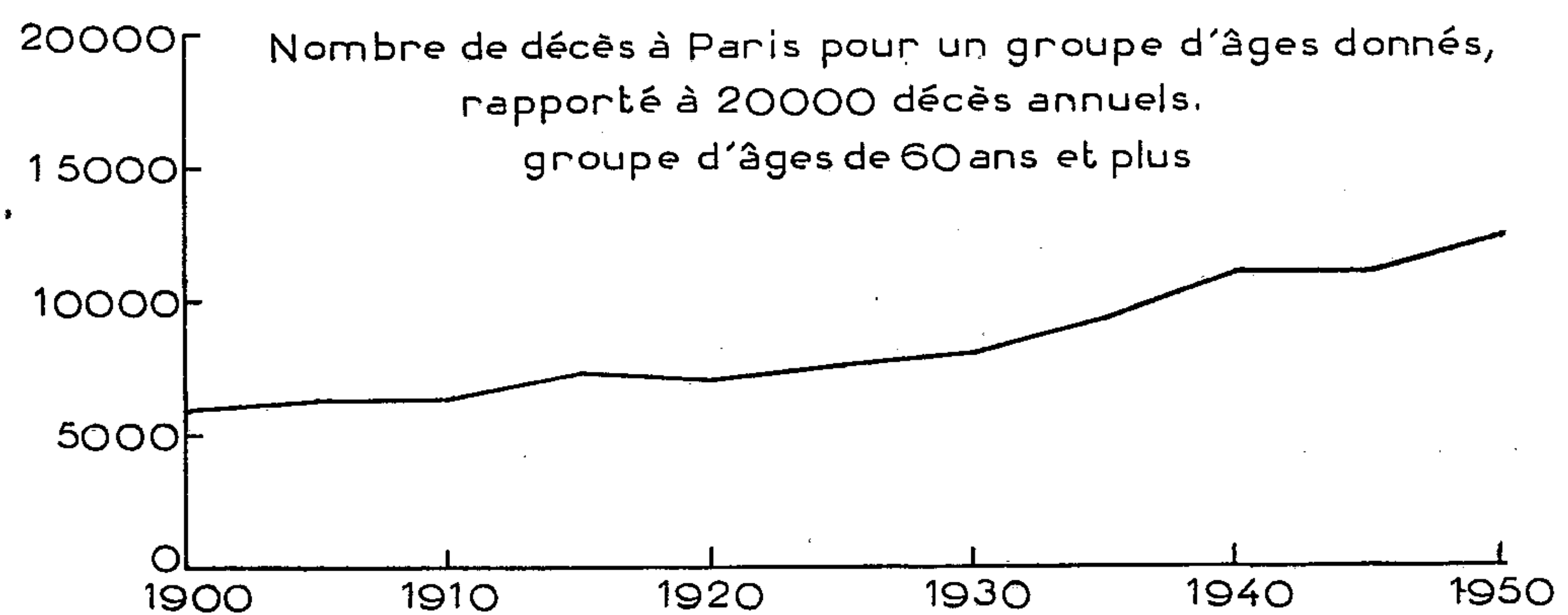
La première courbe établie par nos soins (I), montre que l'âge moyen de la mort à Paris est passé progressivement de 40 ans en 1900 à 57 ans en 1950; ce qui représente, en un demi-siècle, un gain d'existence moyenne de 17 années.

Les courbes suivantes (II et III) font ressortir que, par rapport au nombre total des décès enregistrés à Paris, de 1900 à 1950, le pourcentage du nombre des décès des personnes ayant dépassé la soixantaine s'est considérablement élevé, tandis que le pourcentage des morts dans le groupe des jeunes de 0 à 19 ans (bébés, enfants, adolescents) a très sensiblement diminué; quoique moins accentuée, cette régression affecte également le groupe des adultes (de 20 à 55 ans).



Courbes II et III





En 1900, le pourcentage des décès de 0 à 19 ans approchait de 26 % et celui des personnes de plus de 65 ans atteignait à peine 22,5 % du nombre total des décès.

En 1950, alors que 50 % des Parisiens décédés en 1950 ont dépassé l'âge de 65 ans (contre 22,5 en 1900), la proportion des décès qui frappent les jeunes (de 0 à 19 ans) tombe à 9 % (au lieu de 26 %).

Ce qui prouve que, même si la catégorie des « plus de 65 ans » a augmenté en nombre depuis 1900 par rapport à l'effectif des jeunes de moins de 20 ans, l'accroissement de la durée moyenne de vie s'est nettement affirmé; il s'est affirmé de façon continue et progressive et à une cadence plus rapide au cours des dernières années; cette évolution s'inscrit dans les faits et se traduit ostensiblement dans les statistiques; on doit naturellement en conclure qu'il existe des facteurs essentiellement favorables à cette prolongation de la vie humaine; il est intéressant de les évoquer et de mettre en lumière les principaux d'entre eux. Mais auparavant et pour préciser les données de base, il est bon de dresser un tableau récapitulatif des statistiques parisiennes :

Nombre de décès à Paris, pour un âge donné, rapporté à 20 000 *décès annuels.*

	1900.		1930.		1950.	
0 à 1 an.....	2 565	5 176 soit 25,68 %	1 929	3 301 soit 16,5 %	1 317	1 807 soit 9 %
1 4 ans.....	1 524		674		242	
5 9 »	356		234		78	
10 14 »	240		102		59	
15 19 »	491		362		111	
20 24 »	827	6 342 soit 32,21 %	657	5 664 soit 28,32 %	260	3 019 soit 15 %
25 29 »	932		799		295	
30 34 »	1 036		843		252	
35 39 »	1 188		893		438	
40 44 »	1 126		1 123		687	
45 49 »	1 233		1 349		1 087	
50 54 »	1 245	3 907 soit 19,53 %	1 539	4 807 soit 24 %	1 480	5 187 soit 26 %
55 59 »	1 327		1 596		1 679	
60 64 »	1 335		1 672		2 028	
65 69 »	1 282	4 442 soit 22,21 %	1 746	6 215 soit 31 %	2 269	9 990 soit 50 %
70 74 »	1 204		1 634		2 443	
75 79 »	1 009		1 360		2 321	
80 ans et plus...	947		1 475		2 957	

En 1900, 58 % des Parisiens mouraient avant l'âge de 50 ans;
» 19,5 » » entre 50 et 65 ans;
» 22,5 » » après l'âge de 65 ans.

En 1950, 24 % des Parisiens sont morts avant l'âge de 50 ans;
» 26 » » entre 50 et 65 ans;
» 50 » » après l'âge de 65 ans.

Il est assez facile de dégager les facteurs essentiels de cet accroissement de la longévité qui entraînent également — il faut le souligner — une apparition nettement plus tardive des signes de sénescence : on vit plus longtemps et l'on « vieillit » plus tard qu'autrefois.

C'est un fait et les mêmes causes produisent les mêmes heureux effets.

Parmi ces causes, on peut mettre en évidence les bienfaits résultant du progrès des sciences, de la médecine, de la chirurgie et de leurs applications; on connaît mieux les processus biologiques, les règles de l'hygiène et les problèmes de la santé; on applique plus rationnellement ces connaissances en leur assurant une plus large diffusion et en mettant à la portée de toutes les classes sociales le bénéfice des plus récentes acquisitions et des nouvelles découvertes scientifiquement éprouvées et contrôlées. Il faut également signaler l'influence de l'élévation progressive du niveau de vie pour l'ensemble de la population la moins favorisée et toutes les mesures de protection sanitaire et sociale introduites dans notre législation et entrées dans nos mœurs.

L'exemple de Paris est significatif : la prolongation de la durée moyenne de la vie est manifeste; l'étude que nous en avons faite confirme, dans ses grandes lignes, ce qu'on peut observer sur le plan national et international; ces constatations sont rassurantes au point de vue strictement humain; elles sont le résultat de l'amélioration des conditions de vie et de la santé publique; elles posent toutefois, au point de vue économique et social, des problèmes importants qu'il convient de retenir, d'étudier avec soin et de ne pas sous-estimer.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Formes canoniques des fonctions paraanalytiques à deux et à trois dimensions.* Note de M. **Maurice Fréchet**.

L'auteur donne dans les deux cas de deux et trois dimensions, pris comme exemples les plus simples, les *quatre* formes auxquelles on peut réduire par des opérations simples, *toutes* les fonctions paraanalytiques définies dans ses deux dernières Notes [1].

Nous reprenons les définitions et notations de nos deux dernières Notes [1].

Théorème. — I. Toutes *les fonctions* $F(v)=\sum_h F_h(x_1, x_2, \ldots, x_n)e_h$ *dérivables pour* $v=v'$, (*relativement à l'une ou l'autre des règles* R_p *de multiplication*) *peuvent pour* $n=2$ *ou* 3, *se déduire par des opérations simples* [2] *des deux formes canoniques précisées dans chacun des deux tableaux* Φ *ci-après.*

Et réciproquement.

---

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1832 et 2191.

(2) Les définitions de ces opérations et la justification du théorème ci-dessus et des

II. Ce théorème s'applique aussi aux *fonctions paraanalytiques* pour $v = v'$, pourvu qu'on astreigne les fonctions $A(x)$, $B(x)$, $C(x)$ qui figurent éventuellement dans Φ, à être *indéfiniment* dérivables près de x_0.

Les quatre fonctions canoniques des tableaux Φ possèdent naturellement les propriétés générales énoncées pour n quelconque dans notre dernière Note ([1]). Il est donc inutile de les répéter ici. Mais le système S de $n(n-1)$ équations aux dérivées partielles du premier ordre et le système σ de $[n(n-1)]/2$ équations aux dérivées partielles du deuxième ordre vérifiées par les composantes F_h et figurant dans notre dernière Note, prennent pour $n=2$ ou 3 des formes simples qu'il nous a paru utile de joindre aux tableaux Φ. Il en est de même pour l'expression J, du jacobien des composantes F_h.

Dans toutes les formules qui suivent nous avons remplacé la notation avec indices (précieuse dans le cas de n quelconque), par la notation x, y, z, X, Y, Z plus familière pour $n=2$ ou 3.

De plus, il faut noter que les opérations simples mentionnées dans le théorème pourront faire correspondre au point v' du théorème un point distinct dans les tableaux, où ce dernier aura pour abscisse x_0.

$n=2$. — Le nombre des équations aux dérivées partielles, soit, pour S, $n(n-1)$, est ici égal à 2; soit pour σ, $[n(n-1)]/2$ est ici égal à 1.

(Famille A)

$$\text{S}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial Y}{\partial y}=\dfrac{\partial X}{\partial x},\\[2mm] \dfrac{\partial X}{\partial y}=-\dfrac{\partial Y}{\partial x};\end{array}\right.\qquad \sigma\left\{\dfrac{\partial^2 U}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2}=0;\right.$$

$$\Phi\left\{\begin{array}{l}\text{X}+i\text{Y est une fonction analytique}\\ f(z)\text{ de } z=x+iy \quad\text{pour}\quad z=z_0=x_0+iy_0;\end{array}\right.$$

$$J=\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)^2+\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)^2=|f'_z|^2\geqq 0.$$

(Famille D)

$$\text{S}\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial Y}{\partial y}=\dfrac{\partial X}{\partial x},\\[2mm] \dfrac{\partial X}{\partial y}=0;\end{array}\right.\qquad \sigma\left\{\dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2}=0;\right.$$

$$\Phi\left\{\begin{array}{l}X=A(x),\qquad Y=yA'(x)+B(x);\\ \text{où } A'(x)\text{ et } B(x)\text{ sont dérivables près de } x=x_0;\end{array}\right.$$

$$J=[A'(x)]^2\geqq 0.$$

Remarque. — Les deux formes A et D ont été déjà indiquées dans notre Note

---

formules ci-après sont reportées, pour abréger, au Mémoire qui développera cette Note. Pour la même raison, sera reporté à ce Mémoire, le tableau des 130 formules relatives au cas où $n=4$.

du 22 décembre 1952 ([3]) comme constituant *des* fonctions paraanalytiques pour $x=x_0$, $y=y_0$ quand $A(x)$, $B(x)$ sont indéfiniment dérivables près de $x=x_0$. Mais notre théorème ci-dessus est beaucoup plus complet. Dans la même Note, nous avions aussi donné une autre famille, la famille P. Mais il n'est pas nécessaire de la faire figurer parmi les formes canoniques au sens du théorème de la présente Note.

$n=3$. — Le nombre $n(n-1)$ des équations aux dérivées partielles de S est ici 6 et le nombre $n(n-1)/2$ des équations de σ est ici 3.

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{|l|}\hline S\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial X}{\partial y}=\dfrac{\partial X}{\partial z}=\dfrac{\partial Y}{\partial z}=\dfrac{\partial Z}{\partial y}=0,\\ \dfrac{\partial Y}{\partial y}=\dfrac{\partial Z}{\partial z}=\dfrac{\partial X}{\partial x};\qquad \sigma\left\{\dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2}=\dfrac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}=\dfrac{\partial^2 U}{\partial z^2}=0;\right.\end{array}\right.\\ \Phi\left\{\begin{array}{l} X=A(x),\qquad Y=yA'(x)+B(x),\qquad Z=zA'(x)+C(x);\\ \text{où } A'(x),\ B(x),\ C(x) \text{ sont dérivables près de } x=x_0.\end{array}\right.\\ \hline\end{array}$$

$$\text{(II)}\quad \begin{array}{|l|}\hline S\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\partial X}{\partial y}=\dfrac{\partial X}{\partial z}=\dfrac{\partial Y}{\partial z}=0,\\ \dfrac{\partial Y}{\partial y}=\dfrac{\partial Z}{\partial z}=\dfrac{\partial X}{\partial x},\\ \dfrac{\partial Z}{\partial y}=\dfrac{\partial Y}{\partial x},\end{array}\right.\qquad \sigma\left\{\begin{array}{l}\dfrac{\partial^2 U}{\partial y\,\partial z}=\dfrac{\partial^2 U}{\partial z^2}=0,\\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial y^2}=\dfrac{\partial^2 U}{\partial x\,\partial z};\end{array}\right.\\ \Phi\left\{\begin{array}{l} X=A(x),\qquad Y=yA'(x)+B(x),\\ Z=\dfrac{y^2}{2}A''(x)+yB'(x)+zA'(x)+C(x),\\ \text{où } A''(x),\ B'(x),\ C(x) \text{ sont dérivables près de } x=x_0.\end{array}\right.\\ \hline\end{array}$$

Remarque. — Nous avions déjà donné cette forme canonique (II), à titre d'exemple, dans notre Note du 26 janvier 1953 ([4]). Mais, même si l'on y ajoutait l'exemple (I), on n'aurait qu'un résultat partiel comparé à celui du théorème ci-dessus [En réalité, l'exemple de la Note citée différait par deux coefficients de l'exemple (II), mais lui était équivalent au sens du théorème ci-dessus].

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Pouvoirs rotatoires magnétiques du krypton et du xénon.*

Note de MM. **René de Mallemann**, **François Suhner** et **Jean Grange**.

Disposant d'une quantité suffisante des deux gaz rares, sous une pression voisine de 15 kg/cm², le tube polarimétrique a pu être rempli sans risque de rentrée d'air.

([3]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1585.
([4]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 348.

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau ci-dessous; ils se rapportent à la raie *jaune* $\lambda = 578\,m\mu$.

	p. mm.	t. °C	Hl 10^3 c. g. s.	2ρ. degrés.	A_p^t. μ. min.	A_0^{760}. μ. min.	[A]. μ. rad.	$[A]_A$. μ. rad.
Krypton	1029,2	18	690	0,57	24,8	19,7	1,54	128
Xénon	888,7	18,8	690	1,12	48,7	44,5	2,23	293

$$\text{Dispersions : } \frac{546}{578} = 1,12^5, \quad \frac{436}{578} = 1,8(4).$$

Les rotations spécifiques [A] et *atomiques* $[A]_A$ ont été calculées à partir des densités tabulaires normales, 0,00371 (krypton) et 0,00585 (xénon).

Les données magnéto-optiques relatives aux gaz rares se trouvant ainsi complètes, il est intéressant de comparer les rotations atomiques; nous incluons l'*hélium* dans la liste, en prenant pour ce gaz le nombre déduit des mesures récentes d'Ingersoll, faites sous une pression voisine de la normale (ce nombre est supérieur de 20 % environ à celui que l'on calculerait à partir des observations antérieures de Bizette et Tsaï, effectuées sous une pression de 89 kg/cm²).

	He.	Ne.	Ar.	Kr.	Xe.
A_0^{760} (μ min)........	0,505	1,0	9,3	19,7	44,5
$[A]_A$ (μ rad)........	3,3	6,5	61	128	293

On remarquera que le néon a un pouvoir rotatoire sensiblement *double* de celui de l'hélium; le rapport vaut 2,1 quand on passe de l'argon au krypton et 2,26 du krypton au xénon; mais il dépasse 9 du néon à l'argon.

Les *réfractivités* atomiques ont respectivement les valeurs 0,524, 1,00, 4,23, 6,37, 10,48, et leurs *carrés* sont 0,27, 1,00, 17,9, 40,5, 109,8.

Pour la série Ne, Ar, Kr, Xe, (où les atomes ont des constitutions électroniques semblables), les rapports de ces carrés sont systématiquement plus grands que les rapports correspondants des pouvoirs rotatoires (surtout pour Ar/Ne), comme devait le laisser prévoir l'existence d'au moins deux espèces d'électrons optiquement efficaces. L'effet de la structure plus simple, donc particulière, du *néon* apparaît nettement dans sa très faible réfractivité et un pouvoir rotatoire relativement trop grand.

Pour l'hélium, dont les deux électrons K doivent se comporter en moyenne comme équivalents, le coefficient de la formule classique conduirait à un pouvoir rotatoire trop faible (2,0 au lieu de 3,3), comme dans le cas bien connu de la *molécule* H^2; les écarts sont du même ordre.

Au nom du Comité d'organisation du **Centenaire de Henri Moissan** dont il est le Président, M. **Albert Portevin** remet à l'Académie une médaille à l'effigie de **Henri Moissan**, éditée par le Congrès d'Électrothermie.

M. **Gaston Julia** fait hommage à l'Académie du premier fascicule : *Vecteurs et tenseurs. Théorie élémentaire*, de son *Cours de Géométrie infinitésimale*, deuxième édition.

M. **Dimitri Riabouchinski** adresse en hommage à l'Académie son Mémoire intitulé : *La définition des nombres par leur valeur numérique et par leur origine ; rôle de ce concept en philosophie mathématique*.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Fage** : *Faune de l'Union française. XV. Mollusques nudibranches de la Nouvelle-Calédonie*, par **Jean Risbec**.

COMMISSIONS.

MM. **Jacques Hadamard**, **Emmanuel Leclainche**, **Gabriel Bertrand**, **Maurice Caullery**, **Charles Jacob**, **Jean Cabannes**, **Antoine Lacassagne** sont désignés pour former, avec le Bureau, la Commission du prix Albert Ier de Monaco.

Le prix Henri Labbé de Chimie biologique, dont l'attribution en 1953 n'était pas prévue lors de l'élection des Commissions de prix, est renvoyé à une Commission formée de celle du prix Lonchampt de 1952 et de M. **André Mayer** (1).

ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Léopold Escande** est élu Correspondant pour la Section de Mécanique en remplacement de M. *Jean Leray*, élu Membre de la Section, et M. **Aimé Coutagne**, Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Sven Hedin*, décédé.

DÉSIGNATIONS.

M. **Louis Emberger** est désigné pour représenter l'Académie au **LXXIIe Congrès de l'Association française pour l'Avancement des sciences**, qui se tiendra à Luxembourg, du 23 au 28 juillet 1953.

---

(1) Comité secret du 18 mai 1953.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Catalogue des Cartes en service publiées par l'Institut géographique national. Fasc. 1. *Cartes de France et Publications diverses.*

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Systèmes de coordonnées relationnels.*

Note (*) de M. **Jacques Riguet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On donne ici quatre définitions différentes d'un système relationnel de coordonnées qui s'appliquent aussi bien à un ensemble quelconque sur lequel n'est défini aucune structure qu'à un ensemble muni d'une structure donnée. L'équivalence entre ces quatre définitions conduit à un diagramme. On signale des applications à la théorie des groupes et des algèbres et à une « mécanique relationnelle ».

Soit $\mathcal{R}$ un ensemble fini de relations d'équivalence deux à deux permutables sur un ensemble E. On posera pour $R \in \mathcal{R}$:

$$\hat{R} = \bigcap_{\substack{S \in \mathcal{R} \\ S \neq R}} S, \qquad \check{R} = \overline{\bigcup_{\substack{S \in \mathcal{R} \\ S \neq R}} S} \quad (^1).$$

On notera $\hat{\mathcal{R}}$ (respectivement $\check{\mathcal{R}}$) l'ensemble des $\hat{R}$ (respectivement des $\check{R}$) lorsque R parcourt $\mathcal{R}$

Définitions. — On dira que $\mathcal{R}$ est un *système de directions de plans* si quel que soit $R \in \mathcal{R}$, R et $\hat{R}$ sont deux équivalences surconjuguées (²).

On dira que $\mathcal{R}$ est un système de directions d'axes sur E si, quel que soit $R \in \mathcal{R}$, R et $\check{R}$ sont deux équivalences surconjuguées (³).

Théorème (⁴). — *Si $\mathcal{R}$ est un système de directions de plans, $\hat{\mathcal{R}}$ est un système de directions d'axes (qu'on dit associé à $\mathcal{R}$) :*

(*) Séance du 8 juin 1953.

(¹) —est la fermeture transitive. Autrement dit $\check{R}$ est l'équivalence engendrée par toutes les équivalences de $\mathcal{R}$ différentes de R.

(²) Autrement dit si $R \cap \hat{R} = \Delta$ et $R\hat{R} = E \times E$. *Voir* J. Riguet, *Fondements de la théorie des relations binaires. Thèse*, Paris, 1951. chap. I, § 13.

(³) Autrement dit $R \cap \check{R} = \Delta$, $R . \check{R} = E \times E$.

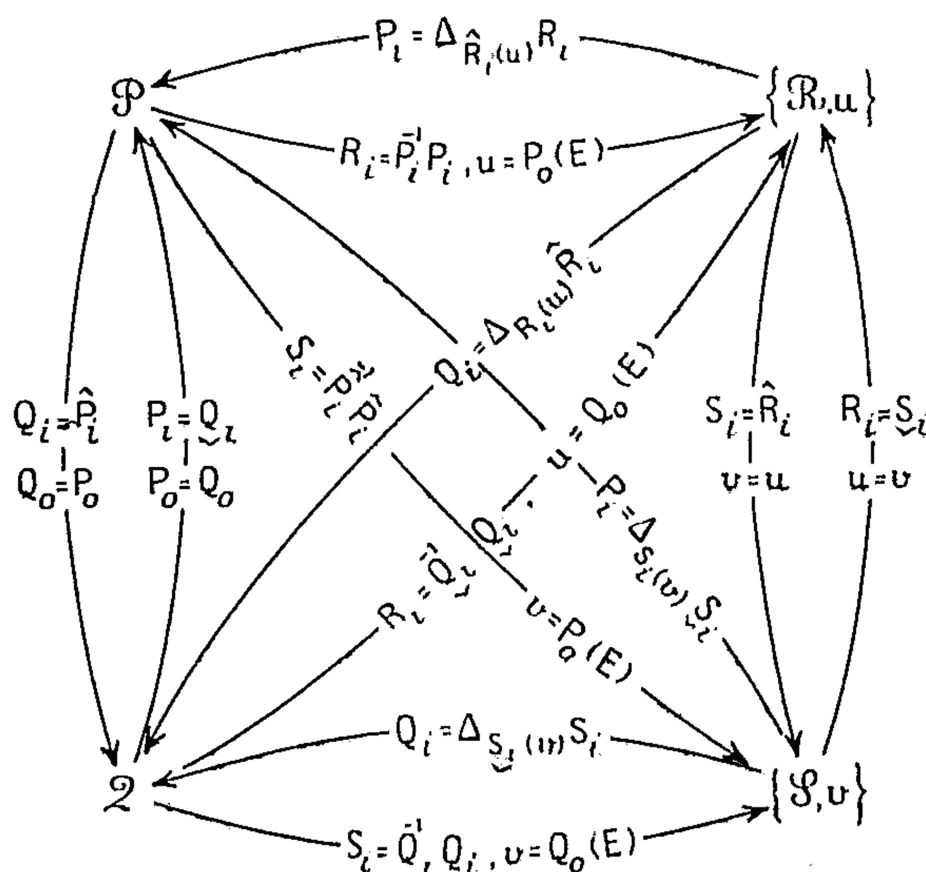
(⁴) Pour la démonstration on peut utiliser la théorie des relations ou bien s'appuyer sur le lemme suivant : Soit L un treillis modulaire $(a_\iota)_{\iota \in I}$ une famille finie de ses éléments. On pose $\hat{a}_\iota = \bigwedge_{j \neq \iota} a_j$, $\check{a}_\iota = \bigvee_{j \neq \iota} a_j$. Soient $u, v \in L$. On dira que $(a_\iota)_{\iota \in I}$ satisfait : à la propriété (A) lorsque quel que soit $i \in I : a_\iota \wedge \hat{a}_\iota = u$, $a_\iota \vee \hat{a}_\iota = v$; à la propriété (B) lorsque quel que soit $i \in I : a_\iota \vee \check{a}_\iota = u$, $a_\iota \wedge \check{a}_\iota = v$. Alors pour que $(a_\iota)_{\iota \in I}$ satisfasse à (A) (resp. B) il faut et il suffit que $(\hat{a}_\iota)_{\iota \in I}$ (resp. $(\check{a}_\iota)_{\iota \in I}$) satisfasse à (B).

— *si $\mathcal{S}$ est un système de directions d'axes, $\check{\mathcal{S}}$ est un système de directions de plans (qu'on dit associé à $\mathcal{S}$)*;

— *pour que $\mathcal{S}$ soit le système de directions d'axes associé à $\mathcal{R}$ il faut et il suffit que $\mathcal{R}$ soit le système de directions de plans associé à $\mathcal{S}$ (on dira alors que $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ sont associés).*

Remarque. — Si $\mathcal{R} = \{R_1, R_2\}$ où R_1 et R_2 sont deux équivalences surconjuguées $\mathcal{R}$ est à la fois un système de directions d'axes et un système de directions de plans.

Définition et proposition. — $\mathcal{R}$ étant un système de directions de plans de E, on dira que l'ensemble $\{\mathcal{R}, u\}$ où $u \in E$ est un *système planaire de coordonnées d'origine u*, que l'ensemble des $R(u)$, quand R parcourt $\mathcal{R}$, est le système des plans de coordonnées, que l'ensemble des $\hat{R}(u)$ quand R parcourt $\mathcal{R}$ est le système des axes de coordonnées de ce système et que le sous-ensemble réduit a un élément $\hat{R}(x) \cap R(u)$ est la R-coordonnée de $x \in E$. $\mathcal{S}$ étant un système de directions d'axes de E, on dira que l'ensemble $\{\mathcal{S}, v\}$ où $v \in E$ est un *système axial de coordonnées d'origine v*, que l'ensemble des $S(v)$, quand S parcourt $\mathcal{S}$, est le système des axes de coordonnées, que l'ensemble des $\hat{S}(v)$ quand S parcourt $\mathcal{S}$ est le système des plans de coordonnées de ce système et que le sous-ensemble réduit a un élément $\hat{S}(x) \cap S(v)$ est la S-coordonnée de $x \in E$.



La place nous fait défaut pour définir d'une manière analogue les systèmes planaires de projecteurs et les systèmes axiaux de projecteurs. Si $\{\mathcal{R}, x\}$ est un système planaire de coordonnées, $\{\mathcal{S}, y\}$ un sytème axial de coordonnées, $\mathfrak{P}$ un système axial de projecteurs, $\mathfrak{Q}$ un système planaire de projecteurs sur un même ensemble E, on peut montrer que les correspondances canoniques entre

ces quatre systèmes portées sur les flèches du diagramme ci dessous satisfont au diagramme ([5]).

Dans une Note ultérieure nous y reviendrons de manière plus précise et nous donnerons des applications à la théorie des groupes (produits complets de Kaloujnine) et à la construction d'une « mécanique relationnelle ». On montrera aussi que tout ce qui précède est encore vrai grâce à de très légères modifications quand on considère un ensemble muni d'une certaine structure et qu'on se borne à considérer les relations d'équivalence compatibles avec cette structure. On retrouve en particulier la théorie de la décomposition dans les algèbres ([6]).

ALGÈBRE. — *Sur les représentations linéaires des algèbres de Lie résolubles.* Note (*) de M. **Jean-Louis Koszul**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note donne une propriété cohomologique des modules de représentation des algèbres de Lie résolubles qui caractérise ces algèbres. Cette propriété est liée à l'étude des formes différentielles d'un groupe de Lie dont les translatées engendrent un espace vectoriel de dimension finie.

1. Soient g une algèbre de Lie sur un corps k et M un module de représentation de g de dimension finie sur k. Nous dirons qu'une classe de cohomologie $c \in H^*(g, M)$ de g à valeurs dans M est *effaçable* s'il existe un isomorphisme φ de M dans un module de représentation de g N *de dimension finie* sur k qui annule c, c'est-à-dire tel que c soit un zéro de l'homomorphisme $\bar{\varphi} : H^*(g, M) \to H^*(g, N)$ défini par φ.

Il est connu que toute classe de cohomologie de degré 1 ou 2 est effaçable ([1]). Il peut par contre exister des classes de degré 3 non effaçables. Si g est semi-simple et si k est de caractéristique 0, quel que soit le module M, $H^*(g, M)$ ne contient pas de classe effaçable $\neq 0$, par suite de la complète réductibilité des représentations de g.

2. Soit $E(g)$ l'algèbre enveloppante de g. On définit une représentation de g

---

([5]) Au sens des diagrammes de la topologie combinatoire. *Cf.* par exemple Eilenberg Steenrod, *Fondations of algebraic topology*, Princeton, 1952, Nous avons supposé les éléments de $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$, $\mathfrak{R}$, $\mathfrak{S}$ indexés par les éléments d'un ensemble d'indice I qui les définit biunivoquement.

([6]) *Cf.* A. W. Goldie, *On direct decompositions. Proceedings Cambridge Phil. Soc.*, 48, 1951.

(*) Séance du 8 juin 1953.

([1]) Le résultat est trivial pour le degré 1. Pour le degré 2 au contraire, c'est un résultat profond, dû à Iwasawa [*On the representation of Lie algebras*, (*Japanese Journal of Mathematics* 1948, p. 405-426)], qui équivaut à l'existence d'une « splitting algebra » pour toute extension abélienne.

dans l'espace $L(E(g), M)$ des applications linéaires de $E(g)$ dans M en posant $(xf)(e) = f(ex)$ quels que soient $e \in E(g)$, $x \in g$ et $f \in L(E(g), M)$. On démontre que $H^p(g, L(E(g), M)) = (0)$ pour $p > 0$. L'isomorphisme canonique $h : M \rightarrow L(E(g), M)$ qui associe à tout élément $a \in M$ l'application linéaire $e \rightarrow ea$ de $E(g)$ dans M, a une image contenue dans le sous-module $L_f(E(g), M)$ des applications linéaires de $E(g)$ dans M qui sont nulles sur un idéal de codimension finie dans $E(g)$. On démontre le

Théorème 1. — *Les classes effaçables de* $H^*(g, M)$ *sont les zéros de l'application* $\bar{h} : H^*(g, M) \rightarrow H^*(g, L_f(E(g), M))$.

Désignons par $V(g)$ l'espace des fonctions linéaires sur $E(g)$ qui sont nulles sur un idéal de codimension finie. On y définit comme plus haut une représentation de g. Le module $L_f(E(g), M)$ est alors canoniquement isomorphe à $V(g) \otimes M$, la représentation de g dans ce produit tensoriel étant définie par $x(v \otimes a) = (xv) \otimes a$ quels que soient $x \in g$, $v \in V(g)$ et $a \in M$. On en déduit que $H^*(g, L_f(E(g), M))$ est isomorphe à $H^*(g, V(g)) \otimes M$, si bien que l'étude des classes effaçables est essentiellement celle de la cohomologie de g à valeurs dans le module $V(g)$. On est conduit à utiliser accessoirement le sous-module $W(g) \subset V(g)$ des fonctions linéaires sur $E(g)$ qui sont nulles sur un idéal de la forme $E(g)g^p$ (p entier arbitraire).

Lorsque g est l'algèbre de Lie d'un groupe réel simplement connexe G, il existe un isomorphisme canonique entre les cochaînes de g à valeurs dans $V(g)$ et les formes différentielles de G dont toutes les translatées à gauche par G sont contenues dans un sous-espace vectoriel de dimension finie de l'espace des formes différentielles de G. Les cochaînes de g à valeurs dans $W(g)$ correspondent alors aux formes différentielles de G dont les translatées sont dans un sous-espace de dimension finie où les transformations infinitésimales du groupe des translations à gauche induisent des endomorphismes nilpotents.

3. *Résultats relatifs aux algèbres de Lie résolubles.* — Par induction sur la dimension de g on démontre le

Théorème 2. — *Si g est une algèbre de Lie nilpotente, alors* $H^p(g, W(g)) = 0$ *pour tout* $p > 0$.

Ce théorème permet de ramener l'étude de $H^*(g, V(g))$ pour une algèbre g résoluble, au cas où g est abélienne. On obtient ainsi le

Théorème 3. — *Si g est une algèbre de Lie résoluble sur un corps de caractéristique* 0, *alors* $H^p(g, V(g)) = (0)$ *pour tout* $p > 0$.

Corollaire. — *Soit g une algèbre de Lie sur un corps de caractéristique* 0. *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

1° *g est résoluble;*

2° *toute classe de cohomologie de degré* > 0 *de g à valeurs dans un module de représentation de g, est une classe effaçable.*

Les théorèmes 1 et 3 montrent en effet que 1° entraîne 2°. Quant à la réciproque, c'est une conséquence facile du théorème 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes aux limites* (I).
Note de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Par utilisation d'une variante d'un procédé de Gårding ([1]) et des distributions de Schwartz ([2]), la présente Note annonce des résultats relatifs à de nombreux problèmes aux limites pour des équations linéaires elliptiques à coefficients variables.

1. *Problèmes aux limites du type de Neumann.* — On désigne par Ω un ouvert quelconque de R^n, et par $\mathcal{E}^1_{L^2}$ l'espace de Hilbert des fonctions u de carré sommable sur Ω ainsi que toutes leurs dérivées d'ordre 1 ([3]), avec la norme

$$|||u|||_1=\left(\|u\|^2_{L^2}+\sum_{i=1}^{n}\left\|\frac{\partial}{\partial x_i}u\right\|^2_{L^2}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Soit $\mathcal{D}^1_{L^2}$ l'adhérence de $\mathcal{D}_\Omega$ dans $\mathcal{E}^1_{L^2}$ et V un sous espace vectoriel fermé de $\mathcal{E}^1_{L^2}$, contenant, strictement ou non, $\mathcal{D}^1_{L^2}$. Si $\varphi\in\mathcal{D}_\Omega$ on pose

$$D.\varphi=-\sum_{i,j=1}^{n}\frac{\partial}{\partial x_i}\left(g_{ij}.\frac{\partial\varphi}{\partial x_j}\right),$$

où $g_{ij}=g_{ji}$, $\in L^\infty(\Omega)$, à valeurs réelles, $\partial/\partial x_i(g_{ij})$ localement de carré sommable, et

$$\sum_{i,j=1}^{n} g_{ij}(x).\xi_i\xi_j\geq a.|\xi|^2,\qquad \xi\in\Xi^n,\qquad a>0,\qquad \text{presque partout dans } \Omega.$$

On introduit également une fonction $M\in L^\infty$, avec $M(x)\geq\mu>0$ presque partout dans Ω. Soit $\mathcal{H}$ l'espace de Hilbert des fonctions $u\in\mathcal{E}^1_{L^2}$, telles que $D.u\in L^2$, avec la norme

$$\|u\|_{\mathcal{H}}=(|||u|||_1^2+\|D.u\|^2_{L^2})^{\frac{1}{2}}.$$

On désigne par $N(V, D)$ le sous-espace fermé de $\mathcal{H}$ des fonctions $u\in V$, telles que $D.u\in L^2$ et telles que

$$(D.u, v)_{L^2}=\sum_{i,j=1}^{n}\int_\Omega g_{ij}.\frac{\partial}{\partial x_j}u.\frac{\partial}{\partial x_i}\bar{v}.dx\qquad \text{pour tout } v\in V.$$

Problème 1. — *Trouver* $u\in\mathcal{H}$ *solution de*

(E) $$D.u+M.u=f,$$

([1]) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1554.
([2]) *Théorie des distributions*, 1 et 2, 1950 et 1951, Paris, Hermann.
([3]) On dérive toujours au sens des distributions sur Ω.

où f est donné dans L^2, *avec la condition aux limites :* $h-u \in N(V, D)$, *où* h *est donné dans* $\mathcal{H}$.

THÉORÈME 1. — *Le problème 1 admet une solution unique dépendant continuement des données. Cette solution est stable* ([4]).

Exemples. — 1° $V = \mathcal{D}^1_{L^2}$: c'est le problème de Dirichlet ([1]).

2° $V = \mathcal{E}^1_{L^2}$: c'est le problème de Neumann.

3° V = adhérence dans $\mathcal{E}^1_{L^2}$ de l'espace des fonctions continues et nulles dans un voisinage (variable) de E, ensemble quelconque contenu dans la frontière Γ de Ω.

2. *Généralisations et variantes.* — 1° La même théorie s'applique à un opérateur D défini par

$$D.\varphi = -\sum_{i,j=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(a_i . a_j . g_{ij} . \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}\right),$$

mêmes hypothèses qu'au n° 1 sur les g_{ij}, les fonctions a_i étant continuement différentiables dans Ω à valeurs réelles, et pouvant être non bornées ou d'inverses non bornées. On remplace l'espace $\mathcal{E}^1_{L^2}$ par l'espace des fonctions $u \in L^2$, avec $a_i . (\partial/\partial x_i) u \in L^2$.

2° Considérons l'opérateur D défini par

$$D.\varphi = (-1)^m \sum_{|p|, |q| = m} D^p(g_{p,q} . D^q \varphi),$$

où $g_{p,q} = g_{q,p}$ pour tous les indices de dérivation, ces fonctions étant m fois continuement différentiables et bornées dans Ω, à valeurs réelles; on a alors une théorie analogue à la précédente, si pour toute fonction $u \in L^2$ avec $D^p . u \in L^2$ pour tout $|p| = m$ ([5]), on a ([6]) :

$$\sum_{|p|, |q| = m} \int_\Omega g_{p,q}(x) . D^q u . \overline{D^p u} . dx \geq a . \sum_{|p| = m} \| D^p u \|^2_{L^2} \qquad (a > 0).$$

3° Au lieu de chercher u dans $\mathcal{H}$, on peut chercher u qui soit dans $\mathcal{H}$ après multiplication par $\exp - \alpha |x|$, α réel fixé assez petit ([7]).

4° Tout ceci se généralise facilement à de systèmes de N équations et à certains opérateurs non auto-adjoints.

3. *Problèmes aux limites du type de Neumann-Visik.* — Nous prenons D

([4]) Pour de « petites variations » des coefficients, du deuxième membre et des valeurs frontières, dans un sens à préciser.

([5]) Ceci entraîne *en général* (mais pas toujours) que toutes les dérivées intermédiaires sont dans $L^2(\Omega)$.

([6]) Pour Dirichlet, on peut faire des hypothèses moins fortes. *Cf.* GÅRDING, note ([1]).

([7]) On obtient ainsi dans le cas particulier du problème de Dirichlet, des résultats analogues à ceux de Amerio (*Consiglio Nazionale delle ricerche*, n° 151, Roma, 1943).

comme au n° 1. Si F désigne un espace de Hilbert quelconque, une application linéaire γ continue de $\mathcal{E}^1_{L^2}$ dans F est dite *application frontière* si γ est nulle sur $\mathcal{D}_\Omega$ (donc sur $\mathcal{D}^1_{L^2}$ et éventuellement sur d'autres éléments de $\mathcal{E}^1_{L^2}$). Si A est un opérateur linéaire continu de F dans F, on pose le ([8]) :

PROBLÈME 2. — *Trouver $u \in \mathcal{H}$ solution de* (E) *avec la condition aux limites*

$$(D(h-u), v)_{L^2} = \sum_{i,j=1}^{n} \int_\Omega g_{ij} \cdot \frac{\partial}{\partial x_j}(h-u) \cdot \frac{\partial}{\partial x_i} \bar{v} \, . dx + (A\gamma(h-u), \gamma v)_F$$

pour tout $v \in V$ ([9]), *h donné dans $\mathcal{H}$.*

THÉORÈME 2. — *Si* A *est un hermitien positif* (*resp. s'il est de norme assez petite*), *le problème* 2 *admet une solution unique, dépendant continuement des données. Cette solution est stable.*

Exemple. — Ceci permet d'étudier des *problèmes de transmission.*

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur les solutions numériques du problème de la chaleur.* Note (*) de M. NOËL MIGNOT, présentée par M. Gaston Julia.

On donne les conséquences au point de vue de la stabilité faible des résultats donnés dans une Note précédente sur les représentations par des différences du problème de la chaleur.

Soit le problème constitué par

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[K(x)\frac{\partial u}{\partial x}\right] - B(x)\,u(x, t) = C(x)\frac{\partial u}{\partial t} \qquad (K > 0,\ B \geqq 0,\ C > 0)$$

avec des conditions aux limites séparées ou de périodicité. On a vu dans une Note précédente ([1]) que le problème aux différences partielles destiné à la résolution numérique peut, sous certaines conditions, être considéré comme auto-adjoint et défini. Sous une certaine condition P on pouvait écrire pour les valeurs propres de ce problème

$$0 < \lambda\, \Delta x^2 < 4 \frac{K}{C} \text{ maximum} = M.$$

L'inégalité de gauche est une conséquence du fait que le problème est défini et auto-adjoint. Celle de droite dépend de la condition P. Ces deux bornes peuvent être approchées autant qu'on le veut en diminuant Δx.

En cherchant pour le problème homogène des solutions de la forme $\psi(k) f(j)$

([8]) *Voir* aussi VISIK, *Doklady*, 81, p. 727.

([9]) La dernière parenthèse désigne le produit scalaire dans F.

(*) Séance du 27 mai 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1735.

on a vu que $\psi(k)$ est déterminé par

(S) $$D[\psi(k)] = -\lambda\,\Delta t\,M_\alpha(k).$$

Pour que le schéma soit stable au sens faible [2], il faut et il suffit que l'équation aux différences S qui est à coefficients constants n'ait pas de racine caractéristique de module supérieur à 1. On va écrire cette condition pour différentes représentations de $\partial u/\partial t$. Les schémas seront représentés par leur sigle : X signifie que le point est utilisé dans la représentation, O indique le point où l'équation est représentée.

1°
```
  X
X ⓧ X,
```
$$\psi(k+1) - \psi(k) = -\lambda\,\Delta t\,\psi(k),$$

$|r| < 1$ exige que $\lambda\,\Delta t < 2$ soit $\Delta t/\Delta x^2 \leqq 2/M$ qui généralise la condition bien connue $\Delta t/\Delta x^2 \leqq 1/2$ pour l'équation $\partial^2 u/\partial x^2 = \partial u/\partial t$.

2°
```
X ⓧ X.
  X
```

Ce schéma est stable dès que le problème est défini, λ étant alors positif

3°
```
X X X
  O
X X X
```

Ici $$M_\alpha = \frac{\psi(k+1) + \psi(k)}{2}, \qquad r = \frac{1 - \lambda\dfrac{\Delta t}{2}}{1 + \lambda\dfrac{\Delta t}{2}}.$$

Le schéma est stable dès que le problème est défini.

4°
```
X ⓧ X
  X
  X
```

Ce schéma nécessite le calcul d'une base de départ. Il utilise la formule

$$y'_2 \# \frac{1}{2\,\Delta t}[y_0 - 4y_1 + 3y_2].$$

Il conduit à $3r^2 - 4r + 1 = -2\lambda\,\Delta t\,r^2$. Il est donc stable dès que le problème est défini.

5°
```
  X         X
X ⓧ X       X
  X       X ⓧ X
```

---

(2) O'BRIEN, MORTON, A. HYMAN and SIDNEY KAPLAN, *J. Math. Phys.*, 1950, p. 223 et suiv.

sont instables dans tous les cas.

6°

X ⓧ X
X
X
X

utilise la formule $y'_3 \# (1/6\,\Delta t)[-2y_0+9y_1-18y_2+11y_3]$ et est stable dès que le problème est défini.

7°

X	X	X
X ⓧ X	X	X
X	X ⓧ X	X
X	X	X ⓧ X

sont toujours instables.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur la forme des courbes de remous en galerie couverte.* Note (*) de M. **Robert Silber**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que dans une galerie couverte le rayon hydraulique R, rapport de la section mouillée S au périmètre mouillé, a un maximum (en galerie circulaire pour $\theta = 40°/s$ environ *fig. a*) la débitance K et le débit Q en régime uniforme pour une pente donnée passant aussi par un maximum (pour 60°/s environ). Il en résulte, pour certains débits, deux profondeurs normales, soit deux régimes uniformes.

L'équation de la profondeur normale d'une galerie couverte de pente i, pour un débit Q, s'obtient en égalant la perte de charge à la pente :

$$-\frac{dH}{dx} = \frac{Q^2}{C^2S^2R} = \frac{Q^2}{K^2} = i, \qquad \text{soit} \quad Q^2 = K^2 i,$$

C étant le coefficient de Chézy, fonction de R par une des formules classiques. Elle donne deux solutions y'_0 et y''_0 qui seront définies par l'intersection (*fig. a*) de l'axe des y avec la courbe du gradient de charge spécifique :

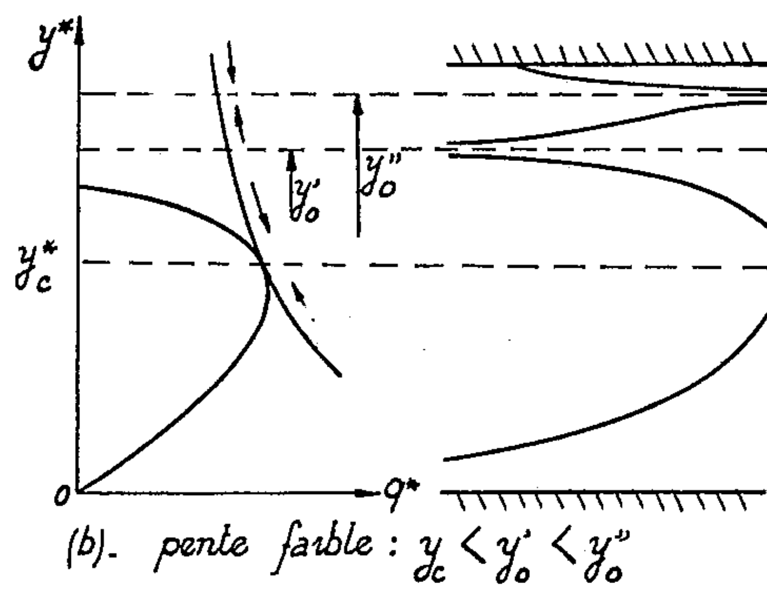
$$\frac{dHs}{dx} = \frac{dH}{dx} + i = -\frac{Q^2}{C^2S^2R} + i;$$

ceci pour une gamme de valeurs de Q s'étendant du débit maximum assurant un régime uniforme (*fig. g*) à un débit minimum donnant en galerie circulaire une valeur de y'_0 correspondant à $\theta = 40°/s$ environ (et une valeur de y''_0 égale évidemment au diamètre).

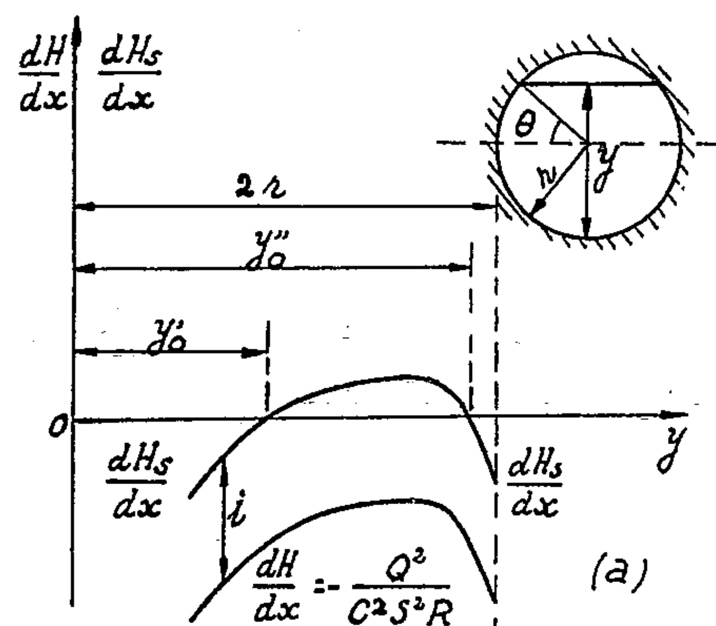
La forme de la surface libre sera obtenue par la méthode générale fondée sur notre diagramme universel ([1]). La courbe d'utilisation de la galerie pour

(*) Séance du 8 juin 1953.

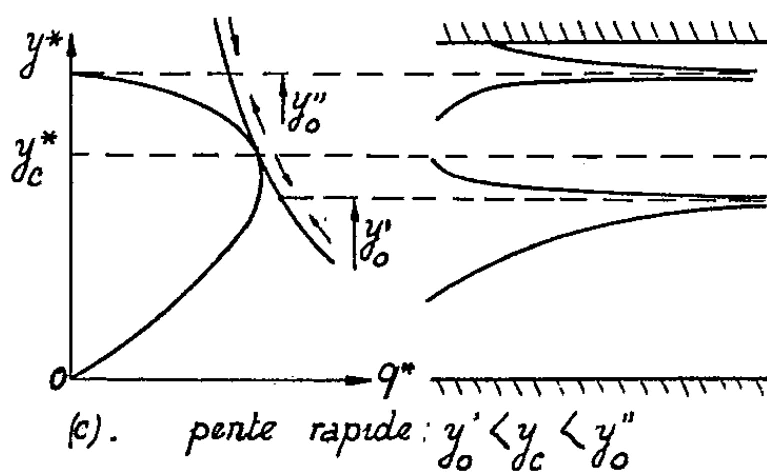
([1]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1124.



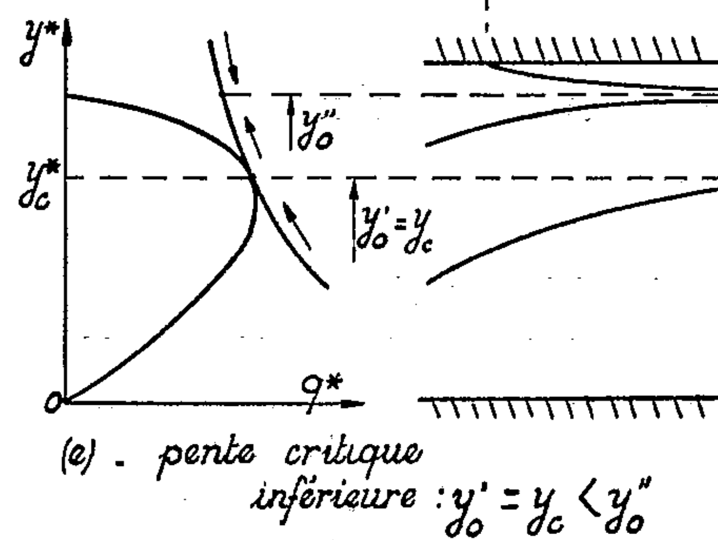
(b). pente faible : $y_c < y'_o < y''_o$



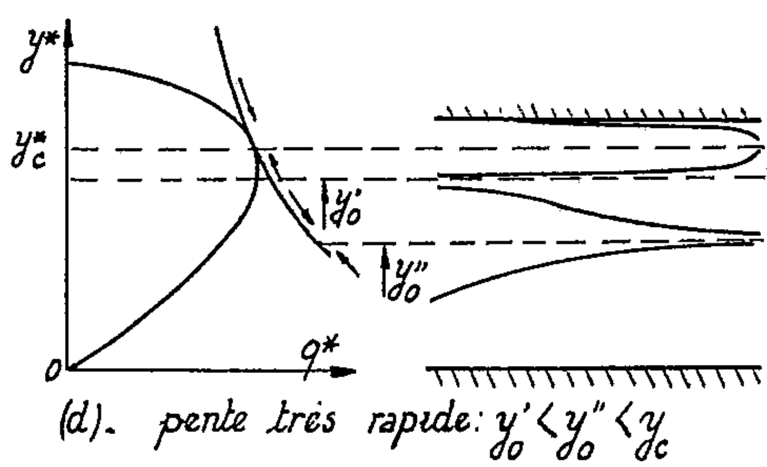
(a)



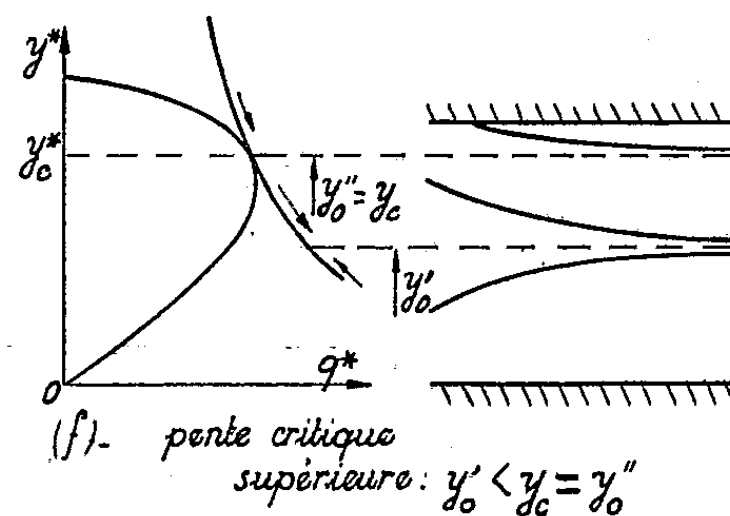
(c). pente rapide : $y'_o < y_c < y''_o$



(e). pente critique inférieure : $y'_o = y_c < y''_o$

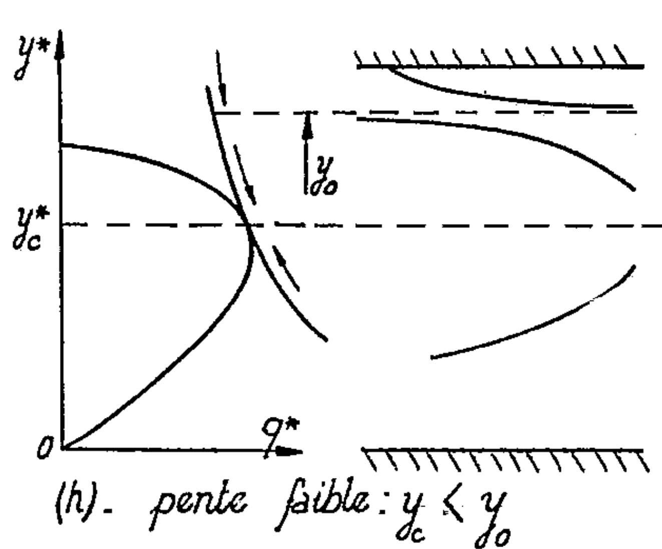


(d). pente très rapide : $y'_o < y''_o < y_c$

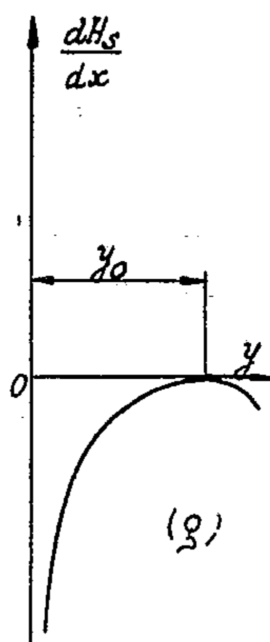


(f). pente critique supérieure : $y'_o < y_c = y''_o$

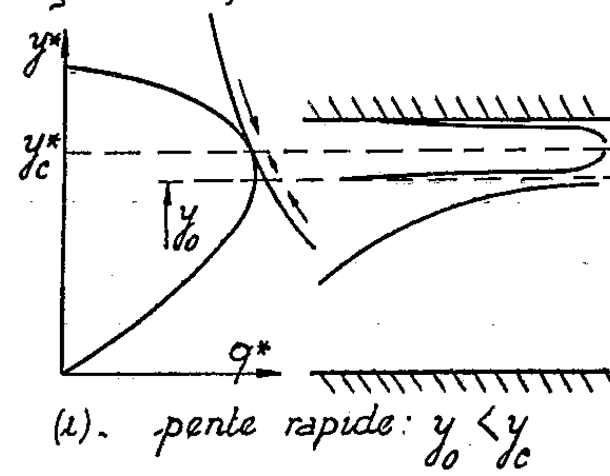
Q tel que $y'_o = y''_o$, débit max. en régime uniforme



(h). pente faible : $y_c < y_o$



(g)



(i). pente rapide : $y_o < y_c$

le débit Q, d'équations :

$$y^* = \frac{y}{H_{s_1}}, \qquad q^* = \frac{\frac{Q}{lm}}{H_{s_1}\sqrt{2gH_{s_1}}}, \qquad \text{avec} \quad lm = \frac{S}{y},$$

est définie une fois choisie la charge spécifique de référence H_{s_1} et sera graduée en valeurs de la charge spécifique par ses intersections avec le réseau des caractéristiques du diagramme. Le sens de son parcours, indiqué par les flèches (*fig.* 1), est imposé par le signe du gradient dH_s/dx, négatif pour les profondeurs inférieures à y'_0 ou supérieures à y''_0 et positif pour les valeurs intermédiaires. Les cas à envisager au nombre de 5, et non de 3 comme dans un canal découvert, se distinguent par la position de la profondeur critique y_c, définie par le point de tangence de la courbe d'utilisation avec une des caractéristiques, par rapport à y'_0 et y''_0 ; il y a dans chaque cas 4 ou 3 courbes de remous et non plus 3 ou 2.

La courbe la plus élevée représente la forme de la surface libre d'une galerie complètement remplie à l'amont et dans laquelle le niveau à la sortie est en-dessous du plafond.

Contrairement au cas classique l'écoulement tend vers le régime uniforme de profondeur y''_0 vers l'aval pour une galerie de pente faible, vers l'amont pour une galerie de pente très rapide. Ce régime est instable pour la pente faible; dès que le niveau à la sortie s'écarte de y''_0, la profondeur s'accroît vers l'amont et la galerie se trouve rapidement remplie, ou bien la courbe de remous tend vers l'amont vers le régime uniforme de profondeur y'_0, stable quel que soit le niveau de sortie.

Enfin, lorsque le débit est le débit maximum assurant le régime uniforme, les courbes de remous diffèrent sensiblement des courbes classiques, le gradient de charge spécifique étant toujours négatif ou nul.

ASTROPHYSIQUE. — *Essai de détermination en valeur absolue du coefficient d'absorption continue de la matière interstellaire.* Note (*) de M. **Jacques Berger**, Mlles **Lucienne Divan** et **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

Il a été démontré avec toute la précision que comportent les méthodes de photométrie photographique, que la loi d'absorption continue de la lumière par la matière interstellaire était la même entre le rouge et la limite ultraviolette des spectres dans des régions très variées de la galaxie ([1]); mais le coefficient d'absorption continue K_λ dans ce domaine spectral, n'a pu jusqu'ici être mesuré qu'à un terme additif constant près ([1]). Ce terme additif est le même

(*) Séance du 15 juin 1953.

([1]) L. Divan, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2301.

pour les différentes régions de la galaxie étudiées; la détermination de K_λ en valeur absolue prend donc un intérêt très grand. Une méthode a été proposée pour la faire : elle consiste à comparer entre elles deux étoiles identiques, situées pratiquement à la même distance de nous mais placées l'une en avant, l'autre en arrière d'un même nuage absorbant.

Si les deux étoiles appartiennent à un même amas on sera assuré que leurs distances sont sensiblement les mêmes. Il faut, de plus, les choisir identiques. On a vu que la méthode de classification stellaire continue à l'aide des variables D et λ_1 [2] permet de mettre en évidence des différences entre des étoiles réunies sous un même symbole dans la classification d'Yerkes : pour que deux étoiles puissent être considérées comme identiques il semble donc nécessaire qu'elles soient représentées par un même point dans le graphique (D, λ_1).

En classant, dans le système (D, λ_1), les étoiles de l'association stellaire de ζ Persée nous en avons trouvé trois qui satisfont pratiquement à la condition ci-dessus tout en présentant des rougissements différents. Les valeurs de *m* (magnitude visuelle), D, λ_1, M [quantité de matière absorbante évaluée comme il a été indiqué précédemment [1]] et le type Yerkes correspondant aux valeurs D et λ_1, sont réunis dans le tableau.

★.	*m*.	D.	λ_1.	M.	Type Yerkes.
31°643.........	8,4	0,222	3757	0,393	B3V
HD 23.478......	6,51	0,172	3755	0,126	B3V
HD 25.539.....	6,70	0,176	3756	0,109	B3V

Les trois valeurs de λ_1 qui sont pratiquement identiques se mesurent avec une bonne précision pour un type tel que B3V. L'examen des valeurs de D montre que la première étoile, qui est la plus rougie, est d'un type légèrement plus avancé que les deux autres, auxquelles nous allons successivement la comparer. Nous négligerons néanmoins pour le moment la différence de magnitudes absolues qui en résulte. Comparons d'abord entre elles les deux premières étoiles : la lumière que nous recevons d'elles a traversé deux nuages absorbants différents mais étant donné que la matière interstellaire qui les compose a les mêmes propriétés absorbantes, la différence des magnitudes visuelles $\Delta m_v = 8{,}4 - 6{,}51 = 1{,}9$ que nous constatons peut être attribuée à l'absorption par une quantité de matière $\Delta M = 0{,}393 - 0{,}126 = 0{,}267$; donc un nuage contenant une quantité de matière absorbante $M = 1$ produirait une variation de magnitude visuelle $\Delta m_v/\Delta M = 1{,}9/0{,}267 = 7{,}1$. Si au lieu de comparer la première étoile à la seconde, nous l'avions comparée à la troisième nous aurions trouvé

$$\frac{\Delta m_v}{\Delta M} = \frac{8{,}4 - 6{,}70}{0{,}393 - 0{,}109} = \frac{1{,}7}{0{,}284} = 6{,}0.$$

(2) D. Chalonge et L. Divan, *Annales d'Astrophysique*, 15, 1952, p. 201.

On peut donc admettre que la magnitude visuelle d'une étoile dont la lumière a traversé un nuage contenant l'unité de masse de matière absorbante, est augmentée de 6,5 magnitudes, moyenne des deux déterminations précédentes.

Si l'on se rappelle que la quantité que nous appelons M est égale numériquement au E_1 de Stebbins et Whitford, le quotient $\Delta m/\Delta M$ représente ce que l'on appelle généralement le rapport de l'absorption totale à l'absorption différentielle. La valeur moyenne que nous trouvons pour ce rapport est du même ordre de grandeur que celle, 7, trouvée par Whitford (3).

Si l'on discute de l'incidence que pourrait avoir sur notre résultat 1° le fait que l'étoile la plus rougie peut être de type un peu plus avancé que les deux autres; 2° la distance un peu plus grande à laquelle cette étoile pourrait se trouver de nous, on est amené à considérer le nombre obtenu comme trop fort : la correction à lui faire subir l'écarterait donc de celui de Whitford.

Mais il faut aussi noter que les magnitudes des étoiles comparées ne sont pas très certaines et qu'il suffirait que le numérateur augmente de 0,1 pour que notre détermination soit en accord avec celle de Whitford. Il sera donc nécessaire de reprendre les mesures de magnitudes des étoiles comparées.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur l'existence d'un noyau convectif au centre des étoiles.* Note (*) de M. **Paul Ledoux**, transmise par M. Marcel Dehalu.

On considère la possibilité qu'un gradient du poids moléculaire moyen μ se développe dans les régions centrales de l'étoile au cours de son évolution et l'on montre que, dans certaines circonstances, ceci pourrait conduire à l'inhibition de la convection au centre de l'étoile et affecter considérablement son évolution subséquente.

Dans une étoile où μ est constant et la pression de radiation, négligeable, la condition d'instabilité peut s'écrire avec les notations habituelles

$$\frac{d\log T}{d\log P} = \frac{3\varkappa}{16\pi acGT^3}\cdot\frac{L(r)}{m(r)} > \frac{2}{5}. \qquad (1)$$

Si le taux de génération d'énergie ε croît rapidement vers le centre comme pour les réactions thermonucléaires ($\varepsilon = \varepsilon_0 \rho T^\nu$, ν grand), cette condition est généralement remplie vers le centre et l'étoile doit posséder un noyau convectif. Cependant, dans le cas de la réaction proton-proton, ν est relativement petit, de l'ordre de 4 et l'existence d'un noyau convectif reste douteuse (1).

En fait, au centre de l'étoile, la condition (1) devient $(3\varkappa\varepsilon P/16\pi acGT^4)_c > 0{,}4$

(3) *Ap. J.*, **107**, 1949, p. 102.

(*) Séance du 15 juin 1953.

(1) I. Epstein, *Ap. J.*, **114**, 1951, p. 438; I. Epstein et L. Motz, *Ap. J.*, **117**, 1953, p. 311; P. Naur et D. E. Osterbrock, *Ap. J.*, **117**, 1953, p. 306.

et le premier membre calculé grâce aux valeurs numériques de Epstein ([1]) et Epstein et Motz ([1]) est égal respectivement à 0,3932 et 0,3877, si bien que l'équilibre radiatif y serait toujours stable. Néanmoins, le cas est critique et il est nécessaire d'étudier différents facteurs négligés jusqu'ici, et notamment les effets d'une variation de μ car l'apparition plus ou moins hâtive d'un noyau isotherme en dépend et la question est importante pour l'évolution de l'étoile.

Aussi longtemps que l'étoile radie aux dépens de son énergie potentielle, il n'y aura pas de convection centrale ([2]). Dans la suite, la première réaction importante sera la réaction proton-proton et, d'après les résultats précédents, il est probable que la convection n'apparaîtra pas immédiatement. Il en résultera donc une variation progressive de μ dont il faut tenir compte dans la condition d'instabilité qui s'écrit alors

$$\frac{d\log T}{d\log P} - \frac{d\log\mu}{d\log P} > \frac{2}{5}. \tag{2}$$

Ignorant le cas assez formel où $d\mu/dr$ et $d\rho/dr$ sont différents de zéro au centre ce qui empêcherait évidemment toute convection, la variation de μ due à la réaction proton-proton, peut être déduite de la variation de l'abondance en masse X de H qui est déterminée par

$$X_0 - X = \frac{1}{E}\int_0^t \varepsilon\, dt, \tag{3}$$

où E est l'énergie libérée par la transformation complète de 1 g de H en He. Si Y désigne l'abondance de He, on a $X + Y =$ constante $= C$ et

$$\mu = \frac{2}{1 + 2,5X + 0,5C}$$

et, comme ici, $\varepsilon_0 \div X^2$, on tire de (3)

$$\frac{d\log\mu}{d\log P} = \frac{5}{4}\mu\left[\frac{\displaystyle\int_0^t \frac{1}{P}\frac{dP}{dr}\varepsilon\, dt}{\displaystyle\frac{1}{P}\frac{dP}{dr}E}\right]\left\{1 + (\nu - 1)\overline{\frac{d\log T}{d\log P}} - \overline{\frac{10 + (5 + 2,5C)\mu\, d\log\mu}{10 - (5 + 2,5C)\mu\, d\log P}}\right\}.$$

Si nous désignons par α le rapport entre crochets qui doit être de l'ordre de la proportion de H consumé et, par β le rapport du dernier terme de l'accolade au premier membre ($\beta \simeq 1$ à 2), la condition d'instabilité (2) peut s'écrire approximativement

$$\frac{d\log T}{d\log P}\left[1 - (\nu - 1)\frac{5\mu\alpha}{4 + 5\mu\alpha\beta}\right] > \frac{2}{5} + \frac{5\mu\alpha}{4 + 5\mu\alpha\beta} \tag{4}$$

La correction ainsi introduite peut être déterminante dans un cas critique même pour des valeurs relativement faibles de α. Par exemple, aux confins

---

([2]) R. D. Levee, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 200.

de la zone radiative des modèles de Epstein, $\varepsilon \simeq 10$ ergs/gr sec et avec $E = 6,4.10^{18}$ ergs, on voit qu'en 3.10^9 années $(X_0 - X) \simeq \alpha \simeq 0,15$, ce qui, incidemment, correspond à une abondance minimum de He plus grande que celle adoptée dans le modèle de Epstein et Motz. Avec cette valeur de α et $\mu \simeq 0,6$, $\beta \simeq 1$, $\nu \simeq 4,5$, la condition (4) devient

$$(5) \qquad \frac{d \log T}{d \log P}[1 - 0,33] > 0,4 + 0,1 \quad \text{ou} \quad \frac{d \log T}{d \log P} > 0,65,$$

ce qui correspond à un accroissement considérable de la stabilité capable de rendre l'équilibre radiatif stable jusqu'au centre.

Dans certains cas, le gradient de μ créé par la réaction proton-proton pourrait d'ailleurs être suffisant pour empêcher la convection même quand le cycle du carbone entre en jeu. En fait, quand les deux réactions sont égales au centre, $T_c = 16.10^{6}$ °K et si $\rho_c = 100$, on trouve en utilisant pour ε et $\varkappa$ les expressions de Epstein et Motz, $(3\varkappa\varepsilon P/16\pi acGT^4)_c \cong 0,6$, si bien que, dans des circonstances analogues à celles considérées plus haut, l'équilibre radiatif subsisterait. Si l'incertitude sur $\varkappa$ et ε est encore assez grande, ceci suffit cependant à montrer que dans chaque cas, une étude détaillée est désirable et que, peut-être, en ce qui concerne les modèles d'étoiles, une vue plus dynamique tenant compte de leur évolution antérieure devra être adoptée.

CARTOGRAPHIE. — *Présentation d'une carte de la région littorale de la Terre d'Inglefield (N. W. Groenland) au 1/100 000e et d'une carte de l'état des glaces de mer au large du dit littoral.* Note de M. **Jean Malaurie**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

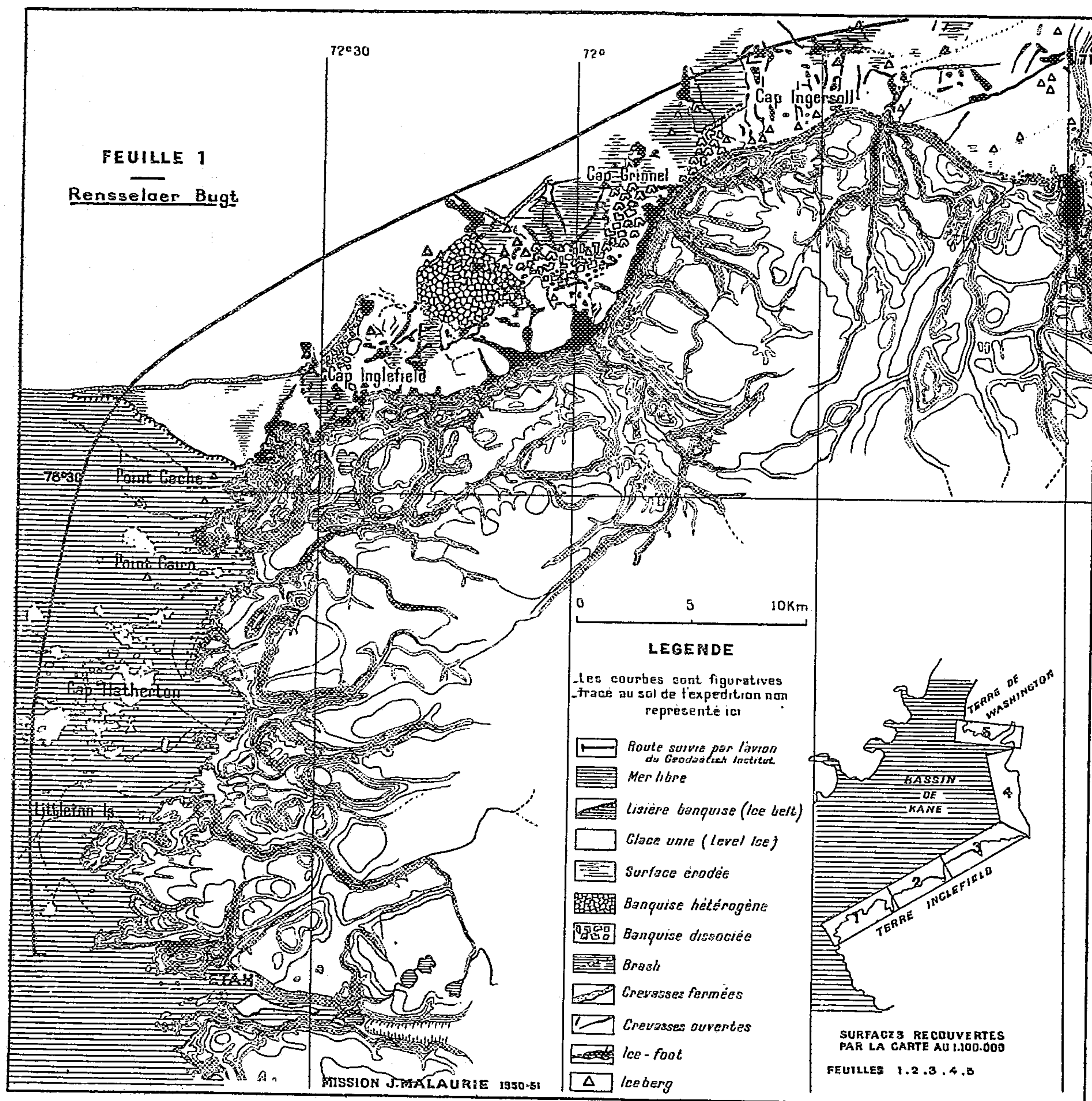
Présentation des résultats cartographiques de la *Mission Géographique française dans le Nord-Ouest du Groenland* (1950-1951) dirigée par l'auteur. Cartes de reconnaissance photo-topographiques au 1/100 000e appuyées sur des levés au sol préalables, 5 feuilles présentées. Essai de cartographie systématique des glaces de mer pour un jour donné.

Les cinq feuilles topographiques et morphologiques au 1/100 000e en question correspondent à la région littorale des Terres d'Inglefield et de Washington (côte Sud) levée par nous au retour de notre dernière Mission accomplie en 1950-1951 (1).

La figure ci-incluse représente un fragment réduit (feuille 1 dite *Rensselær Bugt*) de cet ensemble. Ces cartes sont le résultat d'un levé de reconnaissance photo-topographique. Ce travail a été exécuté selon les méthodes suivantes : 1° Une préparation au sol au moyen de levés d'exploration (pré-complètement) ; 2° L'exploitation en collaboration avec Y. Muse, d'une série complète

(1) J. Malaurie, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1472.

de clichés aériens obliques obligeamment communiqués par M. Norlund, Directeur du Geodaetisk Institut de Copenhague; 3° On s'est appuyé,



d'une part sur le canevas géodésique préalable et le fond topographique de la carte au 1/300 000e de Lauge Koch, remarquable à plus d'un titre (2),

(2) *Map of North Greenland* 1/300 000e, Lauge Koch, Geodaetisk. Institut, Danemark (*cf.* Feuilles 13, 14, 11) 1932.

d'autre part, sur le tracé littoral de la carte photogrammétrique américaine au 1/250 000ᵉ ([3]). Du Cap Ohlsen au Cap Scott, dans le fjord Cass, des corrections appréciables ont été apportées au tracé de Koch. A Aunartoq et Kakaitsut, nous avons pu cartographier deux fjords importants non reconnus antérieurement par cet auteur ainsi que plusieurs ilôts (Kakaitsut). La restitution a été généralement exécutée par fragments successifs, de proche en proche, en direct. En ce pays difficile à parcourir, où tous les déplacements ont été effectués par traîneaux à chiens, les altitudes d'une série de sommets ont été déterminées au moyen d'un double baromètre anéroïde. La précision obtenue est faible. L'erreur maxima peut être évaluée à 20-30 m. Sur une profondeur de 3 km, la carte obtenue constitue incontestablement un document nouveau. Au delà, la précision ne peut être garantie. La topographie du plateau littoral esquissée ou absente sur les cartes antérieures est représentée systématiquement sur quatre des cinq feuilles présentées au moyen de courbes figuratives. La pente est donnée par des teintés. Les principaux points et sommets reconnus ont été dotés par nous d'une toponymie provisoire, non représentée ici, car elle nécessite l'approbation d'un Comité siégeant à Copenhague.

Cet ensemble cartographique comporte d'une part, un calque morphologique continu, d'autre part, une carte de l'état des glaces de mer, le 18 juillet 1949, *pro parte*. Cette dernière carte a été étudiée au moyen de nos observations de route et dressée à partir des documents aériens danois précités. Pour la première fois, renseignements pris au Service Hydrographique de la Marine et à l'Institut Géographique National, cet essai cartographique détaillé de la glace de mer est tenté en France ([4]). La figuration obtenue, réalisée partiellement selon une méthodologie russe ([5]) lorsqu'elle sera rapprochée de cartes similaires que nous envisageons pour les années à venir, permettra de dégager sans aucun doute des constantes dans la répartition des glaces de mer au cours de leur fragmentation estivale.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'effet des statistiques sur le démon de Maxwell.* Note (*) de M. **Nandor L. Balazs**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note récente ([1]) j'ai montré que les relations d'incertitude de

([3]) *Aeronautical Chart. AF. Preliminary Base* (*cf.* 20, B1, 20 B2; 20 B4), 1/250 000ᵉ. *Trimetrogon photographs. Compilation*, septembre 1948, Chart. Serv., Washington.

([4]) Pour le choix des signes conventionnels, nous avons bénéficié de l'avis des services compétents de l'Institut Géographique National.

([5]) D. B. Karelin, N. A. Volkov et autres, *La reconnaissance aérienne des glaces* (en russe), *Izd. Glavsev morput*, Moscou-Léningrad, 1946, 149 pages.

(*) Séance du 1ᵉʳ juin 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 998.

Heisenberg n'exerceront aucun effet sur le démon de Maxwell si

$$(N/V)\,(h^2/m\,kT)^{3/2} < 1, \tag{1}$$

où la notation est employée dans le sens usuel.

Au contraire, si cette condition n'est pas satisfaite, le démon de Maxwell ne sera pas capable de séparer des particules ayant des énergies supérieure (ou inférieure) à la moyenne, en raison des relations d'incertitude.

Dans cette dérivation, nous avons supposé que l'équipartition est maintenue, c'est-à-dire que le système obéit à la statistique de Boltzmann. En tout cas, nous savons déjà que, si l'équation (1) n'est pas satisfaite, seuls des systèmes de Fermi-Dirac ou de Bose-Einstein sont réalisés dans la nature.

Pour cette raison il semble valoir la peine d'examiner jusqu'à quel point l'introduction de telles statistiques nouvelles peut influencer notre résultat. Nous verrons que dans le cas des statistiques Einstein-Bose, la condition (1) n'est pas changée. *Dans le cas de Fermi-Dirac, pourtant, il se trouve que les relations d'incertitude n'imposent aucune condition au démon de Maxwell.*

Le cas de Bose-Einstein est immédiatement évident, si l'on se rend compte du fait que l'énergie dans l'état saturé n'a qu'un peu plus de la moitié de sa valeur classique, ce qui ne changera qu'un facteur numérique indifférent dans l'équation (1).

Quant au gaz Fermi-Dirac, cependant, la situation est différente.

La condition que le démon de Maxwell doit être capable de mesurer l'énergie d'une particule avec une inexactitude inférieure à l'énergie moyenne, compte tenu des relations d'incertitude, peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\bar{e} \geqq h\,\bar{u}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = h\sqrt{\frac{\bar{e}}{2m}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}},$$

où $\bar{e}$ signifie l'énergie moyenne, et $\bar{u}$ est simplement $\sqrt{\bar{e}/2m}$. Cela équivaut à

$$\bar{e} \geqq \frac{h^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}}, \tag{2}$$

qui est la forme générale de la condition (1), valable pour une statistique quelconque.

Pour un gaz du type Fermi-Dirac, $\bar{e} \sim (h^2/2m)(N/V)^{2/3}$, et pourtant cette condition se réduit à la forme non significative, $1 \sim 1$.

L'explication semble due au fait que dans un gaz Fermi-Dirac en état d'équilibre thermique la distance moyenne entre les particules est *toujours* supérieure à l'incertitude de la mesure de position. Ce fait permet au démon de Maxwell de choisir les particules convenables. On peut vérifier cette affirmation sur-le-champ en remarquant que dans ce cas $\Delta x/(V/N)^{1/3} < 1$, où $\Delta x \geqq h/\sqrt{\overline{p^2}}$, et $(V/N)^{1/3}$ est la distance moyenne entre les particules composant le gaz.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le spin de certains noyaux impairs-impairs. I. Formules générales.* Note de MM. **Claude Marty**, **Roger Nataf** et **Jacques Prentki**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie d'après le modèle en couches les noyaux contenant un neutron et un proton en dehors des couches saturées. L'interaction entre ces deux nucléons, que l'on suppose centrale, sépare différents niveaux d'énergie suivant la valeur du moment angulaire résultant. On a ainsi le « spin » du niveau fondamental et des premiers niveaux excités pour ces noyaux impairs-impairs.

Différentes études théoriques (1), (2), (3) ont été publiées relatives à la prévision du spin des noyaux impairs-impairs dans le cadre du modèle en couches de Jensen-Mayer. Dans tous les cas on suppose que les nucléons en dehors d'un cœur saturé se meuvent dans un champ moyen résultant de la superposition d'un potentiel central et d'un potentiel de couplage spin-orbite fort. L'interaction entre les nucléons « externes », considérée comme une perturbation, lève certaines dégénérescences de l'approximation d'ordre zéro et permet de voir quel est le spin résultant de l'état fondamental. Le cas le plus simple est celui d'un cœur saturé en neutrons et en protons avec un neutron et un proton externes. Soit $\mathcal{V}(r_{12})$ l'interaction entre le neutron et le proton externes, mise sous la forme

$$\mathcal{V}(r_{12}) = -[c_1 + c_2 P_x + c_3 P_\sigma + c_4 P_x P_\sigma] V(r_{12}), \tag{1}$$

où les opérateurs P_x, P_σ sont les opérateurs habituels d'échange de position et de spin respectivement, $V(r_{12})$ étant un potentiel central. Dans les travaux précédents $V(r_{12})$ est supposé être une interaction de contact, ce qui est une approximation vraisemblablement exacte pour les noyaux lourds. Nous avons repris le problème dans le cas où la portée r_0 du potentiel V est quelconque, afin de voir dans quelle mesure les résultats précédents sont valables. Ce calcul peut se faire simplement à l'aide des méthodes développées par Racah (4), (5) à propos des spectres atomiques.

Pour un état caractérisé par les nombres quantiques $n_1 l_1 j_1$, $n_2 l_2 j_2$ des deux nucléons et de leur moment résultant J, on a pour les valeurs moyennes des divers termes de (I) :

(1) M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.*, 65, 1952, p. 773

(2) C. Marty et J. Prentki, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 654.

(3) A. de Shalit, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 28, 1953, p. 19.

(4) *Phys. Rev.*, 61, 1942, p. 186.

(5) *Phys. Rev.*, 62, 1942, p. 438.

1° Dans le cas du potentiel de Wigner :

$$\mathcal{V}_J^1 = - c_1 \sum_k f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 \mathrm{J})\,\mathrm{F}^k(n_1 l_1 n_2 l_2),$$

où F_k est l'intégrale de Slater habituelle, si l'on suppose le terme de couplage spin-orbite indépendant de la distance au centre du cœur et f_k un coefficient calculé directement en couplage $j - j$ par Racah ([4]).

2° Pour le potentiel de Heisenberg on a de même :

$$\mathcal{V}_J^4 = - c_4 \sum_k g_k(l_1 j_1 s_2 j_2 \mathrm{J})\,\mathrm{G}^k(n_1 l_1 n_2 l_2),$$

où G_k est l'intégrale d'échange de Slater.

3° Pour le potentiel de Bartlett, en passant en couplage L — S, on remarquera que seules les composantes de l'état singulet sont différentes de celles du potentiel de Wigner. On a

$$\begin{aligned} - \mathcal{V}_J^3 &= (n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM} \mid c_3 \mathrm{P}_\sigma \mathrm{V} \mid n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM}) \\ &= (n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM} \mid c_3 \mathrm{V} \mid n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM}) \\ &\quad - 2\Pi(n_1 l_1 n_2 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J} \mid c_3 \mathrm{V} \mid n_1 l_1 n_2 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J}), \end{aligned}$$

où Π est le poids de l'état singulet dans la configuration jj en question :

$$\Pi = \frac{1}{4} + \frac{(-1)^{j_1+j_2+l_1+l_2}}{2(2l_1+1)(2l_2+1)}[\mathrm{J}(\mathrm{J}+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)].$$

4° De même le potentiel de Majorana peut se calculer à partir du potentiel de Heisenberg. Les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_J^2 &= (n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM} \mid c_2 \mathrm{P}_x \mathrm{P}_\sigma \mathrm{V} \mid n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM}) \\ &\quad + 2\Pi(n_1 l_1 n_2 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J} \mid c_2 \mathrm{P}_x \mathrm{V} \mid n_1 l_1 n_2 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J}). \end{aligned}$$

Le résultat global est, *dans le cas de deux nucléons différents :*

$$\text{(II)} \qquad \begin{aligned} \mathcal{V}_J = &-(c_1 + c_3)\sum_k f_k(l_1 j_1 l_2 j_2 \mathrm{J})\mathrm{F}^k - (c_2 + c_4)\sum_k g_k(l_1 j_1 l_2 j_2 \mathrm{J})\mathrm{G}^k \\ &- 2\Pi\left[- c_3 \sum_k f_k(l_1 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J})\mathrm{F}^k + c_2 \sum_k g_k(l_1 l_2 \mathrm{L} = \mathrm{J})\mathrm{G}^k\right]. \end{aligned}$$

Les coefficients f_k et g_k dans le cas du couplage L — S sont fournis également par la méthode de Racah ([4]).

Dans le cas où le potentiel $\mathrm{V}(r_{12})$ est de contact, la formule (II) peut se factoriser compte tenu du fait que dans ce cas $\mathrm{F}^k = (2k+1)\mathrm{F}^0$, $\mathrm{G}^k = (2k+1)\mathrm{F}^0$ (ce qui apparaît simplement par un calcul direct).

Si les deux nucléons externes sont identiques et sur des orbites différentes, on utilisera des fonctions d'ondes antisymétriques

$$2^{-\frac{1}{2}}(1 - \mathrm{P}_x \mathrm{P}_\sigma)(x_1 \sigma_1 x_2 \sigma_2 \mid n_1 l_1 j_1 n_2 l_2 j_2 \mathrm{JM}),$$

ce qui conduit à la même formule (II), aux substitutions près :

$$c_1 \to c_1 - c_4, \quad c_2 \to c_2 - c_3, \quad c_3 \to c_3 - c_2, \quad c_4 \to c_4 - c_1.$$

Enfin, si les deux nucléons externes sont identiques et sur une même orbite, la formule (II) s'applique en se bornant aux valeurs paires de J et en faisant $G^k = F^k$.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *La détermination des paramètres, ou d'une fonction des paramètres, d'une loi expérimentale, par la condition de moindre imprécision; amélioration par la pondération.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Albert Pérard.

L'incertitude sur le résultat cherché est une forme linéaire des incertitudes des données. L'imprécision est minimum quand les coefficients communs de chacun des deux groupes, incertitudes à coefficient positif, incertitudes à coefficient négatif, sont entre eux comme la racine carrée du nombre de leurs constituants.

Nous avons montré dans une Note précédente (1) que, si les paramètres d'une loi représentative y figuraient linéairement, on les obtenait au mieux par des expressions linéaires où les données, supposées en nombre très grand, étaient toutes présentes avec le même coefficient en valeur absolue, ces données se trouvant groupées, par le signe de leur coefficient, en autant de paquets jointifs que la loi comporte de paramètres.

Le mode de calcul admet implicitement une certaine équivalence moyenne entre la donnée expérimentale et la loi représentative, mais on peut l'interpréter, en allant au delà de ce qui est nécessaire, en disant qu'à l'intérieur de chacun desdits paquets cette équivalence est rigoureusement réalisée, ce qui permet de généraliser la méthode à n'importe quelle loi représentative; et l'on est ainsi conduit, par voie indirecte, à la procédure que nous avons indiquée autrefois (2) pour déterminer au mieux un paramètre ou une fonction de certains paramètres. L'incertitude sur cette fonction, déterminée par les règles du calcul différentiel, est une forme linéaire des incertitudes δy sur les données, et l'on partage l'intervalle expérimental de façon telle que toutes les δy aient, dans la forme linéaire, à peu près le même coefficient en valeur absolue.

Nous avons observé (3) qu'en réalité on ne faisait pas ainsi jouer à toutes les données des rôles équivalents, car, à l'intérieur d'un groupe, les incertitudes n'ajoutent pas arithmétiquement leurs valeurs absolues, mais se combinent, en sorte qu'on pouvait admettre que la somme de M incertitudes était à diviser

(*) Séance du 8 juin 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2037.

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2267.

(3) *Publ. Sc. Techn. Min. Air*, série grise, n° 271, p. 139.

par $\sqrt{M}$: c'est la règle de pondération qui serait appliquée classiquement, et que, dans une question accessoire, nous appliquerions ici faute de mieux.

En réalité, cette idée n'est pas tout à fait correcte. Supposons que l'incertitude sur le paramètre ou sur la fonction de paramètres apparaisse sous la forme

$$\delta Z = B\left[\sum_{1}^{m}\delta y_j - \sum_{m+1}^{n}\delta y_j + \sum_{n+1}^{p}\delta y_j - \sum_{p+1}^{q}\delta y_j + \sum_{q+1}^{r}\delta y_j\right],$$

les cinq paquets ainsi mis en évidence étant jointifs. Il n'y a aucune raison de séparer les paquets $\sum_{n+1}^{p}$ et $\sum_{q+1}^{r}$ du paquet $\sum_{1}^{m}$ en admettant que dans chacune de ces sommes les incertitudes se combinent en entraînant un facteur de réduction du type $1/\sqrt{M}$. Car si les expériences auxquelles sont relatives ces incertitudes ont été séparées par leur numéro d'ordre, elles n'ont pas nécessairement été séparées dans le temps au point de devoir être considérées comme constituant des séries absolument distinctes. Sauf circonstance spéciale, toutes les mesures prises en considération appartiennent à la même série et par suite il faut grouper en un même paquet toutes les incertitudes qui interviennent avec le signe +, à savoir les sommes $\sum_{1}^{m}$, $\sum_{n+1}^{p}$, $\sum_{q+1}^{r}$, et dans un autre paquet les incertitudes qui interviennent avec le signe —, de sorte que l'on aura à combiner, d'une part $(m+p+r-n-q)$ incertitudes, et d'autre part $(n+q-m-p)$.

On devra donc déterminer la partition de l'intervalle expérimental de manière que les coefficients des δy_j, dans les paquets positifs, d'une part, et d'autre part dans les paquets négatifs, soient respectivement proportionnels à $\sqrt{m+p+r-n-q}$ et $\sqrt{n+q-m-p}$.

Il est un cas important où cette pondération n'aura pas à jouer : si le paramètre ou la fonction Z s'expriment linéairement à partir des données et sont tels qu'ils seraient nuls si les y étaient constants, il y a autant de y, et donc de δy, avec le coefficient $+1$ et avec le coefficient -1, et par suite les facteurs de réduction étant les mêmes il n'y a pas lieu d'en tenir compte. Il en est ainsi pour la détermination au mieux des coefficients des puissances de x dans une loi polynômiale, ou pour le calcul des dérivées successives ([4]).

Mais en général le groupe positif et le groupe négatif n'ont pas la même richesse, et il y a lieu de pondérer, en particulier lorsqu'on détermine le coefficient constant d'une loi polynômiale. Montrons le calcul dans le cas du coefficient constant C d'une loi du second degré. Nous supposerons grand le nombre p des ordonnées équidistantes. Dans l'expression de C, les ordonnées

([4]) P. VERNOTTE, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1737.

sont classées en trois groupes, le premier et le dernier, comportant chacun m ordonnées avec le coefficient $3/pm(p-m)$, et le second, comportant $(p-2m)$ ordonnées, avec le coefficient $-6/p(p-m)(p-2m)$, soit $2m$ ordonnées à coefficient positif et $(p-2m)$ à coefficient négatif. Il faut donc écrire que ces deux coefficients, en valeur absolue, sont entre eux comme $\sqrt{2m}$ et $\sqrt{p-2m}$. D'où, en posant $m:p=x$, l'équation de partition

$$\sqrt{1-2x}(1-2x)^3=2\sqrt{2}\,x\sqrt{x}(4x^2-6x+3),$$

dont la racine utile est 0,138. En l'absence de pondération, il fallait prendre $m=0{,}1035\,p$; on trouve cette fois la répartition assez différente $m=0{,}135\,p$.

ÉLECTRICITÉ. — *Quelques difficultés de la théorie électronique des métaux.* Note (*) de M[lle] **Geneviève Sutra**, présentée par M. Eugène Darmois.

La théorie électronique des métaux constitue actuellement un ensemble qui doit rendre compte de leurs diverses propriétés : électriques, magnétiques, optiques, etc. J'ai déjà appelé précédemment l'attention sur la conductibilité des métaux fondus ([1]) et montré que la théorie ne rendait pas compte de la grande discontinuité de la conductibilité au point de fusion. Plus récemment ([2]), j'ai proposé d'admettre, pour certains alliages, la formation d'une combinaison définie dont la dissociation par élévation de température rend compte du faible coefficient de température de la résistivité. Je signale ici quelques difficultés nouvelles relatives à la conductibilité des alliages fondus et leur explication par l'hypothèse précédente.

1. Les courbes de la figure 1 représentent la variation de la résistivité avec la composition pour les alliages AlCu : 1° trait plein; alliages solides à 0° C; 2° trait pointillé, alliages fondus à 1100° C. Les échelles des ρ sont marquées à droite et à gauche de la figure. Dans les deux cas, un maximum très net de ρ a lieu vers la composition $AlCu_2$. Le coefficient de température $\alpha=(1/\rho)(d\rho/dt)$ reste toujours positif pour l'alliage solide; il devient au contraire négatif aux environs du maximum de ρ pour l'alliage fondu (courbe en trait interrompu entre les deux flèches).

Les courbes de la figure 2 représentent les mêmes variations pour les alliages Cu-Zn. Le maximum de ρ a lieu également dans les deux cas aux environs de la composition Cu_2Zn_3; α est toujours positif pour l'alliage solide et négatif dans un certain domaine de composition pour l'alliage fondu.

(*) Séance du 8 juin 1953.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2589.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1643.

2. Ces résultats ne sont pas expliqués par la théorie dans son état actuel. Pour des températures très supérieures à la température caractéristique θ de Debye, on aurait pour la conductibilité une relation de la forme $\sigma = A\,\theta^2/T$ où A est une constante pour un métal donné. Pour les métaux liquides, un certain nombre d'auteurs (Mott, Fröhlich) sont d'avis que la même formule s'applique avec une température caractéristique différente θ'.

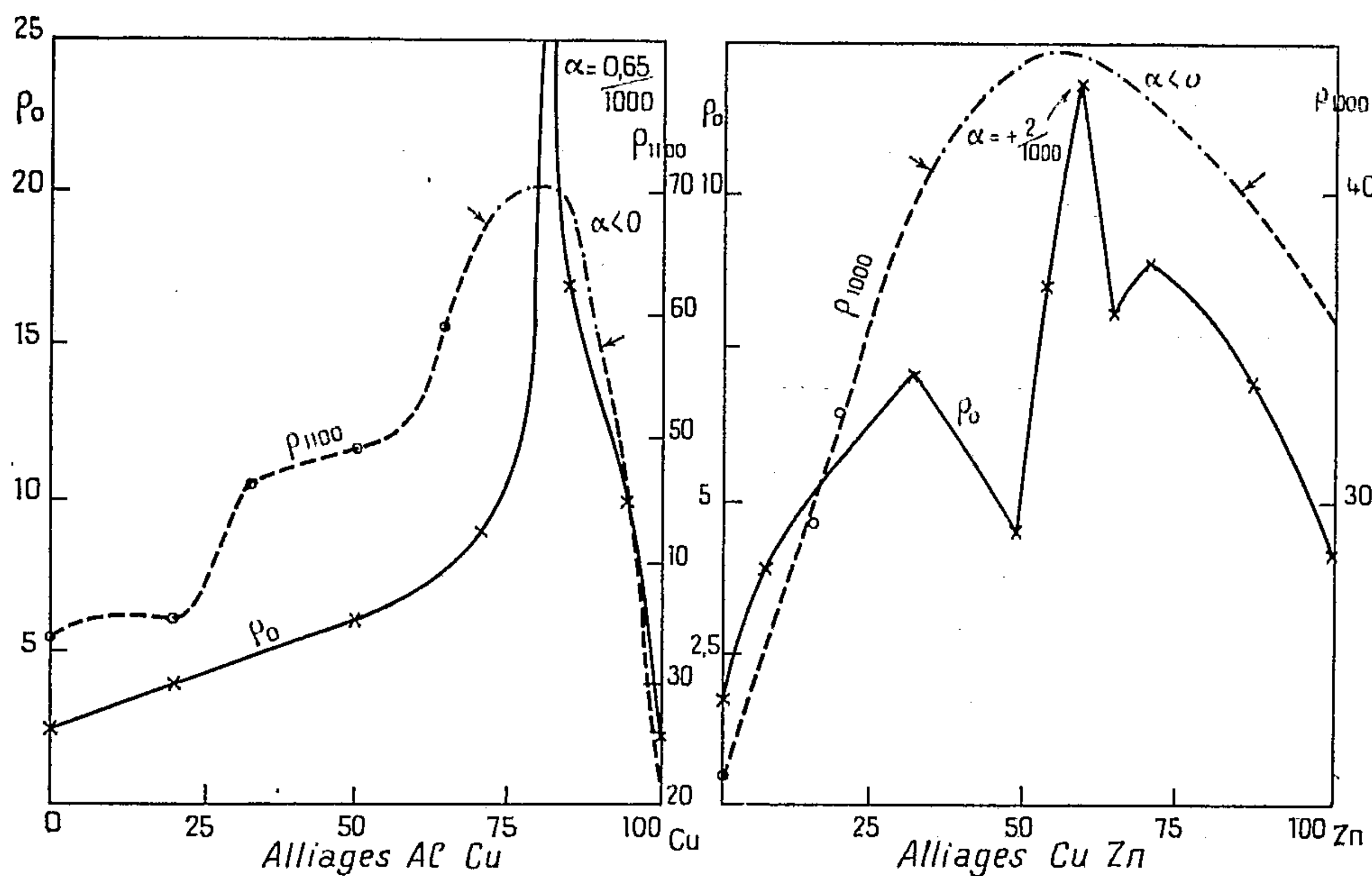


Fig. 1. Fig. 2.

La théorie de la conductibilité des alliages n'a été faite que pour les alliages solides (Nordheim-Brillouin-Mott). Elle démontre que, pour un alliage désordonné, la résistivité est la somme de deux termes ρ_r et ρ_T; ρ_r est la résistance résiduelle de Matthiesen, indépendante de T; ρ_T est un terme variable avec T et, pour $T \gg \theta$, de la forme aT. Il en résulte que $\alpha = a/(\rho_r + aT) = 1/(T + \rho_r/a)$; on voit que $\alpha < 1/T$ est toujours positif. Les mêmes calculs faits pour les métaux purs liquides s'appliquent pour les alliages fondus et l'on voit que α ne peut pas être négatif pour les alliages désordonnés. Dans le cas où les deux métaux donnent une combinaison, par exemple dans le rapport AB_2, la théorie démontre que ρ_r disparaît précisément pour cette composition, le réseau redevenant strictement périodique; on devrait retrouver dans ce cas $\alpha = 1/T$. C'est tout à fait inexact dans nos deux alliages. Le coefficient négatif de l'alliage fondu est tout à fait en contradiction avec la théorie.

Notre hypothèse au contraire explique immédiatement ces différents faits. Comme nous l'avons déjà dit, la dissociation de $AlCu_2$ ou Cu_2Zn_3

par élévation de température libère des électrons qui augmentent la conductivité; cette augmentation ne compense pas tout à fait la diminution de σ pour l'alliage solide à 0° C; mais elle « surcompense » cette diminution pour l'alliage liquide à 1000 ou 1100°, simplement à cause d'une dissociation plus avancée.

SPECTROSCOPIE. — *Absorption spectrographique dans l'ultraviolet moyen de l'oxygène comprimé jusqu'à* 1500 *atmosphères*. Note de MM. **Jean Robin** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

La position du maximum et la forme du profil des bandes 3436, 3607 et 3803 Å varient peu sous l'influence de la pression; les triplets perdent leur structure aux fortes pressions. Les variations des coefficients d'extinction maxima sont dans tous les cas moins rapides que le carré de la pression mais légèrement plus rapides que le carré de la densité.

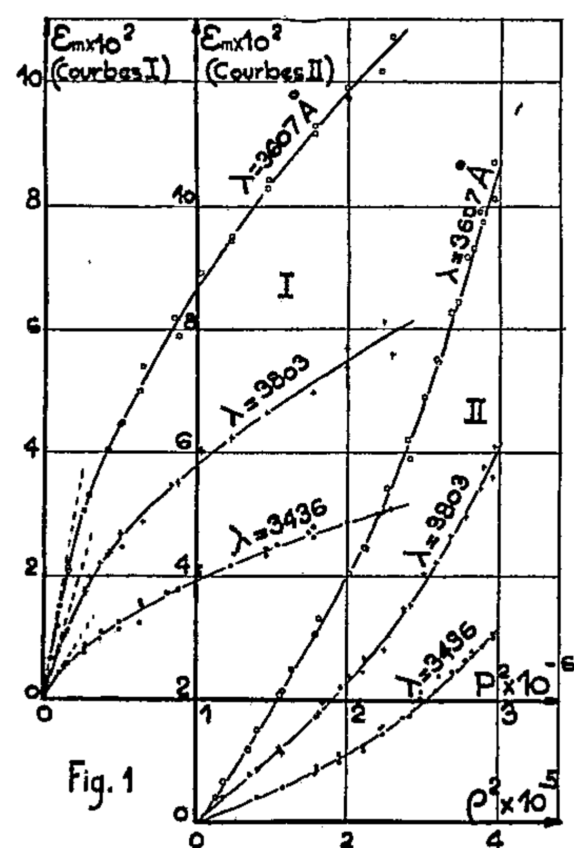
On sait que dans cette région spectrale (1), (2), le spectre de l'oxygène comprimé ou liquide comprend : 1° du côté des grands λ quelques bandes diffuses attribuées comme celles du visible à des transitions doubles dans les molécules $(O_2)_2$ formées au moment du choc de deux molécules O_2, et 2° du côté des courts λ un spectre de bandes triples qui semble pouvoir être attribué à des transitions interdites $({}^3\Delta_u - {}^3\Sigma_g^-)$ induites par choc dans une molécule O_2. D'après les mesures effectuées à basse pression (1), (2), les coefficients d'extinction maxima de toutes ces bandes seraient proportionnels au carré de la pression P; nous avons montré que cette loi n'est pas valable aux pressions élevées pour les bandes visibles (3); il nous a donc paru utile d'étendre nos mesures aux bandes ultraviolettes.

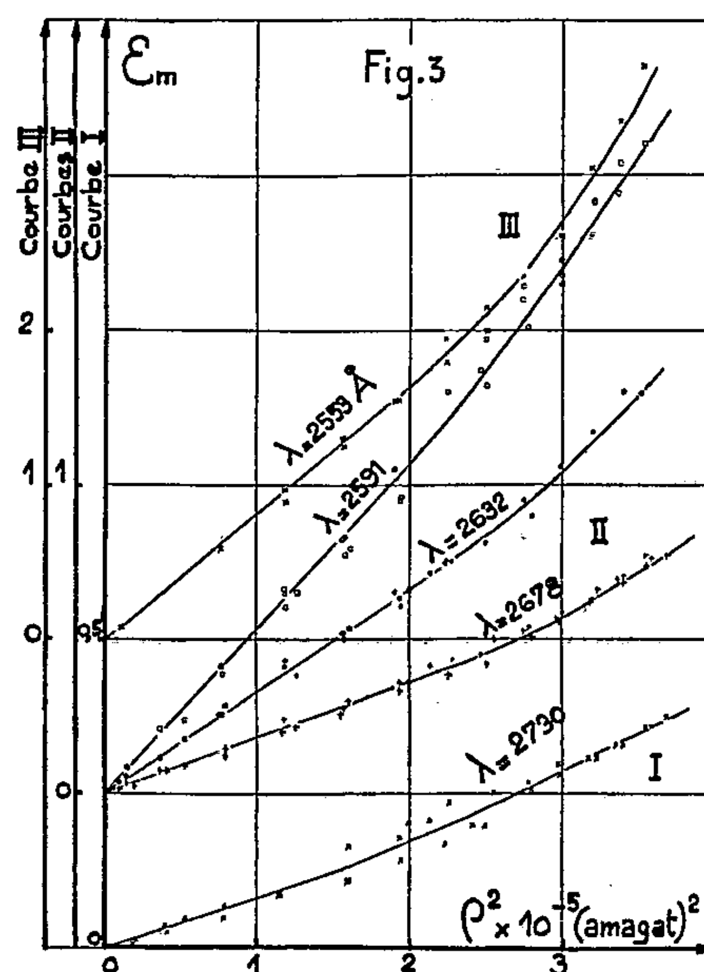
Les gaz utilisés et le mode de compression restent identiques; les épaisseurs l de gaz étudiées varient de 0,20 à 50 cm. L'étude des profils des bandes diffuses 3 436, 36 07 et 3 803 Å a été faite à diverses pressions P comprises entre 500 et 1 500 atm; la position de leur maximum et leur forme ne varient pratiquement pas (*fig.* 2); un léger élargissement est possible [les profils obtenus par Salow et Steiner (2) pour $P < 150$ atm sont représentés en pointillé] mais il reste inférieur aux erreurs d'expérience dans l'intervalle de nos mesures. La figure 1 représente la variation des coefficients d'extinction maxima ε_m [définis par $\varepsilon = (1/l)\log_{10}(I_0/I)$] en fonction de P^2 (courbes I) et du carré ρ^2 de la densité en amagats (courbes II) (en pointillé, l'extrapolation des résultats de Salow et Steiner pour $10^{-6}.P^2 < 0,035$). On voit que ε_m croît

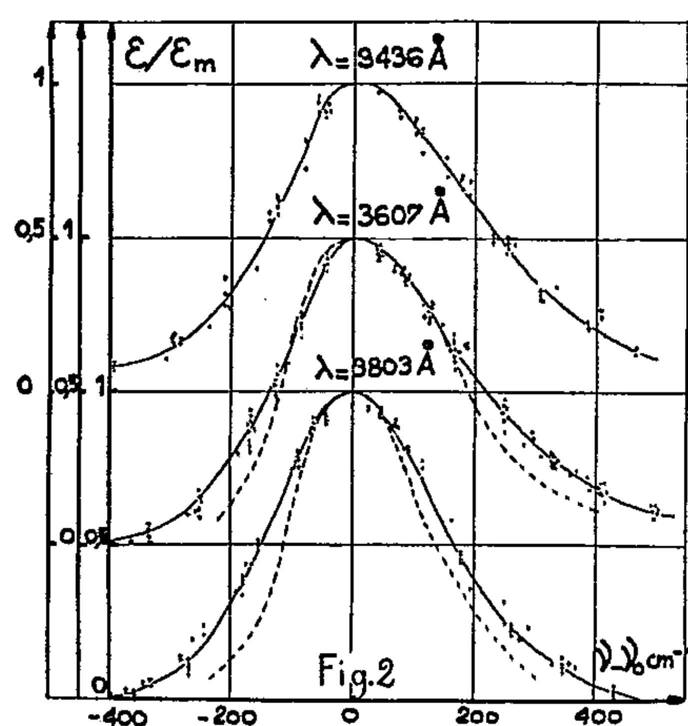
(1) W. Finkelnburg et W. Steiner, *Z. Physik*, 79, 1932, p. 69.
(2) H. Salow et W. Steiner, *Z. Physik*, 99, 1936, p. 137.
(3) J. Robin et S. Robin, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 792.

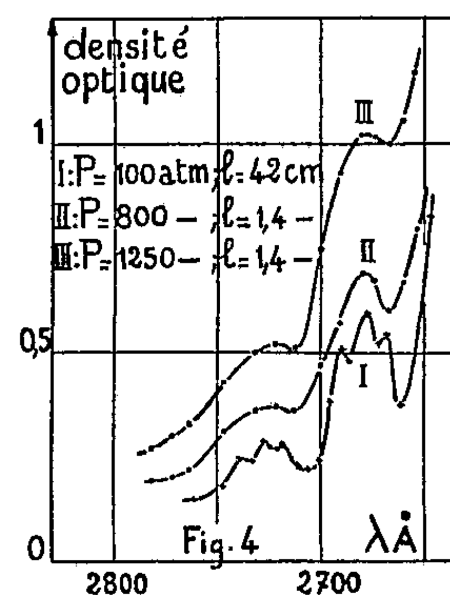
moins vite que P^2, mais plus vite que ρ^2 (4) comme pour les bandes visibles (3).

Pour les bandes triples, on observe une disparition de la structure de triplets aux pressions élevées (*fig.* 4); d'autre part, les courbes II et III (*fig.*4) montrent que la netteté de ces bandes diminue lorsque P croît. Nous n'avons









pu mettre en évidence aucun déplacement des maxima centraux (5). Leur variation d'intensité (ε_m) est légèrement plus rapide que celle de ρ^2 (*fig.*3); elle est beaucoup moins rapide que celle de P^2 et se rapprocherait plutôt

(4) Les valeurs de ρ sont déduites des mesures de E. H. Amagat [*Cf.* (3)].

(5) Conformément aux observations de E. Warburg (*Sitz. preuss. Akad. Wiss.*, 1915, p. 230).

d'une loi linéaire de P au delà de 300 atm (cela est observé également pour les bandes diffuses). Une comparaison quantitative avec les résultats de Finkelnburg et Steiner (1) n'est pas possible, leurs données ne permettant pas de calculer ε.

La disparition de la structure de triplets à haute pression à la température ordinaire alors qu'elle a été observée dans O_2 liquide (6) peut probablement être rapprochée du léger élargissement que l'on observe pour les bandes visibles lorsqu'on passe du liquide (7) au gaz comprimé à 100 puis à 1 000 atm, puisqu'il s'agit dans les deux cas de transitions électroniques dans les molécules O_2. Ce phénomène laisse prévoir un effet important de la température conformément à quelques observations récentes (8). Une étude de cet effet de température permettra peut-être d'apporter quelques précisions sur la nature de ces triplets qui est encore incertaine. Leur attribution à des transitions électroniques induites par choc dans une molécule O_2 serait en accord avec une variation de ε proportionnellement à ρ^2; aux fortes densités, des écarts à cette loi peuvent être dus à des chocs multiples (3) ou à des perturbations dues aux forces intermoléculaires; toutefois, on ne constate l'apparition d'aucune bande nouvelle due à des transitions simultanées triples.

POUVOIR ROTATOIRE. — *Activité optique du bromure de cobalt* III-*triéthylène diamine à l'état cristallisé et en solution.* Note de Mlle **Élisabeth Drouard** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

La comparaison de l'effet Cotton de la solution et du cristal montre l'effet de l'anisotropie et du champ cristallin sur l'activité optique.

La rotation et l'ellipticité données par le composé $Br_3[Co(C_2N_2H_8)_3]2H_2O$ soit en solution dans l'eau (concentration $c = 0{,}04$ moles/l), soit à l'état cristallisé, suivant la direction de l'axe optique (lames d'épaisseur l comprise entre 0,02 et 2 mm) ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de Chaumont-Rabinovitch (1).

Les nombres suivants donnent, pour le cristal et pour la solution : 1° le coefficient d'absorption moléculaire $k = (1/cl)\log(I_0/I)$ (où l est l'épaisseur en centimètres, c la concentration en moles par litre; pour le cristal de densité 1,971 et de masse molaire 515,02, on a $c = 1{,}971/515{,}02$; 2° le pouvoir rotatoire moléculaire $M = 100\,\alpha/cl$ (α = rotation mesurée); 3° le dichroïsme circu-

(6) L. Ciechomski, *Thèse*, Fribourg, 1910.
(7) R. Guillien, *Thèse*, Paris, 1937.
(8) A. Herczog et K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, 23, 1950, p. 432.

(1) *Revue d'optique*, 15, 1936, p. 63.

laire $k_g - k_d$, différence des coefficients d'absorption pour les rayons circulaires gauche et droit, déduite des valeurs mesurées de l'ellipticité.

	Cristal.			Solution.		
λ en μ.	k.	[M].	$k_g - K_d$.	k.	[M].	$k_g - K_d$.
0,589	3,1	11 730	0,3	–	620	–
0,550	6,5	22 000	0,9	4	1 600	0,01
0,520	32	37 500	7,3	27	2 670	0,7
0,510	50,5	37 000	12,2	37	2 500	0,9
0,500	74	30 200	14,5	54	1 300	1,3
0,490	96	20 500	16,5	73	—1 570	1,5
0,480	106	1 000	18	85	—3 500	1,7
0,470	117	—22 000	17,5	92	—4 570	1,5
0,460	112	—35 300	16	89	—4 680	0,9
0,450	97,5	—44 000	14	78	—4 300	0,4
0,440	78	—51 000	9,5	62	—3 670	∼0

La fréquence du maximum d'absorption est à 0,47 μ pour la solution comme pour le cristal. A cette bande d'absorption ne correspond pas un effet Cotton simple : en solution, on peut distinguer une bande dont le dichroïsme circulaire passe par un maximum positif à 0,480 μ et une autre dont le dichroïsme circulaire négatif est plus faible, est maximum vers 0,44 μ ([2]). La première de ces bandes partielles se retrouve seule dans le cristal.

Tandis que le coefficient d'absorption croît d'un quart à peu près de sa valeur lorsque l'on passe de la solution au cristal, l'activité optique augmente environ dix fois. Dans les formules de Drude qui représentent la contribution de la bande étudiée à l'activité optique ([3]) la longueur d'onde caractéristique λ_0 est la même pour l'ion complexe en solution ou dans le cristal, mais les coefficients A et B liés aux forces rotatoires ont des valeurs beaucoup plus grandes pour le cristal.

L'étude du cristal aux rayons X ([4]) montre que les ions complexes y sont disposés en spirale, ce qui rend possible un pouvoir rotatoire de structure semblable à celui qui existe dans le quartz, par exemple. Mais un tel pouvoir rotatoire n'aurait pas de raison de montrer une dispersion anormale dans la bande d'absorption étudiée, qui est due à une transition électronique dans l'ion complexe.

D'autre part, la symétrie propre des ions complexes est abaissée par leur situation dans le cristal : elle n'est plus que C_2 (2) au lieu de D_3 (3,2) à l'état libre. L'augmentation considérable des forces rotatoires observées lorsque l'on passe de la solution au cristal doit être attribuée à l'anisotropie de

([2]) J.-P. Mathieu, *Journal Chimie Physique*, **33**, 1938, p. 78.
([3]) M. Lévy, *Journal de Physique*, **11**, 1950, p. 80.
([4]) J. Ter Berg, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, **58**, 1939, p. 93.

l'activité optique des ions complexes et à leur déformation sous l'influence du champ cristallin anisotrope, sans qu'il soit possible de faire la part de ces deux causes.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Enrichissement isotopique par migration dans un solide soumis à un champ électrique*. Note (*) de MM. **Marius Chemla** et **Pierre Sue**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Un mélange des isotopes radioactifs ^{22}Na et ^{24}Na est soumis à la migration sous l'action d'un champ électrique dans des cristaux de NaCl et de KCl; ceux-ci sont ensuite découpés en couches successives et les quantités de ^{22}Na et ^{24}Na sont mesurées dans chacune d'elles. Après une migration, un enrichissement en ^{22}Na de 10 à 20 % est observé pour les couches les plus profondes.

Klemm (¹) a observé un enrichissement en ^{63}Cu au cours de la diffusion de Cu_2S à travers du sulfure d'argent solide. Puis Johnson (²) a montré que la vitesse de pénétration des isotopes de Ni dans le cuivre variait comme $1/\sqrt{M}$, M étant la masse atomique.

On peut montrer que dans le cas d'une diffusion simple l'effet isotopique est extrêmement faible; ainsi, quand un mélange en proportions égales de deux isotopes A_1 et A_2 est déposé en couche mince à la surface du solide, la concentration C de chacun d'eux est donnée, au bout du temps t, par l'équation classique :

$$C_i = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D_i t}\right) \qquad (i = 1, 2). \tag{1}$$

La variation du rapport des concentrations en fonction de la pénétration x est donc

$$\frac{C_1}{C_2} \# 1 + \frac{x^2}{4 D t}\frac{\Delta D}{D}. \tag{2}$$

où D est le coefficient de diffusion moyen et ΔD la différence $D_1 - D_2$.

Il apparaît donc que C_1/C_2 ne varie notablement que lorsque $x^2/4Dt$ est grand c'est-à-dire quand la concentration globale de l'élément diffusant devient très faible.

Nous nous sommes proposés d'amplifier le phénomène en soumettant le cristal à un champ électrique E. La répartition de A_1 et A_2 est alors donnée (³) par l'intégrale :

$$C_i = \frac{Q_0}{\sqrt{\pi D_i t}} \exp.\left(-\frac{(x - EV_i t)^2}{4 D_i t}\right) \qquad (i = 1,2) \tag{3}$$

(*) Séance du 15 juin 1953.

(¹) *Z. Phys. Chem.*, B, **193**, 1943, p. 29.

(²) *Metals Technology*, 1946, T. P. n° 2007.

(³) M. Chemla, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 484.

et

$$\frac{C_1}{C_2} \neq 1 + \frac{(x - \mathrm{EV}t)\mathrm{E}\Delta\mathrm{V}}{2\mathrm{D}} + \frac{(x - \mathrm{EV}t)^2}{4\mathrm{D}t}\frac{\Delta\mathrm{D}}{\mathrm{D}}, \tag{4}$$

où V est la mobilité moyenne des deux isotopes.

L'expression (4) contient alors un terme en x dont le coefficient $\mathrm{E}\Delta\mathrm{V}/2\mathrm{D}$ est égal d'après la formule d'Einstein à $(\mathrm{E}e/2k\mathrm{T})\,\Delta\mathrm{D}/\mathrm{D}$ où le rapport $e/k\mathrm{T}$ voisin de 3 000 u. é. s. amplifie considérablement le facteur isotopique $\Delta\mathrm{D}/\mathrm{D}$.

Les expériences ont été réalisées en utilisant les deux isotopes radioactifs du sodium ^{22}Na et ^{24}Na de périodes respectives 2,6 ans et 14,8 h. Ils sont soumis à la migration sous l'action d'un champ électrique dans des cristaux de NaCl ou de KCl ; ceux-ci sont ensuite découpés au microtome et l'activité des tranches obtenues est suivie en fonction du temps afin de déterminer pour chacune d'elles le rapport des concentrations $[^{22}\mathrm{Na}]/[^{24}\mathrm{Na}]$

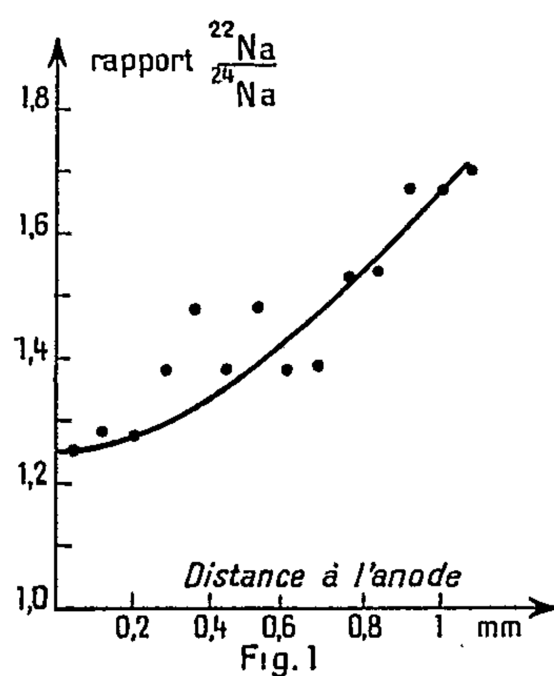


Fig. 1

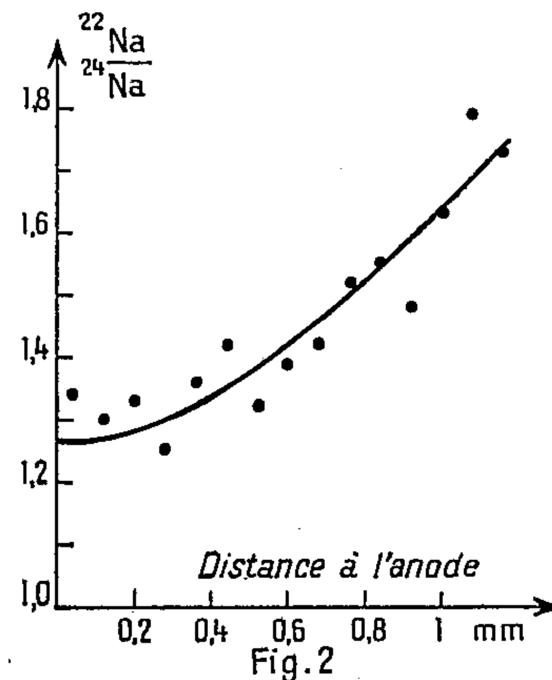


Fig. 2

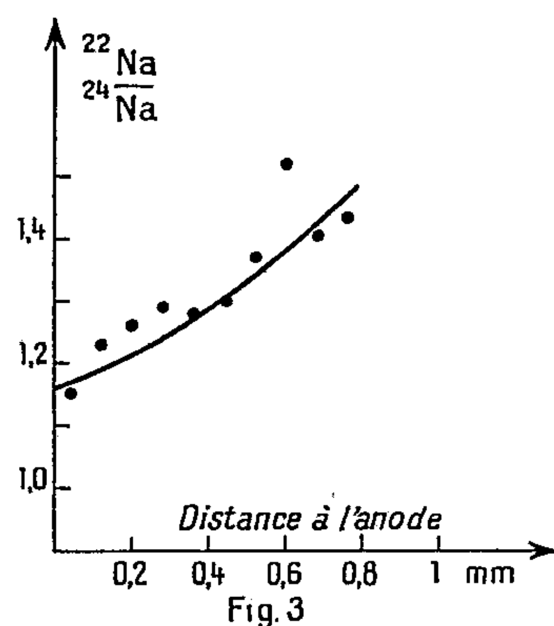


Fig. 3

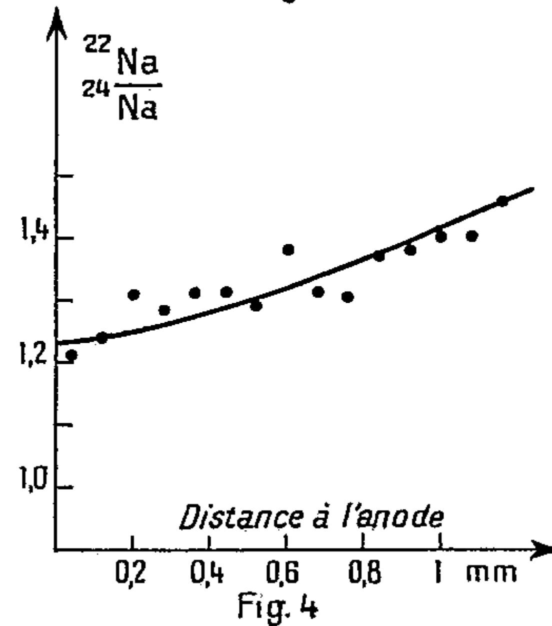


Fig. 4

Des couches minces de Cl (^{22}Na + ^{24}Na) sont déposées par sublimation sur la surface de monocristaux de ClNa de 12 mm de côté et de 3 mm d'épaisseur ; ceux-ci, serrés entre deux électrodes de graphite dans un dispositif d'acier, sont introduits dans un four électrique maintenu à 750°C et sont soumis pendant 20 h à une différence de potentiel de 10 V. Les cristaux sont ensuite découpés au

microtome en tranches de 0,08 mm. La détermination du rapport $^{22}Na/^{24}Na$ dans chaque coupe se fait par deux séries de quatre mesures d'activité, effectuées à des instants t_1 et t_2 distants d'environ 48 h.

Les valeurs de $[^{22}Na]$ et $[^{24}Na]$ sont alors ramenées au temps $t = 0$ choisi arbitrairement comme origine.

Les courbes obtenues (*fig.* 1 et 2) représentent pour deux expériences différentes la variation du rapport $^{22}Na/^{24}Na$ en fonction de la distance x à l'anode. Après une migration ce rapport varie d'environ 1,2 à 1,7. L'interprétation de ce résultat permet d'évaluer par l'équation (4) le rapport $\Delta D/D$ trouvé égal à 4 % en accord avec la valeur attendue $(1/2)(\Delta M/M)$.

En vue d'une application éventuelle de ce procédé à la séparation d'isotopes, ces expériences ont été reproduites à 700° C, en utilisant comme milieu diffusant d'abord un cristal de KCl (*fig.* 3) puis une pastille de poudre de KCl comprimée sous 5 t/cm² (*fig.* 4). Dans ce dernier cas l'enrichissement par unité de parcours est beaucoup plus faible, mais la pénétration est plus profonde que dans le cas du cristal de KCl. Ce phénomène est dû à un élargissement de la courbe de répartition provoqué par une migration intergranulaire moins sélective.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *La mesure des limites supérieures des spectres β^+ des noyaux miroirs* ^{29}P *et* ^{33}Cl. Note de M. **Maurice Nahmias** et Mlle **Tosiko Yuasa**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Utilisant la méthode du compteur à scintillations et de l'amplificateur proportionnel, on a trouvé des limites des spectres β^+ du ^{29}P et du ^{33}Cl, respectivement $3,9 \pm 0,2$ MeV et $4,2 \pm 0,2$ MeV, en bon accord avec la théorie des forces nucléaires indépendantes des charges et en désaccord avec les recherches de Peck sur la réaction $^{28}Si(d, n)\,^{29}P + Q$.

La théorie de Wigner (1) sur l'identité des forces nucléaires entre neutrons et protons, permet de calculer l'énergie disponible dans la transition β^+ des noyaux miroirs $Z^A \rightarrow (Z-1)^A$. On a pour l'énergie maximum du spectre positonique : $E_m = 0,6(A-1)A^{-1/3} - 1,775$ (en MeV). On en déduit pour le ^{29}P, $E_m = 3,7$ MeV et pour le ^{33}Cl, $E_m = 4,25$ MeV. Les expériences effectuées à la chambre de Wilson (2) avaient donné pour le ^{29}P, $E_m = 3,63 \pm 0,07$ MeV et pour le ^{33}Cl, $E_m = 4,13 \pm 0,07$ MeV. L'accord avec la théorie semblait donc satisfaisant pour ces deux noyaux et pour d'autres noyaux miroirs de $A = 11$ à $A = 27$. D'autres recherches vinrent toutefois infirmer cet accord, notamment pour le ^{27}Si et pour le ^{29}P. En effet les valeurs de E_m de ^{27}Si s'échelonnent

(1) *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 519.

(2) M. G. White, E. C. Creutz, L. A. Delsasso et R. R. Wilson, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 63.

entre 3,48 ([3]) et 3,81 ([4]) MeV. Cette dernière valeur est supérieure de 0,4 MeV à celle calculée par l'expression citée plus haut. Pour le ^{29}P l'étude des traces nucléaires des protons projetés par les neutrons de la réaction ^{28}Si (d, n)^{29}P + Q donnent soit Q = + 0,29 ± 0,04 MeV [Mandeville ([5])], soit Q = — 0,80 ± 0,1 MeV [Peck ([6])]. En combinant cette réaction avec celle, bien connue ([7]) ^{28}Si (d, p) ^{29}Si + 6,25 MeV, on tire ^{29}P, $E_m = 6{,}25 - 1{,}775 - Q$. L'expérience ayant prouvé ([8]) qu'aucune émission γ n'accompagne le ^{29}P, ni les autres noyaux miroirs, en dehors de la raie d'annihilation, on en déduit que le E_m de ^{29}P devrait être proche de 4,15 MeV pour Q = + 0,29 et de 5,25 MeV pour Q = — 0,8.

Pour éclaircir ce point nous avons entrepris l'étude des E_m du ^{29}P et du ^{33}Cl par une méthode différente. Nous avons employé un cristal de NaI(Tl) et finalement un scintillateur plastique au tétraphényl-1.1.4.4 butadiène-1.3 pur dans le polystyrène. Le photomultiplicateur était du type Lallemand ([9]) et l'amplificateur proportionnel commandait des sélecteurs à un canal et échelle de mille, ou à dix canaux ([10]).

Les périodes radioactives de ^{29}P et ^{33}Cl étant relativement courtes, 4,5 et 2,8 s, nous avons utilisé le ^{13}N de 10 mn de période, obtenu par la réaction ^{12}C$(d, n)^{13}$N pour étudier l'influence des γ d'annihilation des β^+ arrêtés dans le scintillateur, sur l'amplitude des impulsions données par le photomultiplicateur. Nous avons ainsi vérifié que, en présence notamment des sources β^+ de plusieurs dizaines de microcuries, la limite supérieure du spectre β^+ était nettement déplacée vers les grandes énergies, de 0,5 MeV au minimum, lorsqu'on utilisait un cristal de NaI(Tl). Le temps de résolution de l'amplificateur, qui était de l'ordre du millionième de seconde, laissait d'ailleurs prévoir un pourcentage important d'impulsions additives $\beta^+ + \gamma$. En arrêtant complètement les β^+ du ^{13}N nous avons pu observer la raie d'annihilation de 0,5 MeV et une queue relativement faible jusqu'à 1 MeV due à l'addition des deux photons d'annihilation. Par contre cette radiation d'annihilation ne perturbait pas les mesures lorsque nous utilisions le scintillateur plastique,

---

([3]) F. I. Boyle et D. J. Zaffarano, *Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 1059.

([4]) J. D. Knigton, J. K. Bair, R. R. Carlson et H. B. Willard, *Phys. Rev.*, **89**, 1953, p. 530.

([5]) *Phys. Rev.*, **85**, 1952, p. 196.

([6]) *Phys. Rev.*, **73**, 1948, p. 947.

([7]) E. N. Strait, D. M. Van Patter, W. W. Burchner et A. Sperduto, *Phys. Rev.*, **81**, 1951, p. 747.

([8]) M. G. White, L. A. Delsasso, J. G. Fox et E. C. Creutz, *Phys. Rev.*, **56**, 1939, p. 512.

([9]) *J. Phys. Rad.*, **10**, 1949, p. 235.

([10]) M. Langevin et G. Allart, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 515, et M. Langevin, G. Allart et G. Corbé, *J. Phys. Rad.* (à paraître).

celui-ci présentant une efficacité très faible pour les γ. Nous prenions toutefois la précaution d'employer des sources de l'ordre d'une vingtaine de microcuries pour éviter les impulsions additives $\beta+\beta$. L'étalonnage des amplitudes d'impulsions en fonction de E a été fait avec des raies γ de ^{137}Cs (0,661 MeV), de ^{65}Zn(1,114 MeV) et les E_m des spectres β de ^{32}P(1,69 MeV), de ^{13}N(1,28 MeV) de Ra E (1,17 MeV) et de ^{20}F (5,4 MeV) (11).

Pour ^{29}P, on irradiait un cristal de quartz avec des deutons de 6 MeV pendant 4 s et il était amené en moins de 10 s sur le scintillateur. On mesurait ensuite la hauteur des impulsions vers la fin du spectre et la variation du nombre d'impulsions en fonction du temps, pour identifier la période. On a fait de même pour le ^{33}Cl en irradiant du S aux deutons. Nous trouvons ainsi pour le E_m du ^{29}P : $3,9\pm0,2$ MeV, et pour le ^{33}Cl : $4,2\pm0,2$ MeV. La valeur relative à ^{29}P et en accord avec les résultats de Mandeville (5) et en net désaccord avec ceux de Peck (6). En ce qui concerne le ^{33}Cl nous confirmons la valeur donnée par Boyle et Zaffarano (3) et celle de White (2). On peut donc conclure de ce travail et de celui de Boyle et Zaffarano (3) que la théorie de Wigner (1) sur les noyaux miroirs est encore applicable pour $A = 39$.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'étude expérimentale et le mécanisme de la réaction* $B^{10}(d, \alpha)2\alpha$. Note (*) de MM. **Pierre Cüer** et **Jean-Jacques Jung**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Les réactions $B^{10}(d\ \alpha)2\alpha$ ont été étudiées à Ed = 1 MeV. Les mécanismes classiques $B^{10}(d, \alpha)^* Be^8$, $(Be^8)^*$, $Be^8 \rightarrow 2\alpha$ rendent entièrement compte des résultats. Deux dispositifs expérimentaux ont permis de mettre en évidence pour la première fois dans cette réaction les états connus à 5 et 7,5 MeV et, avec moins de certitude, à 4,1 et 9,6 Mev. La proportion possible de réaction immédiate $B^{10}(d, 3\alpha)$ est très faible.

La réaction $B^{10}(d, \alpha)Be^8$ a été mise en évidence par Cockroft et Lewis (1) à Ed = 0,55 MeV. Récemment, Whitehead (2) à 1,2 MeV et Treacy (3) de 0,59 à 1,07 MeV n'ont pu mettre en évidence à 90° que le premier état excité de Be^8. Bien que relativement peu étudiée, cette réaction est très importante du point de vue des processus nucléaires. Son Q ($\sim$ 18 MeV) est nettement plus élevé que l'énergie de liaison de 3α et dans un modèle un peu schématique on a envisagé depuis 1936 sans pouvoir le démontrer définitivement une émission pratiquement simultanée de 3α rendant précaire la notion habituelle des niveaux de Be^8.

---

(11) D. E. Alburger, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1257.

(*) Séance du 8 juin 1953.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, 154, 1836, p. 246.

(2) *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 553.

(3) *Phil. Mag.*, 44, 1953, p. 325.

Deux dispositifs expérimentaux ([4]) de discriminations différentes ont été adaptés au générateur de Strasbourg ([5]) pour Ed = 1 MeV. Après leur séparation magnétique habituelle, dans le premier dispositif, les deutons atomiques sont incidents à 45° de la cible de 30 μg de B^{10} pur ([6]) sur 20 μ d'Al. Les particules émises sont diaphragmées à 90° à l'aide d'une fente de 0,5 mm de largeur et analysées magnétiquement par un champ de 5 000 gauss qui trie les α des deutons réfléchis et des protons de l'oxygène. Les α étalées en un éventail de 30° sont recueillies dans des émulsions Ilford E_1 à 7°. Dans notre second dispositif la cible est à 60° du faisceau incident, on observe sans champ en bonne géométrie ($\pm 1°$) à 0°, 30°, 90° et 150°. Le support de cible forme fenêtre pour les deutons à 0 et 30°. A 90 et 150° on place des feuilles de 10 μ d'Al. Deux mesureurs ont dépouillé les émulsions en comptant $\sim$ 7 000 traces par histogramme. Tous les spectres indiquent très clairement Be^8 fondamental et son premier état excité avec les valeurs moyennes suivantes : $Q = 17,87 \pm 0,06$ MeV; état excité à $2,87 \pm 0,08$ MeV largeur $0,9 \pm 0,2$ MeV en accord avec nos valeurs ([7]) de $Be^9(d, t)^*Be^8$. Malgré sa largeur, le groupe de l'état excité est systématiquement étalé vers les faibles énergies et pourrait indiquer la présence non résolue de l'état de 4,1 MeV trouvé par Green et Gibson ([8]) dans $Li^7(d, n)^*Be^8$. A 90°, les spectres, analogues à ceux de Whitehead et Treacy, n'indiquent nettement que le premier état excité, probablement du fait des distributions angulaires défavorables à cet angle.

Par contre, à 0, 30 et 150° un groupe α défini correspond au niveau de $\sim$ 5 MeV déjà connu dans $Li^7(d, n)^*Be^8$ et $Be^9(p, d)^*Be^8$. Ce pic important ne provient pas d'une contamination Li en raison de la pureté de la cible et des nettes différences de parcours à ces angles. A 0 et 30° on observe un groupe correspondant à l'état de $\sim$ 7,5 MeV connu dans d'autres réactions.

Enfin à 0° un cinquième groupe indiquerait un état à 9,6 MeV avec une certitude moindre en raison, d'une part de la proximité des α de $Al^{27}(d, \alpha)Mg^{25}$ et d'autre part de la déformation du spectre α aux faibles énergies par la diffusion dans Al. On ne pourrait évidemment pas détecter des états plus excités.

Les pics sont superposés aux continuums α de $^*Be^8 \rightarrow 2\alpha$. Comme on ne connaît pas les distributions angulaires détaillées on ne peut faire la part quantitative des continuums dus aux différents états. Cependant une estimation

---

([4]) Ces dispositifs expérimentaux de grande précision ont été réalisés dans notre laboratoire par M. Liess.

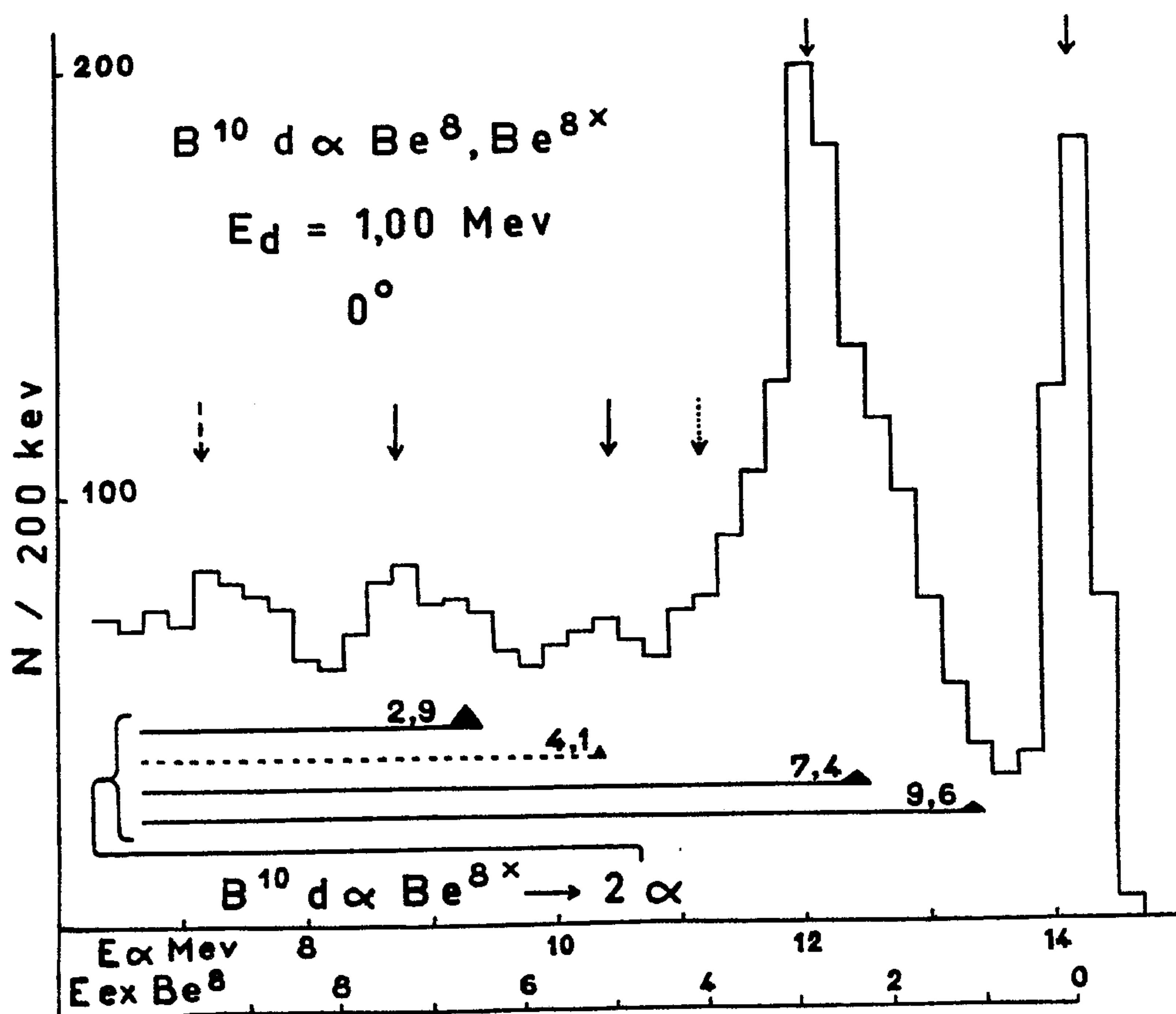
([5]) Les expositions ont été effectuées durant 1951-1952 à l'Institut de Recherches nucléaires, directeur S. Gorodetzky.

([6]) Cette cible nous a été fournie par le Docteur R. H. V. M. Dawton de Harwell.

([7]) P. Cüer et J.-J. Jung, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 204.

([8]) *Proc. Phys. Soc. London*, **26**, 1949, p. 407.

est possible et notamment du spectre compris entre l'état fondamental et le premier état excité, on peut déduire que si une réaction simultanée existe sa proportion maximum est $\sim 5\ \%$.



La figure représente une partie du spectre enregistré à 0°, les groupes α correspondant aux états excités de Be^8 sont indiqués par des flèches.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation des particules de carbone dans le cracking du propane pur ou en mélange avec divers gaz.* Note de M. **Francis Guyomard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Technique de mesures. — On fait circuler le mélange à étudier dans un tube A de diamètre *d*, porté à une température T, et muni à l'extrémité E de deux fenêtres diamétralement opposées permettant l'observation des particules de carbone (*fig.* 1).

Si l'on admet que le coefficient d'absorption monochromatique *k* pour la longueur d'onde $\lambda = 0,665$ est proportionnel au nombre des particules,

supposées d'égales dimensions, contenues dans un cube de 1 cm³, on pourra suivre la formation des particules en mesurant k.

On dispose une lampe à ruban de tungstène derrière la fenêtre d'observation. Des mesures au pyromètre optique permettent de déterminer les brillances

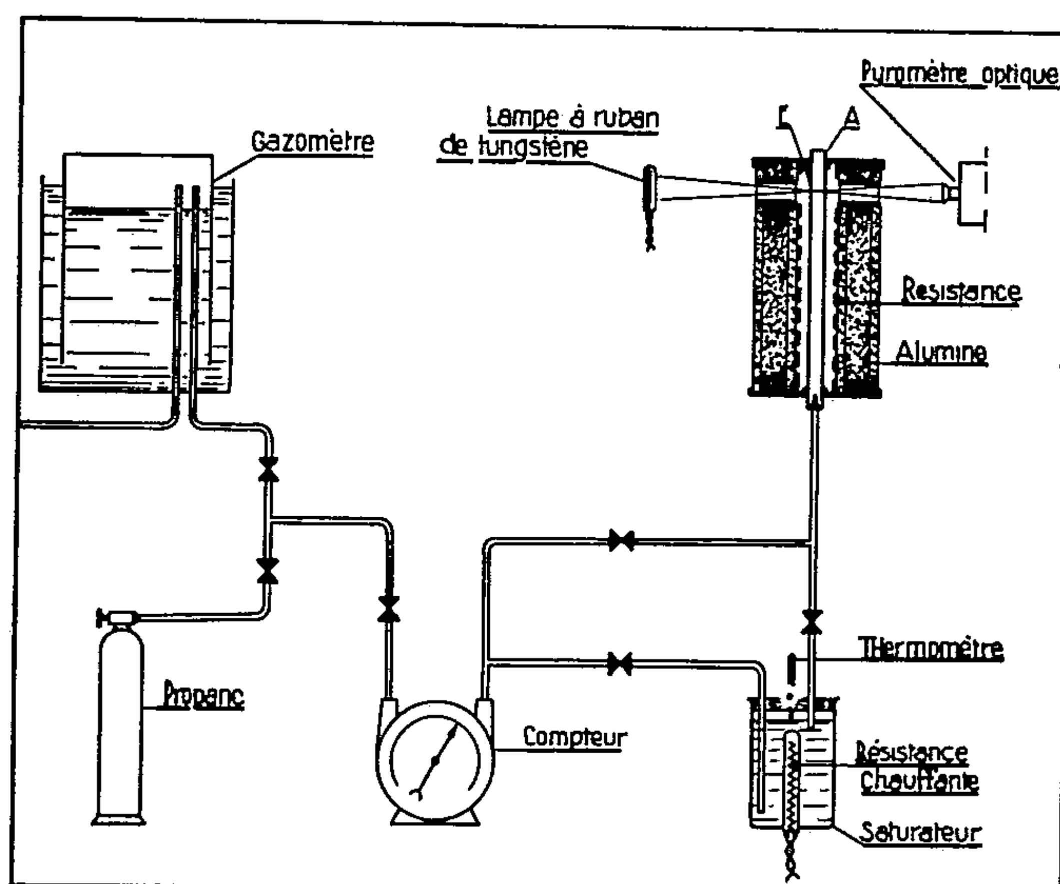


Fig. 1.

respectives b_1, b_2, b_3 de la lampe seule, de l'ensemble lampe + particules et des particules seules. On a

$$1-\varepsilon=\tau=\frac{b_2-b_3}{b_1}, \qquad \text{d'où} \qquad k=\frac{1}{d}\log\frac{b_1}{b_2-b_3}.$$

On a calculé les temps (t) de séjour du gaz dans le tube en tenant compte de la dilatation due à l'échauffement sans tenir compte de la variation de volume due au changement de composition.

Résultats (*fig.* 2 et 3). — 1° *Propane seul*, (courbes 1 et 2). — L'élévation de la température entraîne une augmentation très rapide de k. En supposant celui-ci proportionnel à la quantité de carbone solide libéré, on peut calculer l'énergie d'activation E_0 moyenne des réactions libérant le carbone. Il suffit de considérer les tangentes à l'origine pour deux températures T_1 et T_2 pour lesquelles on a la relation, pour $t=0$:

$$\frac{\frac{dk}{dt}(T_1)}{\frac{dk}{dt}(T_2)}=e^{-\frac{E_0}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} \quad \text{qui permet de calculer } E_0.$$

Nous avons obtenu $E_0=65$ kcal.

Cette valeur est du même ordre que celles des réactions de dissociation du propane en propylène et hydrogène ou en éthylène et méthane (¹).

2° *Mélange* 50 % C_3H_8 — 50 % N_2(courbe 3). — On pourrait penser que le rôle de l'azote revient à diviser par 2 le coefficient d'absorption correspondant

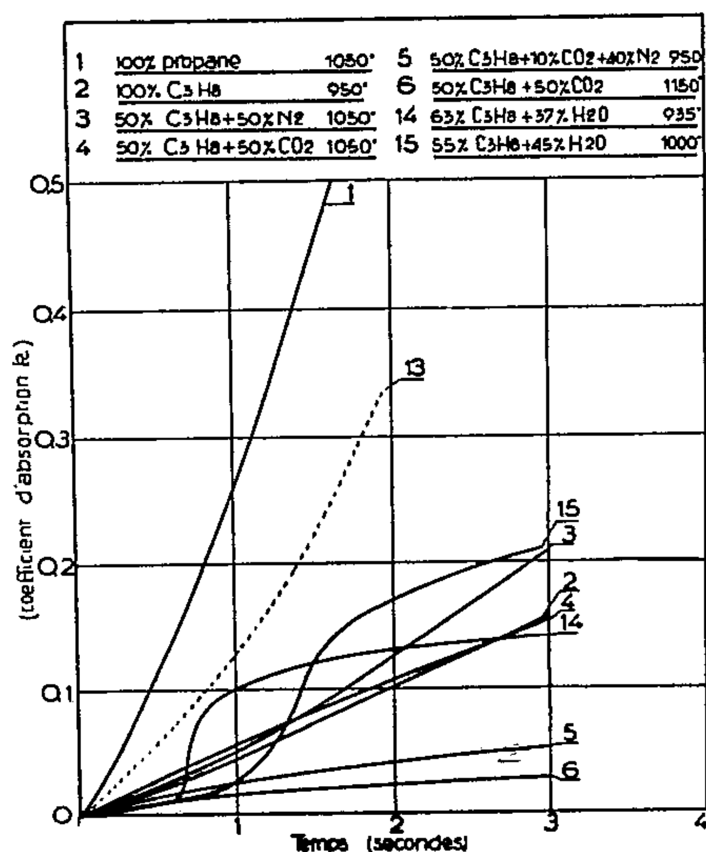


Fig. 2.

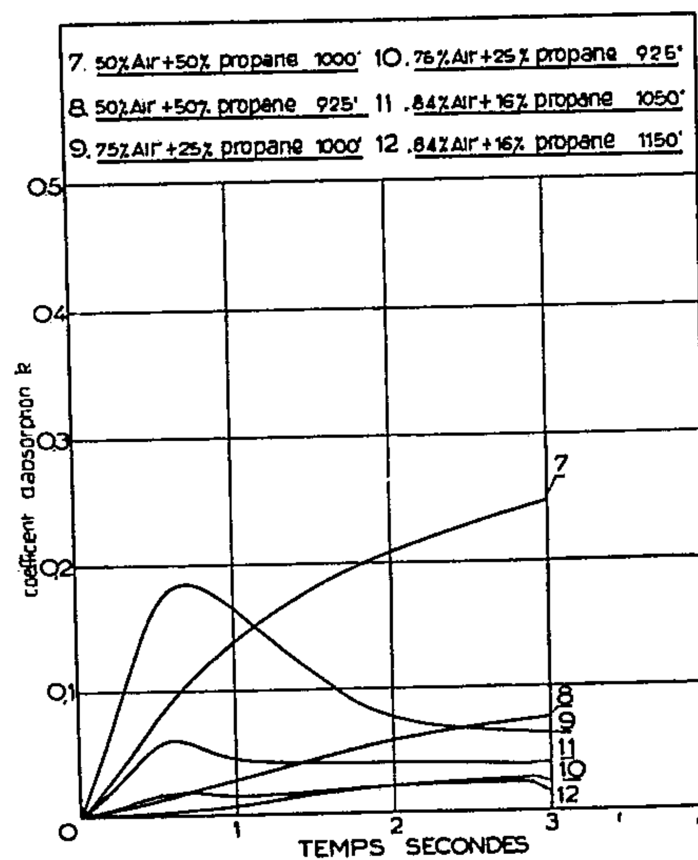


Fig. 3.

au propane seul dans les mêmes conditions (t et T). Or il se trouve que (3) est entièrement au-dessous de (13) correspondant aux ordonnées de (1) divisées par 2. N_2 joue donc un rôle ralentisseur. Après des temps suffisants (3) doit tendre vers (13).

3° *Mélanges* C_3H_8 — CO_2 (courbes 4 et 6). — L'élévation de la température entraîne un ralentissement de la formation des particules. De plus (4) se trouve au-dessous de (3) donc le ralentissement dû à la présence de CO_2 est plus accentué que celui qui est dû à la présence de N_2.

4° *Mélanges* C_3H_8 — H_2O (courbes 14 et 15). — On remarque que la formation des particules est très lente jusqu'à un temps de l'ordre de 0,5 à 1 s puis s'accélère ensuite. Le retard à la formation des particules semble d'autant plus grand que la quantité d'eau présente dans le mélange est plus grande.

5° *Mélanges propane-air* (courbes 7, 8, 9, 10, 11, 12). — On peut distinguer deux cas :

a. Mélanges contenant peu d'oxygène jusqu'à $A/p = 3$ (courbes 7, 8, 9, 10). — L'élévation de la température entraîne une formation plus rapide des particules. On pourrait penser que la présence d'oxygène entraînerait la combustion des particules donc que (7) devrait se trouver au-dessous de (3).

(¹) HOUGEN et WATSON, *Chemical Process Principles*.

Or on observe le phénomène contraire au début et après un temps de l'ordre de 3,5 s (7) passe au-dessous de (3). De plus, sur (9) on observe un maximum atteint après un temps de 0,7 s.

b. Mélanges plus aérés $A/p = 5$ (courbes 11 et 12). — L'élévation de la température entraîne une diminution de la densité en particules et on observe un maximum plus atténué après un temps de l'ordre de 0,5 s.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur quelques particularités relatives au travail des métaux par enlèvement de matière.* Note (*) de M. **Pierre Sorin**, présentée par M. Albert Portevin.

Les nombreux travaux effectués dans le domaine de l'usinage des métaux par enlèvement de matière ont conduit à l'établissement de règles empiriques qui semblent assez universellement admises à l'heure actuelle, mais qui ne sont pas susceptibles d'une interprétation scientifique précise.

D'une façon générale, l'enlèvement du métal sur une pièce à l'aide d'un outil se fait d'autant plus facilement que la matière usinée est moins dure et plus ductile sans cependant que cette ductilité ou plasticité tombe en dessous d'une certaine limite.

Mais, c'est en réalité l'ensemble matière usinée-outil et machine-outil qui doit être envisagé pour essayer de définir l'aptitude d'un matériau à l'usinage par coupe, puisque pour une matière donnée, le travail de coupe est d'autant plus facilement et économiquement réalisé que l'outil est plus dur, qu'il est plus résistant à l'usure et que la machine-outil est plus rigide.

Le but de la présente Note est d'exposer les résultats d'observations expérimentales qui semblent infirmer dans une certaine mesure ces règles générales et qui tendent à montrer que le problème de l'usinage par coupe, extrêmement complexe, fait intervenir des facteurs physiques d'une très grande importance dont le rôle semble avoir été en partie négligé jusqu'ici.

Ces observations sont relatives à des essais de coupe d'un métal par lui-même, processus qui n'a jamais fait, à ma connaissance, l'objet d'études particulières.

L'expérience montre qu'il est possible d'usiner dans certaines conditions, un métal avec un outil de même nature et, par exemple, prélevé directement dans la matière à usiner elle-même. Tous les métaux ne présentent pas au même degré cette propriété de « self-usinabilité ». Parmi ceux qui la possèdent le plus nettement, se trouvent en particulier les alliages d'aluminium (mais non l'aluminium lui-même).

(*) Séance du 18 mai 1953.

Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'usinage de ces alliages est considéré comme difficile en raison de leurs propriétés abrasives.

En fait, l'outil de même nature que la matière à usiner, non seulement coupe le métal dans d'excellentes conditions, mais encore, les résultats obtenus, tant au point de vue de la rapidité de travail que de l'état de la surface usinée, sont tout à fait comparables à ceux que l'on peut attendre d'un outil ayant de hautes qualités de coupe. J'ai étudié les conditions de formation du copeau et le mécanisme de la coupe dans un tel essai.

Dès que s'établit le contact de la pièce et de l'outil, on peut constater qu'il se forme presque instantanément une *arête rapportée* provenant du métal usiné, arête qui va désormais jouer le rôle d'outil, dans des conditions particulièrement stables.

Des examens systématiques ont été faits sur ces arêtes rapportées et il a été possible de suivre le processus de leur formation. Elles ont une structure stratifiée qui ne laisse aucun doute sur le fait qu'elles sont créées et entretenues par des apports successifs de particules du métal usiné.

En apparence, elles ne paraissent pas s'user et l'on doit admettre que si des particules sont entraînées par le copeau dans son mouvement de glissement sur la face d'attaque de l'outil, aussitôt des éléments nouveaux, provenant toujours du métal usiné, viennent la reformer. Ainsi l'outil maintient de lui-même son pouvoir de coupe, et contrairement à ce qui est admis, cette arête tranchante est stable.

L'outil qui se forme ainsi *spontanément*, au contact de la pièce de même nature, a une forme assez nettement différente de celle qui est en général donnée aux outils ordinaires. Les angles automatiquement réalisés sont très différents de ceux que l'on adopte ordinairement pour les outils « normaux ».

En particulier, la pente d'affûtage est considérablement plus élevée (45° et parfois 60°) et l'angle de dépouille est toujours nul.

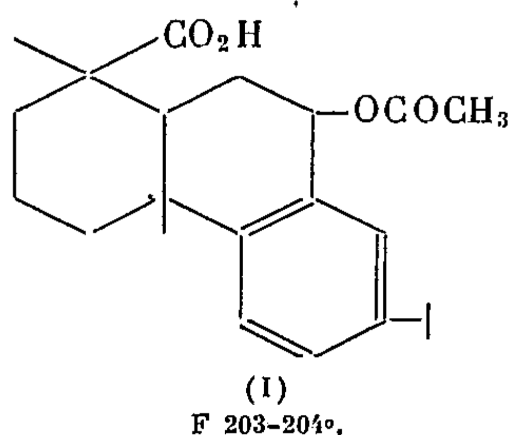
Il n'a pas été possible, jusqu'ici, d'analyser dans tous leurs détails, les conditions exactes de la formation de cette arête tranchante dont le rôle est essentiel dans cet effet de coupe d'un métal par lui-même. Ce que de nombreux essais permettent en tout cas d'affirmer, c'est que l'excellent pouvoir de coupe que possèdent ces arêtes rapportées n'est pas dû à une augmentation sensible de la dureté.

Ces recherches se poursuivent dans les Laboratoires de l'Institut supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique dans le but de découvrir le processus de la création de ces arêtes rapportées et de leur renouvellement automatique au cours du temps.

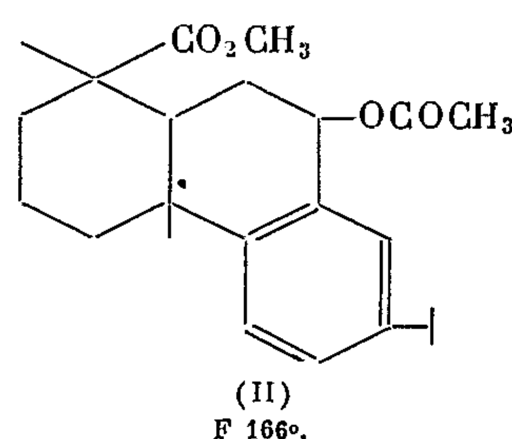
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation par l'acétate mercurique de l'acide abiétique et de ses esters.* Note de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et **Claude Thibault**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette étude avait déjà été amorcée par Rouin ([1]). Une Note toute récente de Lombard et Baltzinger sur le même sujet ([2]) nous incite à publier ici les résultats nouveaux acquis par nous.

L'oxydation de l'acide abiétique et de son ester méthylique par l'acétate mercurique, à raison d'une molécule d'acétate mercurique pour chacune des deux doubles liaisons de l'acide abiétique, nous a conduits, avec des rendements de 33 et 35 % respectivement aux acétates (I) et (II)



(I)
F 203-204°.



(II)
F 166°.

déjà décrits par Lombard et Baltzinger ([2]), l'acétate (II) ayant été obtenu par ces auteurs en estérifiant (I) à l'aide du diazométhane.

L'indice d'acide du premier et son indice de saponification indiquent un poids moléculaire de 357 (théorique 358).

Le spectre ultraviolet présente deux maxima $\lambda = 268\ m\mu$, $\varepsilon = 680$ et $\lambda = 276\ m\mu$, $\varepsilon = 630$ avec des intensités comparables à celles des bandes correspondantes de l'acide déhydroabiétique.

D'autre part nous avons également obtenu l'acétate (II) par oxydation au tétracétate de plomb du déhydroabiétate de méthyle (Rdt 45 %).

Ces résultats sont en accord avec les formules indiquées.

La saponification de ces deux acétates en solution alcoolique par une ébullition de 20 à 25 minutes avec un excès de potasse alcoolique normale nous a conduits :

a. Pour le premier acétate à un acide éthylénique $C_{20}H_{26}O_2$ (III).

Lombard et Baltzinger avaient, de leur côté, obtenu l'acide alcool par saponification vraisemblablement en milieu aqueux.

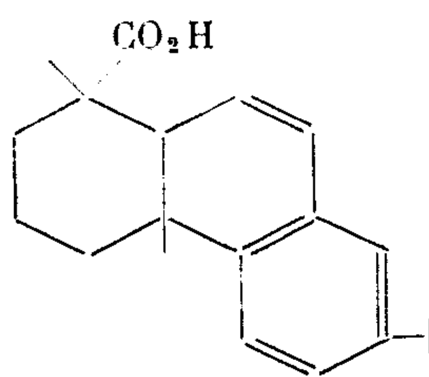
Le dosage des doubles liaisons par l'acide perbenzoïque indique la présence

---

([1]) *Bull. Inst. Pin*, 1930, p. 155.

([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1970.

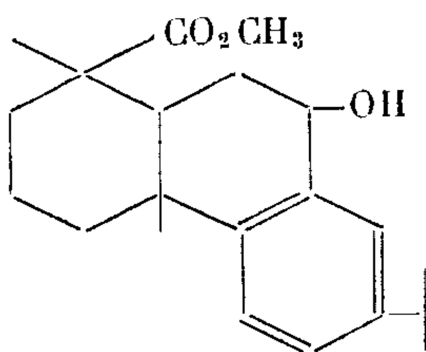
d'une double liaison dans l'acide III. Le spectre ultra violet, $\lambda = 249$ mμ, $\varepsilon = 6\,700$, $\lambda = 255$ mμ, $\varepsilon = 7\,700$, $\lambda = 260$ mμ, $\varepsilon = 6\,500$ montre que la double liaison est conjuguée par rapport au noyau aromatique. L'hydrogénation conduit à l'acide déhydroabiétique. La fixation de HBr donne un dérivé 9-bromé (F 121°). L'oxydation permanganique conduit à l'anhydride d'un triacide dont nous poursuivons l'étude. Ces divers résultats sont bien en accord avec la formule III.



(III)

F 169-170°, $(\alpha)_\nu = +3°,2$, $(\alpha)_i = -5°$ (chloroforme, $c = 1,5$).

b. Pour le second acétate (II), la saponification ménagée nous conduit à un mono ester (IV) $C_{21}H_{30}O_3$; F 104° ; $[\alpha]_\nu - 9°$.



(IV)

L'oxydation chromique, suivie d'une oximation et d'une saponification conduit à l'oxime de la cétone signalée par Miss Pratt ([3]) (déc. à 245°-250°).

Ajoutons que l'acétate II distillé sous vide conduit par cracking avec un rendement de 71 % (à partir de l'acide abiétique) à l'ester 9.10 éthylénique.

Cet ester non cristallisé $\acute{E}_{15\,mm} = 236\text{-}237°$, a été caractérisé :

1° Par passage au déhydroabiétate de méthyle par hydrogénation.

2° Par la formation d'un bromhydrate (F 116°).

3° Par l'obtention, par saponification complète, de l'acide éthylénique III (F 169°)

Ces faits démontrent bien l'identité de structure des acétates I et II.

Signalons aussi qu'en présence d'anhydride chromique à 90°, l'acide éthylénique II fixe l'acide acétique pour redonner l'acétate I.

Une étude détaillée sera publiée dans un autre périodique.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3805.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propriétés et constitution du paraminosalicylate d'isonicotylhydrazide.* Note de MM. **Raymond Charonnat** et **André Boime**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isonicotylhydrazide, qui peut se comporter comme un acide et plus souvent comme une base, donne des sels avec divers acides organiques; le composé formé avec l'acide paraminosalicylique est jaune; l'union s'effectue par l'intermédiaire de l'atome d'azote hétérocyclique.

L'isonicotylhydrazide et l'acide paraminosalicylique s'unissent molécule à molécule, en donnant une substance cristallisée (F_{inst} 174,5°), $C_{13}H_{14}O_4N_4$, qui frappe par sa couleur jaune, assez foncée pour les gros cristaux. La couleur de la combinaison nouvelle est d'autant plus surprenante que les constituants sont incolores, que la salification ne paraît pas devoir créer de groupement chromophore et que la moindre modification dans la formule des générateurs entraîne la disparition de la couleur et parfois même de la possibilité de combinaison.

Le paraminosalicylate d'isoniazide s'obtient facilement par dissolution de quantités équimoléculaires de l'hydrazide et de l'acide, en milieu hydroalcoolique chaud, suivie de refroidissement approprié ou d'évaporation. Il conserve son individualité au sein de l'eau où il est peu soluble; la solution aqueuse donne avec l'acide diazobenzènesulfonique une coloration sensiblement différente de celle fournie par l'acide paraminosalicylique. La substance jaune ne résulte donc pas d'une association, d'existence limitée à l'état cristallin, mais d'une addition chimique dont il convient de préciser la nature.

La substance est utilisable en thérapeutique; elle est bien tolérée, active *in vitro* et *in vivo* sur le bacille tuberculeux, propriétés qui feront l'objet d'une publication prochaine de l'un de nos collègues (M. Kourilsky).

L'acide paraminosalicylique fournit aussi des combinaisons équimoléculaires avec les isomères de l'isonicotylhydrazide; elles sont incolores (F_{inst} : celle du picolylhydrazide 93°, du nicotylhydrazide 156°).

L'isonicotylhydrazide se combine molécule à molécule à l'acide salicylique ou à l'acide paraminobenzoïque en donnant des combinaisons également incolores (F_{inst} respectivement : 146 et 129°).

Les acides suivants donnent des combinaisons cristallisées, incolores avec l'isoniazide : amino-2 benzoïque (104°), amino-3 benzoïque (127°), hydroxy-3 benzoïque, hydroxy-4 benzoïque, gentisique (183°), cholique, déhydrocholique, oxalique, sulfurique, phosphorique.

Par contre, nous n'avons pas réussi à isoler une combinaison avec les acides : acétylsalicylique, gallique, aminoacétique, thioglycolique, méthylarsinique.

En quel point de la molécule d'isonicotylhydrazide vient se fixer le groupement carboxyle : NH_2 hydrazinique ou azote pyridique ? Une combinaison entre le groupement aminé de l'acide paraminosalicylique et une forme acide de l'hydrazide $—C(OH)=N—NH_2$ n'est pas à envisager car l'acide salicylique donne transitoirement une substance jaune en solution, précipitant en cristaux incolores.

De son constituant hydrazinique, le paraminosalicylate d'isonicotylhydrazide a conservé la très grande facilité de se combiner à l'acétone en formant une hydrazone, cristaux blancs, F_{inst} 181°, sans rupture de la liaison entre l'acide et l'hydrazide; la même hydrazone peut être synthétisée en combinant au sein de l'alcool éthylique fort l'isonicotylhydrazone de l'acétone avec l'acide paraminosalicylique.

Si, au contraire, on bloque l'azote pyridique par fixation de l'iodure de méthyle, on forme un iodométhylate qui ne se combine plus à l'acide paraminosalicylique. Le chauffage au bain-marie à reflux du paraminosalicylate d'isonicotylhydrazide avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool entraîne la scission du premier corps et la formation de l'iodométhylate de l'isonicotylhydrazide, cristaux jaunes, F_{inst} 248°.

Tous ces faits ne sont explicables que par la liaison entre l'isonicotylhydrazide et la fonction carboxylée de l'acide paraminosalicylique établie sur l'azote pyridique. Le travail exposé dans une Note précédente [1] permet de confirmer cette conclusion. Nous avons signalé l'effet bathochrome de l'addition de l'acide chlorhydrique ou de l'iodure de méthyle sur l'azote pyridique dans certaines hydrazones dérivées de l'isonicotylhydrazide.

L'isonicotylhydrazone du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde, qui est jaune, se combine au sein de l'alcool avec l'acide paraminosalicylique en donnant une combinaison rouge orangé, cristallisée, F_{inst} 159°; l'acide n'a pu trouver place que sur l'azote hétérocyclique; le même produit est obtenu lorsqu'on fait réagir le paraminosalicylate d'isonicotylhydrazide sur le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde.

La couleur jaune du paraminosalicylate d'isonicotylhydrazide est donc due d'abord à la salification sur l'azote hétérocyclique; elle est liée, en outre, à la présence, en position stériquement favorable, du groupe $—CO—NH—NH_2$; en position 1 ou 2 celui-ci n'est plus en mesure de retentir sur la configuration électronique de l'azote pyridique salifié; sa transformation en groupe hydrazone $—CO—NH—N=C(CH_3)_2$, comme nous l'avons dit, fait également cesser l'action favorable sur la couleur.

---

(1) R. CHARONNAT et A. BOIME, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2251.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des peroxydes organiques par polarographie.* Note (*) de M. **Michel Bernard**, présentée par M. Eugène Darmois.

Quelques peroxydes organiques ont été étudiés polarographiquement par Dobrinskaya et Neumann ([1]), Stern et Pollyak ([2]), Lewis et Quackenbush ([3]), et Th. de Vries ([4]), Willits ([5]).

Le présent exposé résume très brièvement les résultats expérimentaux obtenus sur la réduction polarographique des peroxydes organiques ou composés peroxygénés, les conséquences qui s'en dégagent du point de vue structural et quelques-unes des applications immédiates de la méthode polarographique qui a été mise en pratique pour l'étude des peroxydes organiques.

Étude de la réduction polarographique. — La réduction des peroxydes a été effectuée en milieu anhydre constitué par une solution 0,3 M LiCl dans benzène-méthanol (1 : 1). Dans ces conditions, tous les peroxydes étudiés étaient solubles et généralement réductibles à des potentiels variant entre 0 et — 1 V (S. C. E.).

La réduction en milieu aqueux a été effectuée dans KCl $n/10$. Dans ce milieu, ces peroxydes étaient tous réductibles à des potentiels variant entre 0 et — 1,1 V (S. C. E.). Quelques résultats sont rapportés ci-dessous :

Corps.	E 1/2 anhydre.	E 1/2 aqueux.
Persulfate d'ammonium	—0,0	+0,0
Acide peracétique	—0,0	+0,0
Peroxyde de benzoyle	—0,0	insoluble
» de dicyclopentadiène	—0,835	—0,0
» de pinène	—0,845	—0,0
» de dioxane	—0,875	—0,0
» de cyclohexanone	—0,92	—0,0
» d'hydrobutyle	—1,10	—0,32
» d'hydrogène	—1,06	—0,99

Étude structurale. — L'étude polarographique de ces peroxydes en milieu aqueux permet de différencier les peroxydes vrais (persulfates, peracides, etc.) doués de grande réductibilité, des hydroperoxydes polarographiquement plus stable. L'examen des potentiels de réduction (E 1/2) permettrait de classer les

(*) Séance du 8 juin 1953.

([1]) *Acta physicochim. U. R. S. S.*, 10 (2), 1939, p. 297-306.

([2]) *Ibid.*, 11, 1939, p. 797.

([3]) *J. Amer. Oil Chem.*, 26, 1949, p. 53-57.

([4]) *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 762-765.

([5]) *Ibid.*, 24, 1952, p. 785.

peroxydes d'éthyléniques (peroxydes de pinène, de dicyclopentadiène, chaulmoogrique, oléique, etc.) parmi les premiers et l'eau oxygénée et les peroxydes symétriques (peroxydes de diéthyle, de *di-t*-butyle) parmi les seconds.

On peut d'ailleurs mettre en évidence, dans des conditions de pH bien déterminées, deux stades de réduction très voisins pour la première classe de peroxydes (*fig.* 1), alors que pour la seconde, on n'a pu obtenir qu'un seul stade dans des conditions très variées de milieu et de pH.

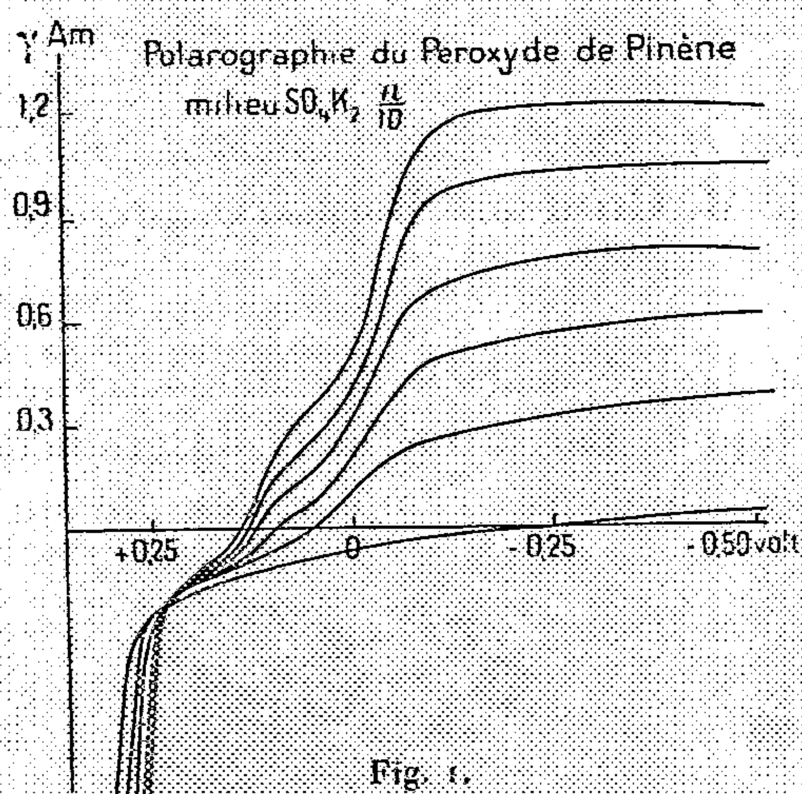


Fig. 1.

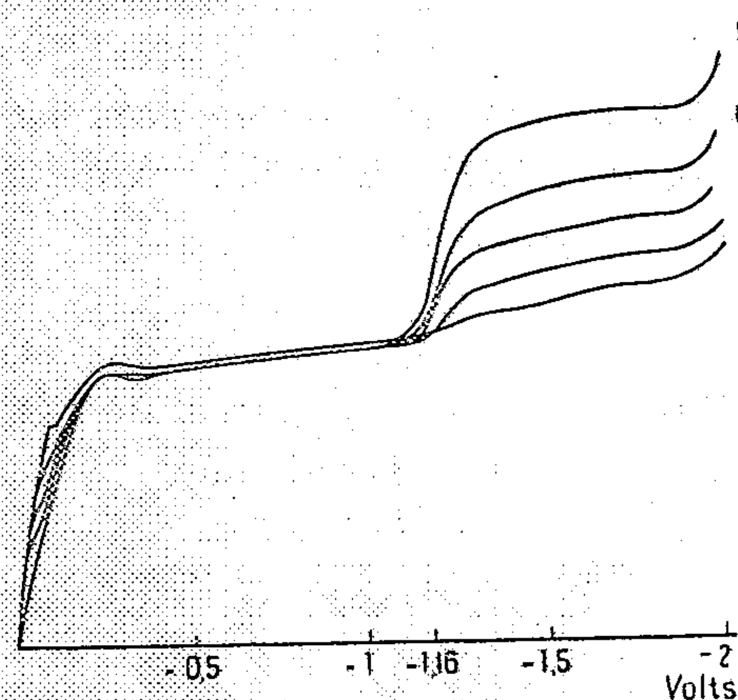
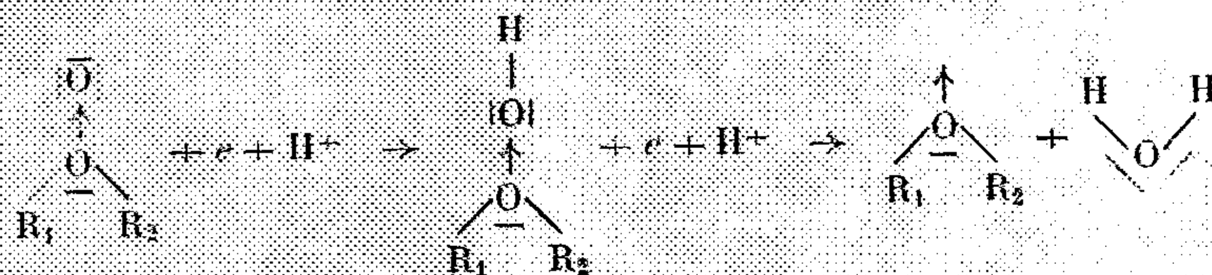


Fig. 2.

Comme dans le cas des persulfates et peracides minéraux ([6]), on pourrait admettre l'existence d'une liaison semi-polaire entre les atomes d'oxygène de tels peroxydes, qui se réduiraient selon le schéma



Cette liaison est plus aisée à rompre que la liaison de covalence existant entre les atomes d'oxygène d'un hydroperoxyde $R-\overline{O}-\overline{O}-H$.

Ces résultats, confirment la structure déjà proposée par Paquot ([7]), Baranger et Maréchal ([8]) pour les peroxydes éthyléniques.

Applications. — La méthode polarographique a été appliquée avec succès à différents travaux sur les peroxydes organiques, parmi lesquels on peut citer :

— la recherche de plusieurs peroxydes présents simultanément en milieu

([6]) Pascal, *Chimie générale*, 1949, p. 186.

([7]) *Oléagineux*, 1947, p. 15.

([8]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 661.

aqueux, par exemple : peroxyde de pinène, peroxyde d'hydrobutyle et eau oxygénée;

— le dosage de l'eau oxygénée dans les produits peroxydés, en particulier des solutions aqueuses de peroxydes éthyléniques (*fig.* 2);

— l'étude de la peroxydation des éthyléniques. Il a été possible, dans certains cas, de repérer le début de leur autoxydation, par exemple, lorsque l'éthylénique était réductible à l'électrode à goutte (exemple : citral).

Ces applications feront l'objet de développements ultérieurs.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la préparation et l'anisotropie chimique des monocristaux sphériques d'étain.* Note (*) de M. **Giampaolo Bolognesi**, présentée par M. Albert Portevin.

Dans ce travail, nous avons étudié la préparation des monocristaux d'étain sphériques, à partir de l'état liquide par la méthode du gradient de température. Gwathmey (1) a déjà préconisé l'emploi des cristaux

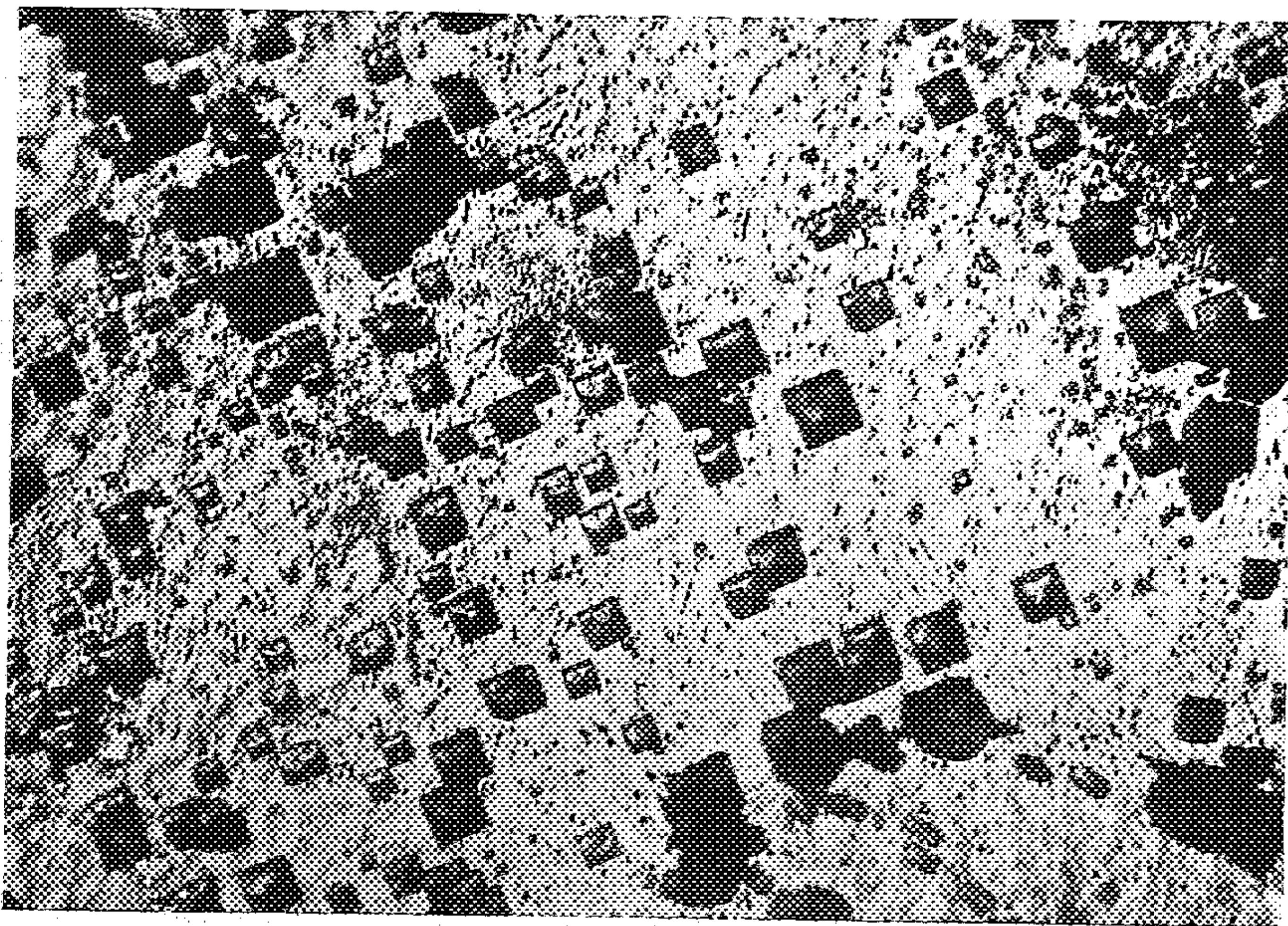


Fig. 1. — Orientation 001; attaque électrolytique par NO_3K. (× 250.)

sphériques pour déterminer à l'aide d'une seule expérience, l'anisotropie d'un cristal vis-à-vis d'une certaine propriété. Dans le même but, nous avons préparé des monocristaux sphériques d'étain.

(*) Séance du 8 juin 1953.

(1) Gwathmey et Leidheiser, *Trans. Electrochem. Soc.*, 91, 1947, p. 95.

Tout d'abord, il a été possible, grâce à ceux-ci, de vérifier d'une manière commode, les projections stéréographiques standards que nous avions calculées (projections sur les plans 001 et 100). A partir d'un monocristal sphérique, nos calculs se sont trouvés en bon accord avec nos déterminations, avec une précision supérieure à 2°, pour la plupart des plans. Le détail de ces mesures sera publié dans un autre Mémoire.

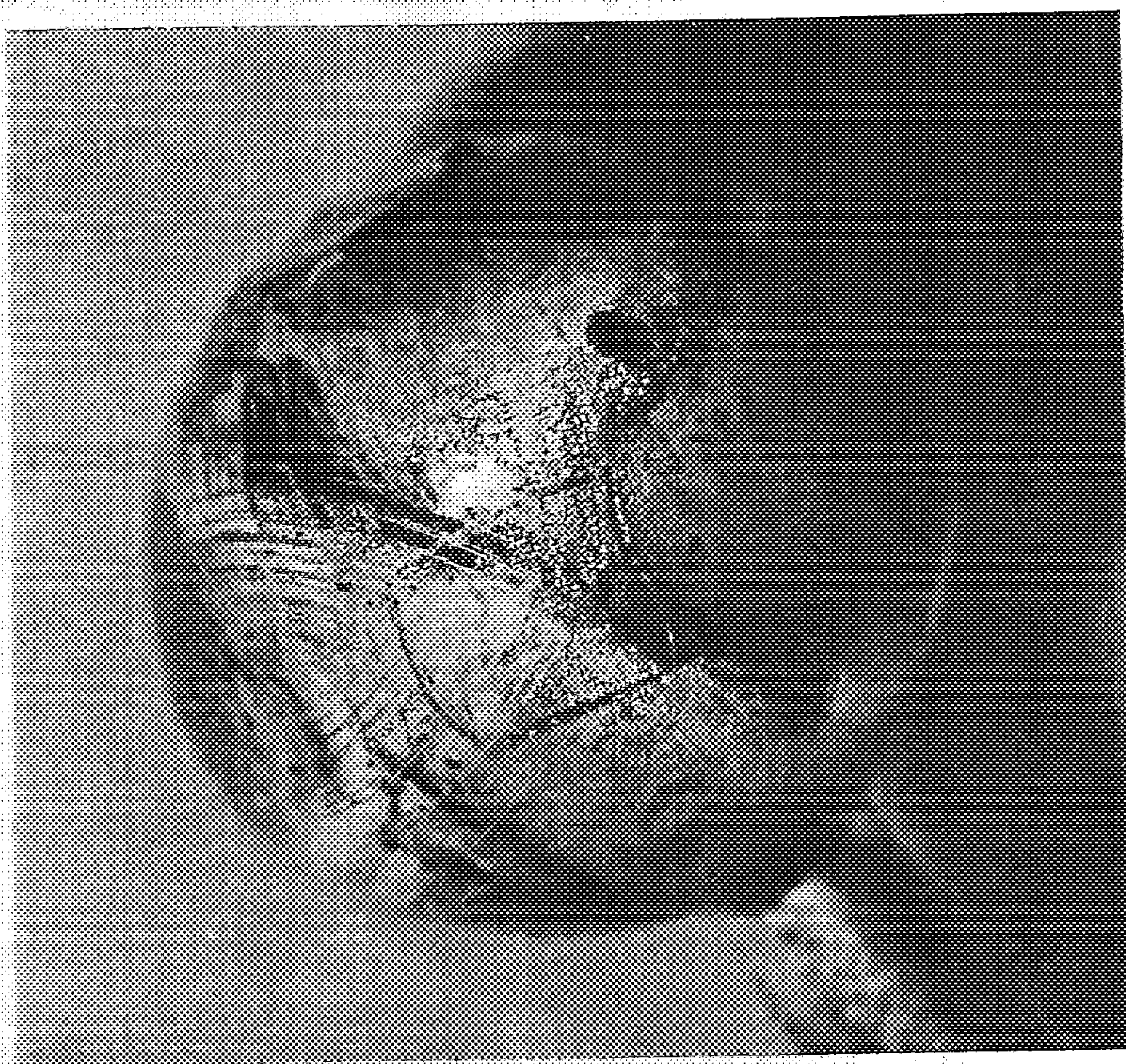


Fig. 2. — Monocristal sphérique; attaque aux trois acides. Le croisement de deux grands cercles correspond à un plan 001. (× 4.)

Ce travail cristallographique préalable nous a permis de déterminer avec certitude l'orientation des monocristaux que nous avions préparés sous forme de plaquettes : généralement celles-ci possèdent des orientations comprises entre 110 et 100. Nous avons constaté qu'il est très difficile d'obtenir des plaquettes correspondant à une face 001.

Nous avons alors étudié l'anisotropie des cristaux sphériques vis-à-vis de l'attaque de certains réactifs métallographiques et en particulier nous avons étudié ainsi les réactifs qui mettent en évidence les figures de corrosion.

Certains réactifs sont plus ou moins spécifiques pour une certaine orientation. C'est par exemple l'attaque électrolytique par KNO_3 (*fig.* 1) qui met bien en évidence l'orientation 001. Au contraire, le réactif aux trois acides ([2]) donne des figures d'attaque pour une orientation quelconque; il est donc particulièrement à recommander pour l'attaque généralisée du cristal sphérique (*fig.* 2). Enfin, la méthode de polissage à l'acide perchlorique donne des résultats qui sont extrêmement variables avec la densité de courant; c'est un point que nous nous proposons de préciser.

GÉOLOGIE. — *Sur quelques roches éruptives du terrain houiller de la zone briançonnaise.* Note de M. JEAN FABRE, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les intrusions de roche éruptive dans le Carbonifère de la zone briançonnaise sont bien connues dans le Westphalien de la région de Briançon, où elles ont été décrites en particulier par P. Termier et récemment par R. Feys ([1]). Ce sont des microdiorites, microsyénites, microgranites et localement des diorites.

A. *Dans le Westphalien*, au Nord du Briançonnais proprement dit, en Maurienne, quelques rares filons étaient indiqués par la carte géologique au Sud de l'Arc. Le levé au 1/20 000ᵉ de cette région m'a montré que ces intrusions sont nombreuses en Maurienne, en particulier au Sud de l'Arc où elles sont de deux types :

1° Les microdiorites franches, de type « briançonnais », abondantes au centre et à l'Ouest du bassin (crête séparant la vallée de Valmeinier de la vallée de Bissorte, Crey du Quart), souvent intactes et bien reconnaissables;

2° Les microdiorites de type « Bissorte », se présentant sous l'aspect de roches vert pâle à amandes blanches. Dans ces roches, souvent laminées, des plages de calcite, des éventails de prehnite, de petits cristaux d'épidote se sont développés aux dépens des plagioclases (déterminations contrôlées par M. le Professeur E. Raguin et M. Guitard). Ces roches se rencontrent dans la partie orientale du « bassin », en particulier dans la vallée de Bissorte (appui du barrage) et dans la galerie d'amenée d'eau de Fontaine Froide à Bissorte, entre la prise de Bonnenuit et le lac.

Les minéraux d'origine secondaire que l'on y trouve doivent être considérés comme des produits de la rétromorphose alpine plutôt que d'un métamorphisme régional. Leur présence, dans ces roches, coïncide avec le développement de la schistosité.

([2]) P. LACOMBE et L. BEAUJARD, *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 66.

([1]) *Bull. Soc. Géol. Fr.* (5), 19, 1949, p. 435-438; (6), 2, 1952, p. 197-207 et *C. R. IIIᵉ Congrès Carbonifère*, Heerlen, 1951.

Au Nord de l'Arc des intrusions semblables viennent d'être découvertes par F. Ellenberger, Ch. Greber et moi-même, (Sud-Est de la Pointe Rénod, La Pra, Aiguille de Thorens. Cette dernière roche est écrasée et silicifiée. Il s'agit peut-être d'un tuf.)

En Tarentaise, j'en ai trouvé dans la vallée de l'Ormente : bien que la roche soit complètement écrasée, il est presque certain qu'il s'agit là encore d'un filon de la même famille que ceux du Briançonnais. Toutes ces intrusions se trouvent dans le houiller gris d'âge Westphalien.

B. *Dans les couches supérieures du Carbonifère*, à l'Est du bassin, d'importantes intrusions laccolitiques ont été étudiées par F. Ellenberger (« Stéphano-Permien ») et à l'Ouest, dans le Stéphano-Autunien à calcaires de la série de Roche-Château, M. Lemoine signale des tufs rhyolitiques (2). Or j'ai trouvé, dans l'anticlinal Permo-Carbonifère de la Valloirette (3) (à l'Ouest de la chaîne des Sétaz) un banc de 30 à 50 m de rhyolite et de tuf rhyolitique au milieu de couches bariolées (schistes verts et violets, calcaires blonds et violets, schistes, grès et conglomérats schisteux gris) du Stéphano-Autunien. Bien que la série soit laminée, je ne crois pas que les couches grises appartiennent au Houiller franc, mais à cette zone de passage du Houiller au Permien où les faciès gris alternent avec les faciès colorés (4). C'est là un produit d'épanchement, jusqu'alors inconnu, qui correspond probablement aux roches d'intrusion du Briançonnais. Il est peu probable que l'on ait là l'origine des galets de liparite du Verrucano briançonnais. Ces galets en effet sont pétrographiquement différents et sont surtout abondants au Sud dans le Briançonnais s. str. Cette rhyolite se trouve dans la série à calcaires qui a une extension plus grande qu'on ne le supposait.

Nous voyons ainsi qu'à la fin du Carbonifère et au Permien inférieur, dans le bassin briançonnais, se sont produites d'abondantes venues éruptives, de type « calcique » (5) : microdiorite, microgranites, se terminant par des venues franchement acides (rhyolites, galets de liparite du Verrucano, andésite de Guillestre) sous forme de coulées. Toutes ces venues éruptives sont certainement en relation avec des mouvements orogéniques, peut-être peu intenses, mais indubitables, phases tardives du cycle hercynien et dont nous voyons les traces dans la discordance du Verrucano sur le Houiller (6) et dans les conglomérats de « Piedmont » abondants sur le bord Est du bassin (7).

---

(2) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2468.

(3) Est-Nord-Est de Plan Lacha : $x = 924$ à $923,8$; $y = 318,2$ à $318,5$; $z = 2500$ à 2550.

(4) *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, **3**, 1952, p. 34-35.

(5) F. Turner et J. Verhoogen, *Igneous and metamorphic petrology*, 1951, chap. **4** et **10**.

(6) R. Feys et Ch. Greber, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (5), **20**, 1950, p. 231-237.

(7) J. Fabre, *C. R. IIIe Congrès Carbonifère*, Heerlen, 1951; R. Feys, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), **2**, 1952, p. 197-206.

A la base du terrain houiller, dans le massif du Ruitor ([8]), j'ai trouvé des prasinites interstratifiées, origine probable des galets d'épidotite abondants dans les conglomérats qui les surmontent. Ces prasinites font-elles partie de ce cycle d'orogenèse et d'éruptions qui semble avoir duré pendant tout le Carbonifère et le Permien inférieur ? Il est encore trop tôt pour le dire. De toutes façons il semble bien que le *Permo-Carbonifère qui affleure actuellement dans la zone briançonnaise se soit déposé en bordure Ouest de cette zone de plissements « hercyniens », qui en alimentaient les dépôts.*

GÉOLOGIE. — *Le Jurassique dans le Nord de Madagascar.* Note (*) de M. **Maurice Collignon**, transmise par M. Henri Besairie.

La présence du Jurassique supérieur dans le Nord de Madagascar soupçonnée par P. Lemoine dès 1906, reconnue par H. Besairie en 1936, a été précisée en 1951 par J. de Saint-Ours au cours de l'établissement de la carte provisoire de reconnaissance au 1/200 000 (Feuille de Diégo-Suarez).

Au Sud de la Vallée du Rodo (entre le massif crétacé de l'Analatamby et le massif calcaire à lapiaz de l'Analamera) à l'Est d'Andranomantsy, « une série marneuse assez puissante, préservée de l'érosion par un effondrement entre deux petites failles, et contenant à divers niveaux de riches faunes d'Ammonites » correspond à la partie la plus élevée du Jurassique moyen et à la base du Jurassique supérieur. L'étude provisoire de ces faunes m'a permis de faire les déterminations suivantes :

A. Céphalopodes :

— Belemnitidæ : *Belemnopsis grantana* Opp. (Nb. exempl.).

— Nautiloidea : *Paracenoceras kumagunence* Waag. (3 ex.).

— Ammonoidea :

1° Phylloceratidæ : *Phylloceras Kudernatschi* v. Hauer (3 ex.), *P. semiplicatum* Spath (1 ex.), *Holcophylloceras mediterraneum* Neum (8 ex.), *Calliphylloceras disputabile* Zitt (10 ex.), *Ptychophylloceras flabellatum* Neum (1 ex.), *Ptychophylloceras* nov. sp. (15 ex.), *Partschiceras subobtusum* Kud. (2 ex.).

2° Lytoceratidæ : *Lytoceras* sp. (1 ex.); *Thysanolytoceras adeloides* Kud. (3 ex.).

3° Clydoniceratidæ : *Clydoniceras* sp. (1 ex.), *Micromphalites* (*Clydomphalites* sp. (1 ex.).

4° Oppeliidæ : *Oppelia* (*Oxycerites*) *aspidoites* Opp. (1 ex.).

5° Tulitidæ : *Kheraiceras cosmopolita* Par. et Bon. (1 ex.).

6° Macrocephalitidæ : *Macrocephalites formosus* Sow. (7 ex.), M. *triangularis* Spath (17 ex.), M. *sakondriensis* Basse (1 ex.), *Indocephalites* aff. *sphæroidalis* Spath (3 ex.), I. *kheræensis* Spath (3 ex.), I. *transitorius* Spath (5 ex.), *Pleurocephalites mævaranensis* BSR. (1 ex.), P. *Besairiei* Spath (5 ex.), P. *habyensis* Spath (6 ex.), P. *costumbilicatis*

([8]) Sud-Est du Rif, Santa Margherita.

(*) Séance du 27 avril 1953.

Basse (6 ex.), *Kamptokephalites* aff. *lamellosus* Sow. (2 ex.), *Dolikephalites flexuosus*, Spath (1 ex.), D. nov. sp. (3 ex.).

7° Spiroceratidæ : *Strenoceras Epistrenoceras histricoides* Rollier (10 ex.).

8° Reineckeidæ : *Reineckeia* sp? (gros fragments de chambres d'habitation rappelant *R. paucicosta* Tornq. (3 ex.).

9° Proplanulitidæ : *Sivajiceras* sp. aff. *kleidos Spath* (5 ex.), S. sp. aff. *paramorphum* Waag. (1 ex.), S. nov. sp. (plusieurs espèces nouvelles : 15 ex.). *Hubertoceras madagascariense* Spath (1 ex.). *Kinkeliniceras* sp? (1 ex.).

10° Perisphinctidæ *Gracilisphinctes* sp. nov. (deux espèces nouvelles très abondantes, de toutes tailles : nombreux exemplaires). *Siemiradzkia* aff. *bajociformis* Arkell (1 ex.). *Indosphinctes natwaris* Spath (2 ex.). *Choffatia* sp. aff *subbakeriæ* d'Orb. (1 ex.). *Grossouvreia* cf. *bucharica* Nik. (1 ex.), *G. subtilis* Neum. (1 ex.), G. aff. calloviensis Loczy (2 ex.), *G. Kontkiewiczi* Siem. (1 ex.). *Subgrossouvria gudjinsirensis* Waag. (1 ex.), S. nov. sp. (deux esp. nouv.)

B. Lamellibranches : *Nucula* (*Palæonucula*) *Blanfordi* Cox. (37 ex.), *Nuculoma* Blakei Cox (19 ex.). *Grammatodon* (*Indogrammatodon*) *virgatus* Sow. (1 ex.), Gr. nov. sp. *Modiolus* (*Inoperna*) *plicatus* Sow. (2 ex.). *Eligmus polytypus* Eud.-Desl. var. *elongata* Eud.-Desl. (1 ex.). *Chlamys* cf. *ambiguus* Munst. (1 ex.). *Plicatula peregrina* d'Orb. (6 ex.). *Lopha gregarea* Sow. (1 ex.). *Liostrea* (*Catinula*) *Stoliczkai* Cox. (1 ex.) *Pholadomya crassa* Ag. (2 ex.). *Ceromya concentrica* Sow. (2 ex.). *Cardium* (*Unicardium* nov. sp. (9 ex.).

A cette faune s'ajoutent de très rares *Gastropodes* mal conservés (*Trochidæ*) et de nombreux *Brachiopodes* parmi lesquels *Rhynchonella* (*Somalirhynchia*) *africana* Weir.

Stratigraphiquement, cette faune représente le Bathonien moyen et supérieur et peut-être même le Bathonien inférieur en raison de l'existence de *Strenoceras* (bancs marneux à fossiles pyriteux de très petite taille et à *Belemnopsis*). Le Bathonien supérieur à *Clydoniceras* et *Micromphalites* (rares), *Gracilisphinctes* (très nombreux et de toutes tailles) y est probablement complet avec une foule de *Macrocephalitidæ* et *Lamellibranches* de Cutch (bancs marno-calcaires à très grosses *Ammonites*. Le Callovien inférieur y est bien daté par les *Perisphinctidæ* nombreux, parmi lesquels prédomine *Sivajiceras*. Enfin, la présence de *Reineckeia*, *Kheraiceras*, *Hubertoceras* (couches rouges à grosses *Ammonites*) indique au moins la partie inférieure du Callovien moyen.

Le genre *Strenoceras* réputé exclusivement limité à la *Mésogée* européenne, est signalé à Madagascar, et plus généralement dans l'hémisphère austral, pour la première fois.

PALÉONTOLOGIE. — *Nouvelles observations sur le gisement de l'Aïn-Hanech près de Saint-Arnaud (Constantine)*. Note de M. **Camille Arambourg**, présentée par M. Charles Jacob.

En 1949, j'ai fait part à l'Académie de la découverte en Algérie ([1]), dans un gisement daté par sa faune mammalogique de l'époque villa-

([1]) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 66.

franchienne, de sphéroïdes calcaires polyédriques paraissant échapper à toute possibilité de façonnement par des actions naturelles et évoquant l'idée d'objets intentionnellement taillés.

Au cours de nouvelles recherches, je me suis assuré que les roches du Crétacé supérieur, qui ont fourni la matière première de ces sphéroïdes et dont les affleurements forment les anciennes rives du bassin lacustre où s'est formé le gisement, donnent par désagrégation sous l'action des agents naturels des fragments anguleux, parfois à tendances parallélépipédiques, mais jamais aucune forme pouvant évoquer celle des sphéroïdes. En outre, les dites roches ne renferment point de nodules ayant pu servir de noyau à ces mêmes objets, et d'ailleurs ceux-ci, sectionnés, ne montrent jamais de structures zonées comme celles qui correspondraient à un nodule. Enfin la grande majorité des sphéroïdes dont le total atteint maintenant, à la suite des fouilles effectuées au cours de ce printemps, plusieurs centaines pour un déblai de près d'un millier de mètres cubes montrent qu'à l'origine, il s'agit de galets parfaitement roulés, par transport aqueux vraisemblablement, et ultérieurement façonnés par l'enlèvement partiel d'éclats laissant presque toujours un « talon » réservé où le cortex du galet primitif demeure intact. De tels objets reproduisent à s'y méprendre ceux que l'on trouve associés dans les très vieux niveaux du Quaternaire de l'Afrique tropicale à des bifaces primitifs, ou encore les divers types de la « Pebble Culture » de ces mêmes régions.

Aussi l'opinion unanime et universelle des Préhistoriens et des Techniciens de la taille lithique qui ont examiné les sphéroïdes s'accorde-t-elle à les considérer comme l'œuvre indiscutable d'un être humanoïde.

Mais la dernière campagne de fouilles a démontré que, dans leur gisement, ces sphéroïdes n'étaient accompagnés d'aucun autre objet taillé et notamment qu'aucun biface primitif ne coexistait avec eux.

Stratigraphiquement et typologiquement, le site de l'Aïn Hanech est donc le plus ancien gisement de l'Hémisphère Nord, et peut-être du monde, ayant fourni des indices d'une humanité primitive. S'ajoutant aux découvertes de l'Afrique orientale et à celles de l'Afrique australe, il apporte un argument de plus en faveur de l'hypothèse de l'origine africaine de la lignée humaine, de même que le groupe des Primates auquel elle appartient s'est aussi développé dans son ensemble sur le continent africain.

SÉISMOLOGIE. — *Sur l'agitation microséismique à Port-Martin* (Terre Adélie). Note de M. **Bertrand Imbert**, transmise par M. Charles Maurain.

Sans exclure l'existence de microséismes provoqués par la houle à la côte, les observations montrent qu'en Terre Adélie la majeure partie des microséismes est due à la houle au large, dont le maximum a généralement lieu sur l'arrière des dépressions.

A l'occasion des expéditions en Terre Adélie, une station séismologique a fonctionné à Port-Martin ($\varphi = 66°49'$ S, G $= 141°24'$ E) pendant les mois de juillet, août et septembre 1950 et du 1er mars 1951 au 22 janvier 1952. Les enregistrements du séismographe vertical faux Wenner (T $= 7{,}6\ s$) ont permis de se faire une idée sur la variation annuelle de l'amplitude et de la période de l'agitation microséismique. Pour l'amplitude, on a relevé d'heure en heure l'amplitude maximum en 1/10e de millimètre; pour la période, on a mesuré une fois par jour un train de 10 périodes dans la région d'amplitude maximum. Les mesures d'amplitude ont été réduites au mouvement vrai du sol, supposé sinusoïdal. Le sous-sol de la station étant du gneiss, les mesures représentent, sans autre transformation, les amplitudes « standard » de A. W. Lee ([1]). Les résultats des moyennes mensuelles sont portés sur le tableau I.

TABLEAU I.

	Janv.	Fév.	Mars.	Avril.	Mai.	Juin.	Juil.	Août.	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.	Moyenne annuelle.
						Année 1951.							
$a(\mu)$..	–	–	6,3	3,1	3,6	4,2	4,3	4,1	7,2	2,1	2,5	2,3	3,9
T (s)..	–	–	5,3	5,6	6,2	6,8	6,6	6,5	6,7	6,3	5,7	5,3	6,0
						Année 1952.							
$a(\mu)$..	3,4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
T (s)..	5,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	

En ce qui concerne la variation annuelle des amplitudes, on peut remarquer qu'elle est très faible par rapport à celle des stations de l'hémisphère nord : la variation relative (rapport de l'amplitude totale de la variation annuelle au niveau moyen de l'agitation) est de 0,43 au lieu de 1,5 environ dans les stations tempérées de l'hémisphère nord ([2]). Par contre, la variation annuelle des périodes est du même ordre (Port-Martin $\Delta t = 0{,}8\ s$); mais, comme l'a fait remarquer P. Bernard, dans les deux cas les maxima sont inversés par rapport à ceux de l'hémisphère nord.

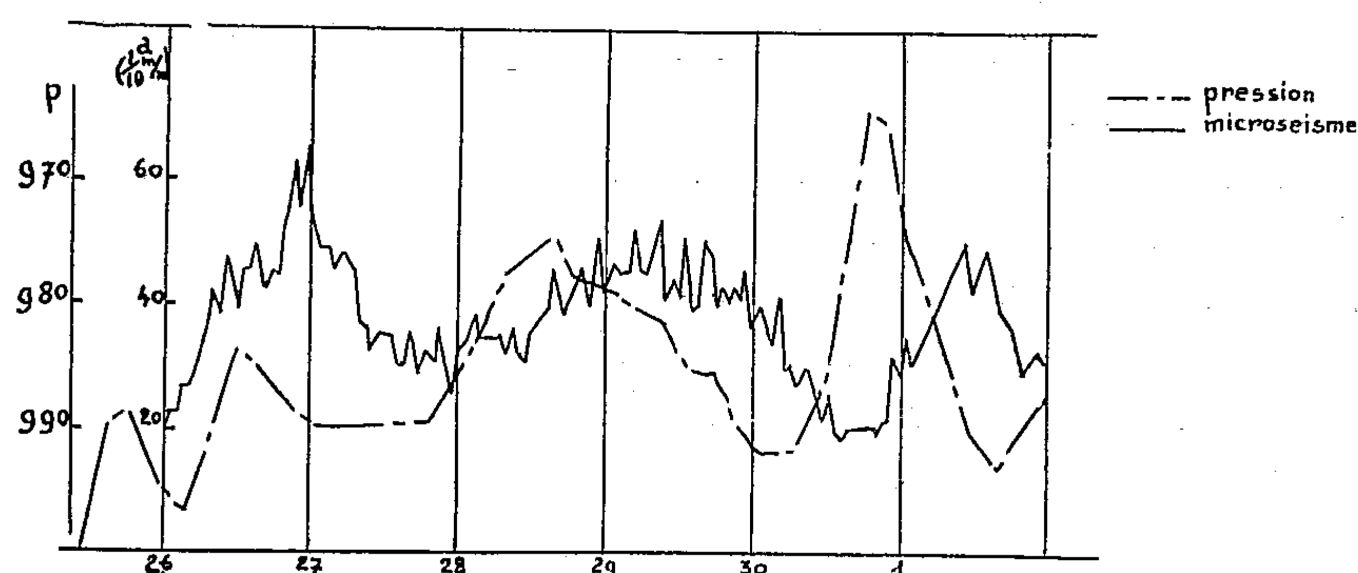
La côte du continent antarctique est protégée pendant la plus grande partie de l'année par une ceinture de glace de mer qui amortit pratiquement toutes les houles. La présence de la glace a été vérifiée pendant l'hiver 1951 par les traversées du Discovery II ([3]), et le long de la Terre Adélie par des raids hivernaux sur la glace de mer. L'intérêt particulier qu'offre cette situation est d'exclure, pendant les mois d'hiver, la génération des micro-

(1) *Geophys. Mem.*, **62**, 1934, p. 1-33.

(2) P. Bernard, *Ann. Inst. Phys. du Globe*, Paris, **19**, 1941, p. 1-77.

(3) H. F. P. Herdmann, *The Marine Obs.*, **22**, n° **157**, 1952, p. 152-155.

séismes par déferlement ou interférence de la houle à la côte. On est donc obligé d'admettre que, dans ce cas, le principe de génération des microséismes au large est opérant. La similitude des courbes de pression et d'agitation (*fig.* 1) a d'ailleurs permis de mieux localiser le phénomène. En effet,



Courbes de microséisme et de pression du 26 juin au 1er juillet 1951.

cette similitude s'accompagne d'un retard moyen d'environ 8 heures du maximum d'agitation sur le passage des thalwegs, retard que l'on trouve également sur les enregistrements des îles Heard ($\varphi = 53°01'$S, G = $73°23'$E) et Macquarie ($\varphi = 54°30'$S, G = $158°57'$E) que nous avons étudiés (tableau II).

TABLEAU II.

Station.	—15 h à — 6.	—5 à +5 h.	+ 6 à +15 h.	+16 à +25 h.	+26 à +35 h.	Retard moyen (en heures).	Total des cas.
Port-Martin	5	10	17	4	3	+ 8	39
Ile Macquarie.....	–	11	20	5	–	+ 8	36
Ile Heard.........	–	6	16	7	–	+10	29

Dans cette partie de l'Océan austral, les profondeurs sont peu variables, de l'ordre de 4 000 m; on ne peut leur attribuer de rôle dans le retard trouvé. Il semble également difficile d'invoquer une obliquité des fronts sur les méridiens, les stations se trouvant de part et d'autre de la trajectoire principale des dépressions qui se situe environ sur le 60e parallèle. Ce retard indiquerait donc que la zone principale d'excitation ne se situe pas au centre de la dépression mais en moyenne sur son arrière, après le passage du front froid. Les marins savent par expérience que les houles les plus creuses se trouvent dans la zone arrière gauche des dépressions (hémisphère sud) où les vents sont les plus violents et soufflent longtemps dans le même sens; dans notre cas ceci est confirmé par les observations météorologiques des baleiniers japonais au large de la Terre Adélie (1).

(1) S. KAWAMURA et al., *The oceanographical Mag.*, 2, 4, 1950, p. 149-180.

D'autre part l'explication théorique de ce retard a déjà été donnée en ce qui concerne la houle : en effet C. T. Suthons à montré ([5]) que lorsque la zone de fetch est mobile et se déplace à une vitesse supérieure à 0,65 Co (Co, vitesse de phase des lames engendrées), cas fréquent d'une dépression, le maximum de houle était laissé sur l'arrière du front du fetch. Enfin pour avoir une vérification expérimentale quantitative, nous avons utilisé les journaux de bord du navire météorologique qui occupe la station J ($\varphi = 52^{\circ}30'$N, $G = 20^{\circ}00'$W), au large de l'Irlande ([6]). Sur 32 dépressions étudiées pendant l'année 1951, le retard moyen du maximum de houle sur le passage du minimum barométrique est de 6,5 h, donc du même ordre de grandeur que le retard du maximum de l'agitation.

HYDROLOGIE. — *Adaptation à la mesure du débit des oueds nord-africains de la méthode colorimétrique au bichromate de sodium.* Note de M. **Antoine A. Guntz**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'auteur propose d'ajouter du permanganate à l'échantillon dès le prélèvement pour prévenir la réduction du chromate.

M. Dodero ([1]) a souligné l'utilité de la substitution du bichromate de sodium au chlorure de sodium pour la mesure, par voie chimique, du débit des cours d'eau.

Le dosage colorimétrique du chromate par la diphénylcarbazide est d'une sensibilité exceptionnelle; il permet l'évaluation suffisamment précise d'une teneur inférieure au gramme par mètre cube.

Les apports des nappes phréatiques habituellement salées en Algérie, rendent inapplicable la méthode au chlorure. Le Service des Études et Recherches de l'Électricité et Gaz d'Algérie s'est donc intéressé à la méthode Dodero et nous a demandé d'assurer la mise au point de leurs dosages colorimétriques.

Il apparut rapidement que la méthode Dodero appliquée sans retouches ne donnait pas de résultats convenables. La teneur en chromate d'échantillons prélevés par les soins de l'E.G.A. diminuait avec le temps.

Bichromate de sodium ajouté	1 mg/l.	2 mg/l.	10 mg/l.	10 mg/l.
Trouvé à la réception	0,83	1,77	9,72	9,83
Trouvé dix jours après	0,65	1,65	9,27	9,00

Au pH normal des eaux, le chromate n'est pas aisément réduit par

([5]) *Hydr. of.*, Memo, 135/45, London, 1945.

([6]) Voyages of weather ships, Air Ministry, London, 1951 (microfilm).

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1462.

les matières organiques, mais des microorganismes divers sont parfaitement susceptibles de le réduire en milieu neutre ou alcalin.

Les eaux d'oueds sont en général troubles, souvent boueuses ou vaseuses. Elles n'ont évidemment pas la pureté des eaux alpestres.

Pour rendre applicable à ces eaux d'oueds la méthode au chromate, j'ai pensé à stopper le processus de réduction biologique immédiatement après le prélèvement.

Le permanganate semblait tout indiqué. Il stérilise le milieu, il oxyde les matières réductrices susceptibles de réduire le chromate, il peut ramener à l'état de chromate le chrome éventuellement déjà réduit. Sa coloration intense permet le contrôle sur place des opérations.

Dans le cas d'eaux particulièrement vaseuses, la réduction du permanganate se continue pendant le transport des échantillons au laboratoire où ceux-ci arrivent décolorés, prêts à la mesure.

L'expérience nous a montré que dans ces échantillons décolorés la réduction du chromate était stoppée, confirmation du processus biologique de réduction.

Si l'échantillon est encore coloré, il est facile d'en éliminer le permanganate excédentaire par traitement à l'azoture de sodium : quelques milligrammes, en milieu acide, à l'ébullition, pendant 2 mn ou au bain-marie 30 mn. Le permanganate est réduit sans que le chromate soit touché et sans que soit gênée la réaction à la diphénylcarbazide (²).

Ainsi le traitement au permanganate n'entraîne que peu de modifications. Nécessaire pour les eaux d'oueds, il peut être utile dans tous les cas.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Variation annuelle de l'épaisseur réduite et de la température moyenne de l'ozone atmosphérique en Afghanistan.* Note de M. **Abdul Khalek**, présentée par M. Pierre Lejay.

La variation annuelle de l'épaisseur réduite présente un double maximum qui met en évidence les invasions d'air d'origine tropicale. La température moyenne relativement élevée, en accord avec les résultats donnés par la propagation anormale du son, indique une répartition verticale particulière à cette région.

Nous avons photographié le spectre de la lumière solaire diffusée au zénith pendant 140 jours, échelonnés de décembre 1950 à décembre 1951 à Kaboul (latitude 34° Nord, altitude 1800 m) avec un spectrographe à optique de quartz; la mesure de l'épaisseur réduite et de la température moyenne de l'ozone a été faite en utilisant les longueurs d'ondes comprises entre 3135 et 3248 Å.

(²) E. B. Saltzman, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1016-1020.

Le tableau suivant donne les moyennes mensuelles :

Mois.	Épaisseur réduite.	Température (° C).	Mois.	Épaisseur réduite.	Température (° C).
Janvier........	0,295	2	Juillet..........	0,234	8
Février........	0,280	11	Août...........	0,252	18
Mars..........	0,320	11,5	Septembre......	0,259	7
Avril..........	0,318	10,5	Octobre.........	0,290	30
Mai...........	0,300	5	Novembre.......	0,265	5
Juin...........	0,240	20	Décembre.......	0,320	17

Les valeurs du mois de novembre sont moins bonnes car le nombre de mesures est plus faible en raison de la présence de nuages et, de plus, la variation d'un jour à l'autre est plus grande.

On peut faire les remarques suivantes :

1° *L'épaisseur réduite* de l'ozone varie d'un jour à l'autre et cette variation est très marquée du 15 février au 15 avril, ainsi que d'octobre à décembre; elle est plus faible pendant le reste de l'année. Ceci est en accord avec la variation saisonnière. En effet, nous avons trouvé deux maxima pour l'épaisseur réduite de l'ozone qui correspondent exactement aux deux saisons où la fluctuation est la plus grande. Le maximum de février-mars est plus important que celui d'octobre-novembre.

2° Pour les variations de la *température moyenne* de l'ozone, mis à part le réchauffement au milieu de la journée que nous avons signalé (1), nous avons constaté qu'il y a des différences de 5 à 10° entre deux journées successives, quelquefois davantage, et cette fluctuation devient importante en hiver. Nous avons cependant calculé les moyennes mensuelles qui font apparaître une variation annuelle plus régulière. Les températures moyennes varient entre 10 et 20° C pendant l'été, et entre 0 et 10° C pendant les autres saisons. C'est dire que la température de l'ozone au-dessus de Kaboul est en général élevée.

Les faibles épaisseurs réduites des mois de juin, juillet et août sont liées aux températures élevées qui dominent pendant cette saison.

La température plus élevée pendant le mois d'octobre est sans doute due à un phénomène de circulation générale. En effet, Kaboul subit des invasions d'air sibérien et tropical. D'après les travaux de Krishna Rao (2) et Ramanathan (3), en été la transition entre l'air polaire et l'air tropical se place en Asie vers la latitude 40-45° Nord, c'est-à-dire que Kaboul se trouve dans l'air tropical, d'où la faible épaisseur observée; en hiver (décembre-janvier) cette transition se place vers 30° Nord, c'est-à-dire

---

(1) A. Khalek et A. Vassy, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 737.

(2) *Ind. J. Meteo. Geophys.*, **3**, 1952, p. 173.

(3) K. R. Ramanathan et K. P. Ramakrishnan, *Ind. Met. Dep. Mem.*, **26**, 1934.

que Kaboul se trouve sans doute dans l'air polaire qui donne de fortes épaisseurs; mais la période d'hiver est aussi celle du passage au Nord de l'Inde de puissantes perturbations venant de l'Ouest ([4]); ces perturbations doivent affecter également la région de Kaboul et donnent l'importante fluctuation que nous avons notée dans l'épaisseur réduite et la température moyenne. Rappelons aussi que la mousson en été déplace le front intertropical ([5]) jusqu'au Nord de l'Inde, plaçant Kaboul dans une zone limite où les phénomènes sont complexes.

En l'absence de données météorologiques en Afghanistan, nous sommes réduits aux hypothèses; cependant, la variation annuelle de l'ozone à Kaboul nous paraît liée au déplacement du front polaire dans cette région du globe. Le maximum d'octobre, qui coïncide avec une température moyenne élevée, pose le problème de l'origine des masses d'air.

Quant aux températures trouvées, qui sont les plus élevées jusqu'ici observées grâce à l'ozone, nous devons noter que la répartition verticale aux basses latitudes ([4]) montre que l'ozone se trouve dans l'ensemble déplacé vers les altitudes élevées par rapport aux latitudes moyennes. Si nos résultats ne se concilient pas avec l'extrapolation des radio-sondages ([2]), ils sont par contre en excellent accord avec les températures calculées par Koteswaram ([6]) à partir d'expériences de propagation anormale du son. Or les radio-sondages sont faits au début de la nuit; les températures que nous donnons sont celles du milieu de la journée et nous avons montré ([1]) l'existence d'une importante variation diurne de la température aux altitudes où règne l'ozone.

MÉTÉOROLOGIE. — *Le radiogoniosondage du vent par impulsion, sans répondeur.* Note de M. **Jean Lugeon**, présentée par M. Pierre Lejay.

En 1940, nous imaginions, le Docteur Guido Nobile et moi-même, le procédé dit « radiotélémétrique », qui donne la direction et la vitesse du vent en atmosphère libre par la mesure de la distance entre une radiosonde et le récepteur au sol, l'azimut et l'altitude étant connus ([1]), ([2]).

Pour cela, la radiosonde porte un récepteur captant une onde modulée de 10 m, dont l'oscillation de modulation de 6 kc est renvoyée au sol sur 3 m, l'interférence de modulation aller et retour produit sur le tube

([4]) K. R. Ramanathan et R. N. Kulkarni, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 37, 1953, p. 321.

([5]) T. S. Sawyer, *Met. Rep. London*, 2, n° 10, 1951.

([6]) *Ind. J. Met. Geophys.*, 2, 1951, p. 101.

([1]) J. Lugeon, *Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles*, Bâle, 1941, p. 114-115.

([2]) J. Lugeon, *Annales de la Station Centrale Suisse de Météorologie*, 1941.

cathodique une ellipse de Lissajoux. Un bouton gradué en kilomètres donne la distance entre le ballon et le sol, en ramenant l'ellipse à une ligne droite. Ce procédé très simple et précis a l'inconvénient d'être coûteux dans un service journalier de radiosondages, vu le prix élevé du répondeur de la radiosonde.

Nous sommes maintenant parvenus à supprimer complètement le répondeur de la manière suivante :

Un émetteur au sol transmet, dirigées ou non, à une certaine cadence, des impulsions très courtes, comme dans un radar. Ces impulsions sont reçues directement par l'antenne de transmission de la radiosonde, qui travaille ainsi en antenne de réception.

Le transmetteur de la radiosonde est monté de façon à émettre, lui aussi, des impulsions courtes, dont la cadence est voisine de celle de l'émetteur au sol. Entre deux de ses impulsions consécutives, le transmetteur de la radiosonde est au repos, c'est-à-dire qu'il n'oscille plus, et, vers la fin de ce repos, il se met de lui-même à travailler en récepteur. C'est à ce moment-là qu'il reçoit le signal du sol, qui déclenche automatiquement sa prochaine impulsion. Ce déclenchement est facile à entretenir et à maintenir stable.

Le schéma du transmetteur de la radiosonde, qui remplit les dites fonctions, est celui d'un émetteur normal, dont il ne se différencie que par les valeurs de la résistance et du condensateur de grille. Ainsi, tout dispositif de réception du répondeur est effectivement supprimé.

La mesure de la distance entre le ballon et l'enregistreur au sol est obtenue, comme dans la méthode bien connue des échos, par la mesure sur le tube cathodique de l'intervalle de temps entre le départ du signal au sol et son retour, qui n'est autre que l'impulsion de la radiosonde.

En transmettant du sol des impulsions de très courte durée, de l'ordre de la microseconde, il est possible d'obtenir un déclenchement assez rapide des impulsions de la radiosonde, de telle sorte que la mesure de la distance n'est pas affectée par des retards irréguliers. La grande variation de température pendant le sondage, et la chute de tension des batteries d'alimentation influencent en général les caractéristiques des circuits haute fréquence de la radiosonde. Toutefois, ces effets peuvent être, et à tous instants, entièrement compensés depuis le sol, en rendant réglable la longueur d'onde de l'émetteur au sol, ainsi que la fréquence de répétition de ses impulsions. On évite ainsi tout dispositif d'autoréglage de la radiosonde en vol, et même son réglage au lâcher.

Les signaux de température, pression, humidité, sont donnés par la radiosonde comme dans le système chronographique ordinaire, en coupant la transmission pendant de petits intervalles de temps.

Cette nouvelle technique, dûment éprouvée sur diverses longueurs

d'onde à la Station aérologique fédérale de Payerne, est en principe adaptable à la plupart des types de radiosondes. Elle supprime les méthodes de triangulation par recoupements, le radiothéodolite, ou le radar proprement dit, et permet une détermination plus précise des vents forts dans les hautes altitudes et surtout à grande distance.

Pour la distinguer des autres systèmes, nous donnons à la nouvelle radiosonde le nom d' « échosonde »; d'où l'on dira « échosondage du vent ».

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la nutrition glucosée sur la formation de tanin dans les prothalles de Filicinées.* Note (*) de Mme **Suzanne Laurent**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons, à l'occasion d'expériences antérieures (¹), constaté que la teneur en tanin des prothalles de Filicinées croît depuis la germination jusqu'au prothalle adulte. L'observation de colonies prothalliennes obtenues en culture pure et continuant à proliférer montre que les tanoïdes se forment abondamment dans les cellules de l'échancrure prothallienne, en voie d'active division. La teneur décroît ensuite au cours du vieillissement des cellules, d'où la très faible quantité de tanin contenue dans la région postérieure du prothalle.

On a souvent constaté une relation entre glucides et tanin. Nous avons tenté d'en vérifier l'existence chez les prothalles. Par la méthode de culture aseptique, nous avons étudié l'action sur la teneur en tanin de milieux de plus en plus concentrés en glucose.

Des prothalles d'une espèce qui sera précisée ultérieurement ont été cultivés dans du Knop seul ou additionné de 1 à 5 % de glucose. L'immersion assure un ravitaillement homogène en substances nutritives. Deux séries parallèles d'expériences ont été entreprises, l'une à la lumière, l'autre à l'obscurité. Au bout de deux mois, des prothalles prélevés sur chacune des cultures ont été fixés par le Regaud qui renferme du $Cr_2O_7K_2$, réactif des tanoïdes.

L'observation de ces prothalles a montré de sensibles variations de croissance avec la teneur en glucose du milieu. Les prothalles cultivés sur Knop glucosé à 1 % présentent la plus grande surface. Dans le Knop glucosé à 5 %, ils tendent à former une languette longue et étroite. Les différentes régions du prothalle : échancrure, coussinet, ailes, sont reconnaissables.

Dans les trois séries de prothalles, la répartition du tanin, mis en évidence par le bichromate, est identique : très dense dans la région de prolifé-

(*) Séance du 8 juin 1953.

(¹) S. Laurent, *Rev. gén. Bot.*, 59, 1952, p. 265.

ration, le précipité est encore important dans la lisière prothallienne, pour devenir beaucoup plus léger dans le coussinet. Mais la densité du précipité contenu dans ces différentes régions augmente avec la concentration glucidique du milieu. Les photographies ci-dessous, réalisées au même grossissement (× 20), représentent trois prothalles cultivés à la lumière, dans les trois milieux. Celui qui s'est développé dans le Knop

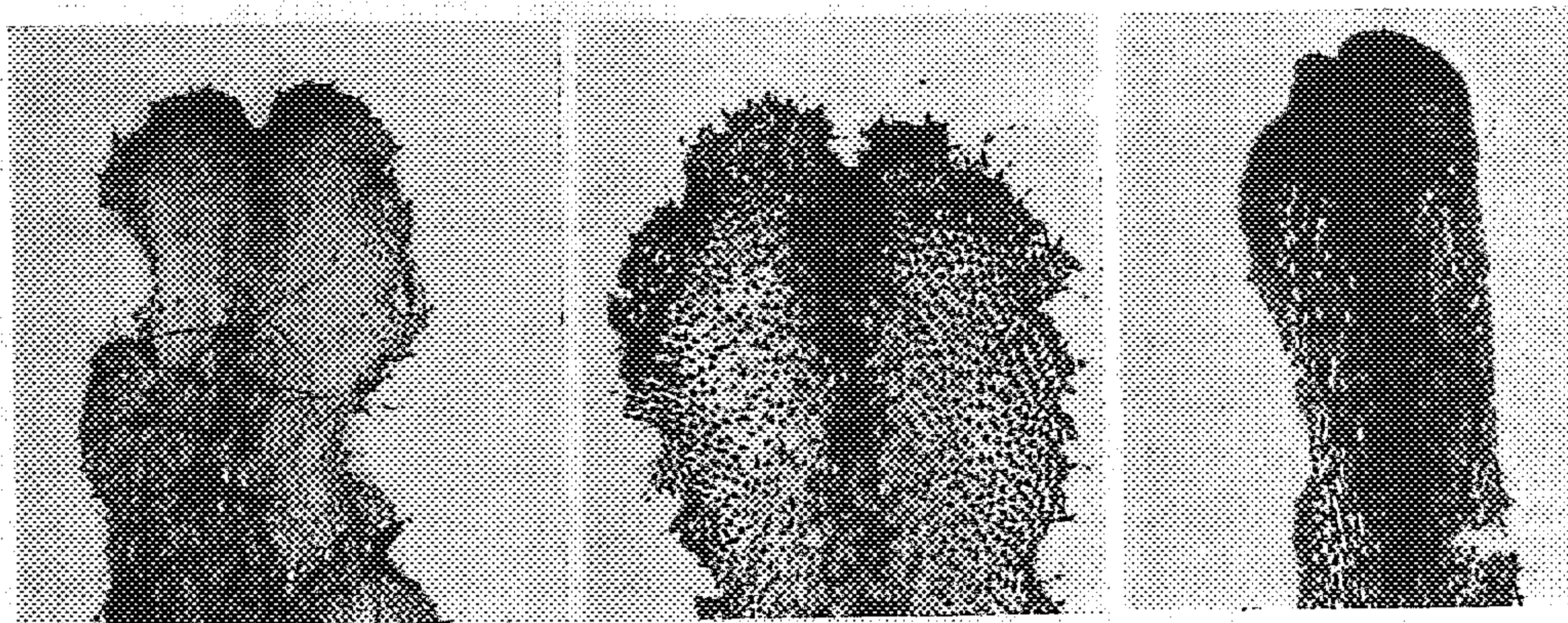


Fig. 1. — Prothalle cultivé dans le Knop.

Fig. 2. — Prothalle cultivé dans le Knop glucosé à 1 %.

Fig. 3. — Prothalle cultivé dans le Knop glucosé à 5 %.

seul présente une région de prolifération et une lisière assez sombres, le coussinet restant clair (*fig.* 1). Chez le prothalle cultivé sur Knop glucosé à 1 %, le précipité de tanin obscurcit entièrement le « méristème », une large bordure, et apparaît dans le coussinet (*fig.* 2). Enfin, dans le milieu glucosé à 5 % (*fig.* 3), le précipité opacifie le prothalle entier. Les mêmes constatations ont été faites sur la série de prothalles cultivée à l'obscurité. Mais comme les différences étaient trop peu marquées pour apparaître nettement sur les photographies, nous avons préféré en faire une étude quantitative précisant les constatations précédentes.

Les cultures ont été étalées et séchées dans du papier filtre. L'extraction a été réalisée par trois épuisements successifs de 30 mn à l'eau distillée, à 100°, en atmosphère saturée de vapeur d'eau, ce qui entrave l'oxydation du tanin. Le dosage a été effectué par la méthode de Michel-Durand [2] : précipitation du tanin par l'acétate de zinc ammoniacal, lavage puis dissolution du précipité par SO_4H_2; enfin dosage par MnO_4K à 1 ‰.

Les résultats confirment les indications tirées de l'examen direct.

Voici, par exemple, les nombres fournis par une expérience ayant duré 75 jours.

---

[2] *Rev. gén. Bot.*, 40, 1928; 41, 1929.

Milieu.		Matière fraîche pour 24 tubes (g).	MnO_4K pour 100 g. de matière fraîche (cm³).
Lumière	Knop	1,24	379,9
»	Knop + glucose 1 %	5,55	822,9
»	Knop + glucose 5 %	2,68	962,7
Obscurité	Knop	0,627	317,8
»	Knop + glucose 1 %	3,940	1004,6
»	Knop + glucose 5 %	0,755	2431,1

Les résultats sont exprimés en centimètres cubes de MnO_4K, faute de connaître l'équivalent pondéral du MnO_4K en tanin de fougère, celui-ci n'ayant pas été isolé.

L'action de la concentration en glucose du milieu sur la concentration en tanin des prothalles est nette, aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité, mais elle est plus marquée en l'absence de lumière. Deux explications peuvent en être données : la photosynthèse, à la lumière, tend à uniformiser les résultats par formation de glucides dans les trois séries de cultures. Mais il est possible aussi que la forte concentration de tanin à l'obscurité traduise un métabolisme anormal aboutissant à l'accumulation de déchets.

L'enrichissement en tanin n'est pas lié à l'activité de la croissance. En effet, celle-ci, très importante dans le Knop glucosé à 1 %, diminue dans le Knop glucosé à 5 %, alors que la teneur en tanin continue à croître.

Les expériences précédentes montrent un rapport entre concentration glucidique du milieu et concentration en tanoïdes des prothalles. Elles fournissent un argument en faveur de l'origine glucidique du tanin, hypothèse souvent émise. Elles seront complétées et précisées par des recherches en cours.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude du renversement du sens d'enroulement de la spirale dans la paroi secondaire de la fibre du coton.* Note de M. Jean Jacquemart, présentée par M. Roger Heim.

Suivant le développement atteint sur la plante par les poils des graines du cotonnier, les fibres obtenues à la récolte présentent des aptitudes textiles différentes. En étudiant les diverses méthodes qui permettent de classer la production brute suivant le degré de maturité des fibres, nous avons été amené à déduire des observations faites, quelques considérations de structure.

La paroi secondaire de la fibre de coton est composée de couches successives faites de paquets de fibrilles ou micelles de cellulose. Ces micelles sont disposées angulairement par rapport à l'axe de la fibre et on distingue le long des couches un mouvement en spirale, dont le sens d'enrou-

lement peut s'inverser ([1]). L'architecture de la fibre se ramène donc à une série de tubes concentriques, limitée extérieurement par une couche pectino-cireuse et intérieurement par la paroi cytoplasmique qui forme le lumen.

A l'éclatement de la capsule, il se produit un tassement par desséchage rapide de la masse fibreuse; le lumen prenant une forme très aplatie, la fibre se présente sous sa forme caractéristique de ruban vrillé ([2]). Suivant l'épaisseur du dépôt cellulosique, les fibres offrent des qualités textiles très différentes et l'une des méthodes qui permettent d'opérer le classement des fibres suivant la maturité consiste en un examen microscopique en lumière polarisée ([3]).

Les examens systématiques pratiqués dans ces conditions nous ont montré de fréquentes franges d'extinction séparant des régions de biréfringences différentes, lorsque la fibre a son axe parallèle à l'un des plans de vibrations des polaroïdes croisés ([4]). Nous allons donner ici l'explication de ce phénomène.

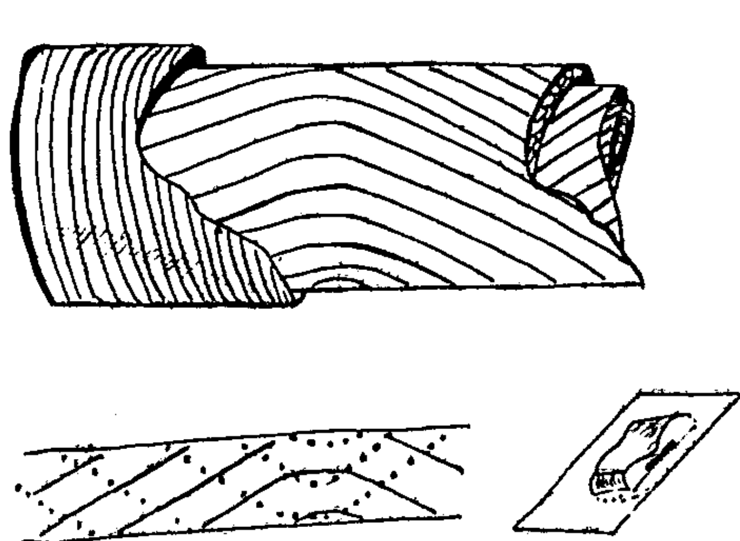


Fig. 1.

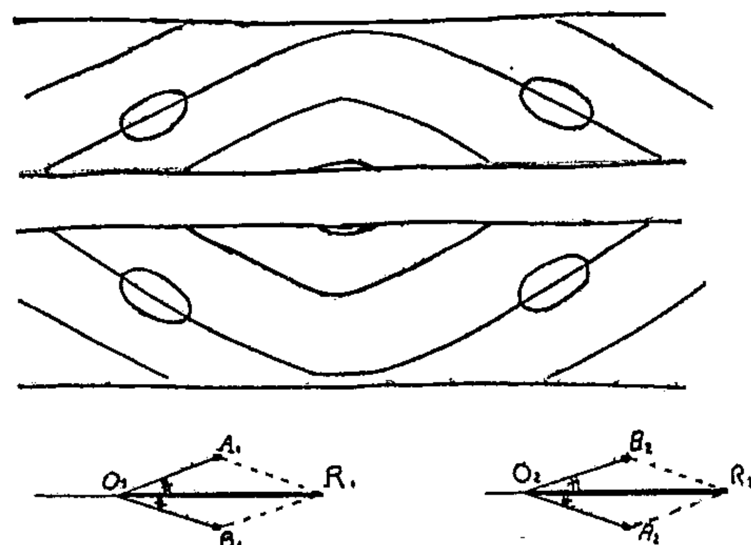


Fig. 2.

Le cristal de cellulose est un cristal optiquement biaxe, mais les indices principaux perpendiculaires à l'axe sont très voisins ([5]), aussi nous considérons l'ellipsoïde des indices, associé aux micelles, comme étant de révolution et nous définissons pour la fibre deux indices principaux $n_{\parallel}$ et $n_{\perp}$. Isolons une couche présentant un renversement du sens d'enroulement de la spirale, nous avons alors superposition d'une spirale gauche et d'une spirale droite de part et d'autre du renversement (*fig.* 1). La composition des ellipses, sections de l'ellipsoïde des indices par le plan des demi-couches

([1]) Berkley, *Textile Research Journal*, 19, 6, 1949, p. 363.
([2]) Roehrich, *Coton et Fibres Tropicales*, 2, II, 1948, p. 37 et 2, III, 1949, p. 81.
([3]) Schwartz et Shapiro, *Rayon Textile Monthly*, 19, 1938, p. 371, 421, 480, 570.
([4]) Hock, Ramsay et Harris, *Research Paper* n° 1359, *J. R. N. B. S.*, 26, 1941.
([5]) Frey-Wissling, *Die Stoffausscheidung der höheren Pflanzen*, Berlin, 1935, p. 30.

superposées donne l'ellipse caractéristique de la traversée de la fibre. La spirale initiale étant caractérisée par un angle A, nous avons à considérer les cas suivants :

1. La spirale se rétablit en faisant un angle B égal à A. La composition des ellipses nous donne de part et d'autre la même résultante égale et des teintes d'interférences identiques caractérisent des biréfringences égales (*fig.* 2).

2 *a*. La spirale se rétablit en faisant un angle B différent de A. La même composition fait apparaître des résultantes inégales. Des teintes différentes caractérisent des biréfringences différentes (*fig.* 3).

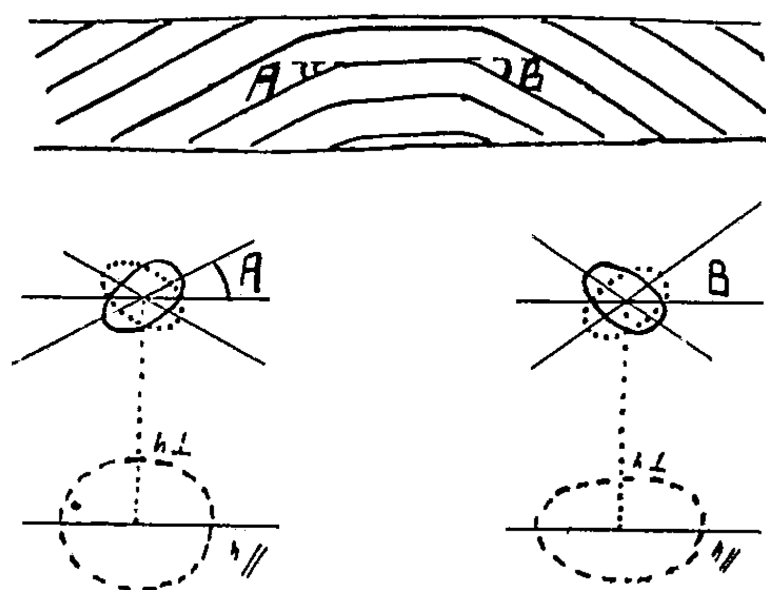


Fig. 3.

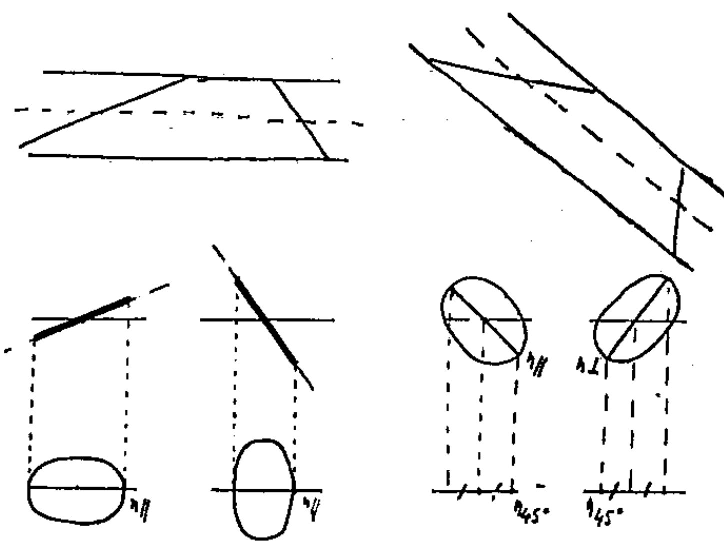


Fig. 4.

2 *b*. Si l'angle A est voisin et inférieur à 45°, il suffit d'une faible variation pour que l'angle B soit voisin et supérieur à 45°. En ce cas, les ellipses caractéristiques voient s'échanger le rôle des axes et les teintes observées sont équidistantes du pourpre d'ordre I dans l'échelle de Newton. Si la fibre est orientée à 45° des plans de vibrations, les différences de biréfringences doivent disparaître (*fig.* 4).

La mesure des indices suivant la méthode de Becke a permis de montrer des variations symétriques de $n_{\parallel}$ et de $n_{\perp}$ de part et d'autre du renversement. Sur le coton Ishan (Togo, récolte I.R.C.T., 1951) nous avons $n_{\parallel} = 1,5773$ et $n_{\perp} = 1,5287$. Dans le cas correspondant à 2 *b*, nous trouvons $\Delta n_{\parallel} = 0,0085$ et $\Delta n_{\perp} = 0,0082$ alors que par l'échelle des teintes de Newton, nous obtenons $\Delta n = 0,0090$.

Conclusion. — Les mesures et les observations ont permis de vérifier l'hypothèse précédemment exposée. Le phénomène n'est pas caractéristique du plant, puisque d'une même capsule, nous obtenons des spécimens qui présentent jusqu'à 30 extinctions au centimètre, alors que d'autres n'en présentent pas. Le phénomène doit trouver son origine dans la capsule même, à l'occasion du tassement des couches et du vrillage, lors du desséchement de la masse fibreuse.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur le mécanisme de l'action inhibitrice exercée par des doses élevées d'auxine.* Note de M. **François Nysterakis**, présentée par M. Raoul Combes.

On peut renverser l'inhibition de la croissance de *Nectria galligena* due à l'acide indol-β-acétique par l'extrait de coton cardé; ce renversement est du type compétitif. L'auxine agirait suivant sa concentration dans deux mécanismes distincts déterminant deux réactions opposées, l'une conduisant à l'accélération de la croissance, l'autre à l'inhibition.

Les substances inhibitrices dénommées antiauxines, étudiées jusqu'à ce jour, diminuent l'action accélératrice provoquée par des doses physiologiques d'auxine. L'interaction établie serait du type compétitif : Veldstra et Havinga (1943-1945), Larsen (1947), Skoog, Schneider et Malan (1942), Van Overbeek, Blondeau et Horne (1951), ... J'ai signalé (1) que l'inhibition de la croissance de *N. galligena* provoquée par l'auxine était renversée par l'extrait hydrosoluble de coton cardé. La substance active de l'extrait rétablit donc les activités vitales inhibées par l'auxine, et à ce titre, répondrait mieux au terme antiauxine.

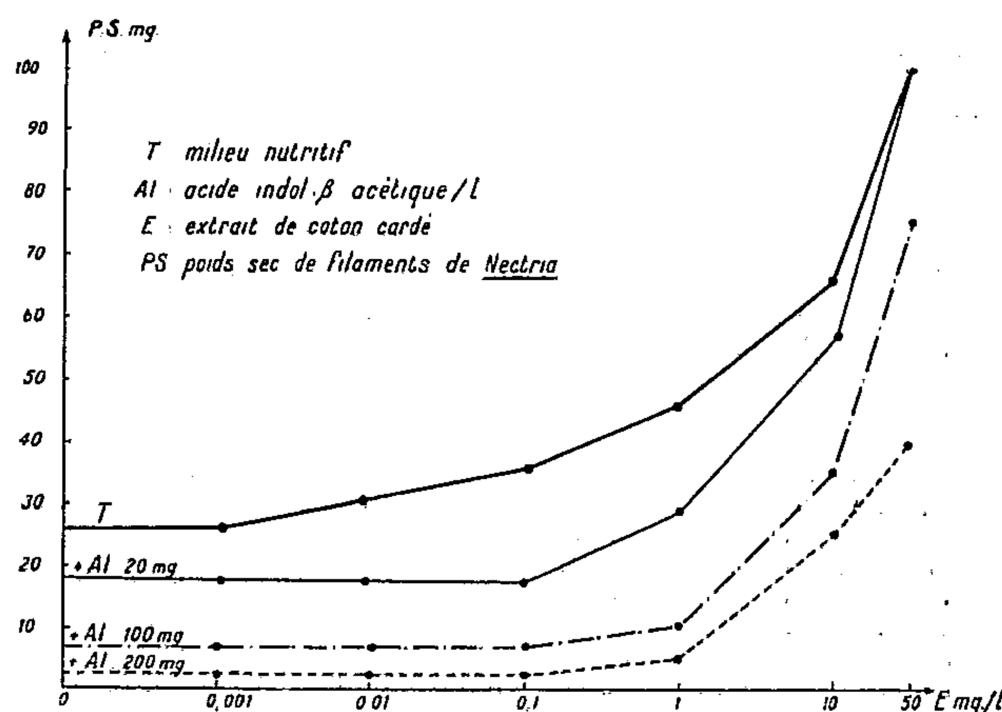
D'autres investigations m'ont prouvé que l'auxine seule, et jusqu'à la dose de 100 γ/l, accélère la croissance du champignon; des doses plus fortes l'inhibent. Ces faits sont conformes aux conclusions de Mlle Berducou (1949). L'inhibition due à l'auxine est réversible après élimination de l'acide du milieu de culture. Ceci prouve que l'inhibition du test choisi présente les caractéristiques de celle déterminée par l'auxine sur les racines et les bourgeons des végétaux traités par une dose convenable.

Dans un milieu nutritif (1) contenant 0 à 200 mg/l d'acide indol-β-acétique, j'ai ajouté 0 à 50 cm³ d'une décoction de coton cardé à 1 ‰ de matière sèche. La correction des volumes a été effectuée en ajoutant de l'eau et pour le pH, du KOH. Les milieux ont été ensemencés comme précédemment (1) par *N. galligena* le 18 décembre 1951. Les 560 cultures ont été gardées dans une chambre conditionnée obscure à 25° C et à une humidité de 95 %. La figure montre la croissance de *N. galligena* 30 jours après l'ensemencement.

On admet généralement que l'accélération et l'inhibition de la croissance constituent des réponses quantitatives aux concentrations d'auxine, cette dernière étant considérée comme co-enzyme. Le fait que l'inhibition de la croissance de *N. galligena* provoquée par 200 mg d'auxine est annulée par 10 mg d'extrait *brut* (donc par une substance active probablement de l'ordre de quelques dizaines de γ) ne semble pas être en accord avec

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 124.

ce concept. En outre, pour obtenir un poids donné de matière sèche de filaments, le rapport auxine/extrait est constant (*voir* tableau). Ceci est



vrai non seulement dans le cas du renversement de l'inhibition proprement dite (obtention des P. S. du témoin : 25 mg), mais dans une large mesure pour une valeur supérieure : 40 mg.

Pour obtenir 25 mg de poids sec			Pour obtenir 40 mg de poids sec		
auxine (mg/l) (*a*).	extrait (mg/l) (*b*).	constante (mg/l) (*a*)/(*b*).	auxine (mg/l) (*a*).	extrait (mg/l) (*b*).	constante (mg/l) (*a*)/(*b*).
20	1	20	20	5	4
100	5	20	100	20-25	4-5
200	10	20	200	50	4

La constante montre qu'on est en présence d'un antagonisme par compétition, comme dans le cas de certains sulfamides et vitamines.

Par ailleurs, l'extrait *brut*, principalement lorsque sa dose ne dépasse pas 10 mg/l, fournit une substance auxogène; *N. galligena* synthétiserait alors partiellement cette substance, à partir du milieu, à la dose optima pour sa croissance. Lorsque la dose d'extrait dépasse 10 mg/l, l'action synergique d'autres substances favorables à la croissance du champignon est décelable.

Origine du coton, mode d'obtention de l'extrait, dissolvant, corps adsorbants, température de dessiccation, différents précipités, modifient l'action auxogène de l'extrait. Son action antiauxinique est modifiée dans le même sens par les mêmes facteurs. Ce fait et l'allure générale des courbes corroborent l'hypothèse hautement vraisemblable de l'identité des substances auxogène et antiauxinique de l'extrait. La composition complexe de l'extrait et la sensibilité limitée du test employé rendent toutefois difficile une démonstration expérimentale exempte d'objections. Seul l'isolement à l'état pur de l'antiauxine de l'extrait permettra d'y répondre avec certitude.

A la suite des données ci-dessus, je pense donc que l'auxine à des doses très faibles agirait comme un métabolite contribuant à l'accélération de la croissance (par exemple co-enzyme respiratoire), à des doses plus élevées, comme antimétabolite : ses molécules en excès inhiberaient par compétition le fonctionnement normal d'un facteur limitant de la croissance, vitamine ou autre métabolite.

Le mécanisme étudié pourrait peut-être fournir une explication acceptable de certains types d'inhibition corrélative et rapprocherait les vues de ceux qui croient ou ne croient pas à l'intervention de l'auxine dans les corrélations. Mais je reviendrai ultérieurement avec plus de détails sur ces questions.

PÉDOLOGIE. — *Observations sur les sous-sols marmoroïdes de certains sols de limons.* Note de M. **Georges Plaisance**, présentée par M. Albert Demolon.

Les sous-sols de limons siliceux compacts montrent, en coupes verticales, des traînées grises ou blanchâtres attribuées généralement aux racines. En réalité, il existe un réseau privilégié de circulation des eaux (circulation d'ailleurs excessivement faible), dû principalement à la fracturation par dessiccation, qui a pour conséquence une imprégnation aqueuse partielle et une déferrisation.

Les horizons inférieurs des sols de limons siliceux présentent souvent des veines claires qu'on attribue aux racines. Cette explication est satisfaisante lorsque les traînées ont une forme cylindrique. Elle s'applique également, en forêt de Chaux (Jura), aux horizons médians, réticulés, dans lesquels les galeries de lombrics et les canaux de racines subhorizontales, chemins naturels pour l'eau, sont l'objet de phénomènes de réduction chimique. Mais dans cette forêt, et dans bien d'autres sols analogues, on observe dans les horizons profonds (0,50 à 4 m) un dispositif différent : les veines blanchâtres affectent dans l'espace la forme de *surfaces gauches*, qui délimitent des polyèdres, parfois des prismes; les *polygônes* sont bien visibles en section horizontale; les lames décolorées sont plus rares en profondeur; on y trouve souvent, mais non toujours, de peu nombreuses et minuscules racines, sinueuses, qui sont limitées aux lames séparant les polyèdres, et qui ne pénètrent aucunement dans les parties ocres ou rougeâtres.

Tableau I.

Analyse mécanique (École Nationale Eaux et Forêts, Duchaufour).

		Sable			Argile		
	pH.	gros.	fin.	Limon.	1-2 μ.	<1 μ.	Matière organique.
à — 100 cm :							
Fraction ocre.............	5,7	1,5	25,3	42,5	8,5	19	1,4
» blanchâtre........	5,5	1,0	31,6	33,8	4	27,5	0,4

Il s'agit donc bien d'un même matériau présentant deux teintes différentes.

Tableau II.

Analyse chimique (Station Agronomique, Dijon, Mathieu).

	N. (‰).	P_2O_5 acide citrique (‰).	K_2O Schlœsing de Sigmond (‰).
à 100 cm :			
Fraction ocre	0,07	0.005	0,049
» blanchâtre	0,05	0,005	0,031
	(sols excessivement pauvres)		

	Fe (ac. oxalique) (%).
à 60 cm :	
Fraction ocre	2,92
» blanchâtre	0,27
à 130 cm :	
Fraction ocre	2,40
» blanchâtre	0,20

	Fe (%).	Mn (%).	Ca éch. m. e. (%).
à 100 cm :			
Fraction ocre	1,85	0,039	2,0
» blanchâtre	0,50	0,030	2,8

Tableau III.

Propriétés.

	Humidité.	Teneur en eau après remontée capillaire de 20 cm		Germination de trèfle.	
		en bas du tube.	en haut du tube.	Commencée après	Terminée après
1. Fraction ocre	15 %	33 %	47 %	9 jours	12 jours
2. » blanchâtre	20	33	52	3	6

Des semis de lupin se sont bien mieux développés sur la fraction blanchâtre que sur l'ocre. L'explication semble être la suivante : la masse ocre extrêmement *dure* du sous-sol est *pratiquement imperméable*; d'où présence d'une « *table d'eau* » *perchée*, *intermittente*, en saison pluvieuse, d'épaisseur variable, mais de plancher fixe, vers le niveau 50 cm. Des dessiccations ont déterminé de minces fentes qui sont la seule issue possible pour l'eau chargée de matières humiques : au voisinage des parois il y a réduction des sels de Fe et Mn, qui sont entraînés dans des complexes; ils se déposent ensuite : soit dans la fraction ocre de la roche mère, en arrière des lames blanchâtres, soit, plus haut, après remontée capillaire, sous forme de concrétions, ou sont entraînés (mais en très faible proportion) en profondeur par le chemin des fentes les plus longues. En tout cas, la décoloration locale est due, plus qu'à changement de forme chimique du Fe,

à un *appauvrissement* en cet élément (dans le rapport 12 à 1). Les racines trouvent *exclusivement* dans les fentes le milieu suffisamment humide et riche en matière organique dont elles ont besoin; elles y végètent d'ailleurs misérablement; celles qui meurent contribuent à améliorer, de façon étroitement locale, le milieu; elles l'enrichissent en colloïdes organiques hydrophiles et elles laissent un minuscule conduit. Elles favorisent ainsi la venue de celles qui leur succèdent : le réseau une fois créé tend de lui-même à se stabiliser. Il est possible que de nouvelles fragmentations se produisent de préférence à l'extrémité des racines (limite des parties humidifiées au contact de la masse sèche); mais les parties blanchâtres n'ont pas une forme cylindrique; leur dimension est beaucoup plus grande que celle des très petites racines qui s'y trouvent; il ne peut y avoir d'autre raison que la présence de fissures, c'est-à-dire de zones de moindre résistance, pour que les racines se disposent sur une surface à deux dimensions; d'ailleurs, l'écartement des lames est plus grand en profondeur (effet de l'évaporation moins sensible); enfin, il y en a qui sont dépourvus de racines : la présence de celles-ci dans l'ensemble est donc bien plutôt une *conséquence* qu'une cause.

Il est possible que certaines des fissures aient pris naissance sous climats périglaciaires avec pergelisols et sous l'influence de la végétation acidifiante des toundras, ou lors de phases lacustres; mais, depuis, par ses acides humiques, la forêt a dû accroître l'intensité de cette gleyification partielle réduite aux fentes. Il est probable que le phénomène se poursuit par l'épaississement, très lent, des lames décolorées, tendant ainsi vers une gleyification plus complète du sous-sol. Mais, il ne faut pas considérer ces parties décolorées comme spécialement stériles ou toxiques (ceci est confirmé par les analyses microbiologiques).

PHYSIOLOGIE. — *L'hypothermie et la toxicité du gaz carbonique.* Note de M. **Jean Giaja** et Mlle **Leposava Marković**, présentée par M. Paul Portier.

Dans le confinement en milieu suroxygéné, si l'on empêche le refroidissement du sujet par une température de 32-34°, la concentration léthale du gaz carbonique est, pour le Rat, de 50 % environ, tandis qu'elle n'est que de 25 % lorsque le confinement a lieu à 15° et que l'hypothermie apparaît au cours du confinement. L'hypothermie, qui augmente la résistance à l'hypoxie, est désavantageuse dans l'intoxication carbonique.

La mort par confinement en milieu suroxygéné est due à l'accumulation du gaz carbonique exhalé par le sujet, puisqu'au moment de la mort l'atmosphère est encore plus riche en oxygène que l'air normal. Lorsqu'on suit dans ces conditions de confinement la consommation d'oxygène, on ne constate d'abord aucune modification de l'intensité respiratoire; puis au bout d'un certain temps, dont la longueur dépend, entre autres, du

volume de l'atmosphère confinée, l'intensité des oxydations commence à baisser. Il y a donc une *valeur liminaire* pour la pression du gaz carbonique *au-dessus* de laquelle les oxydations sont affectées par ce gaz, de même que dans le confinement avec absorption du gaz carbonique par la potasse il y a pour l'oxygène une pression liminaire *au-dessous* de laquelle les oxydations diminuent d'intensité.

Il a été démontré que, pour les Mammifères, la valeur de la pression liminaire de l'oxygène dépend de la température ambiante : elle est d'autant plus élevée que la température extérieure est plus basse, à partir de la neutralité thermique du sujet étudié. Autrement dit, l'organisme est plus sensible, quant à l'action de la dépression atmosphérique sur ses oxydations, au froid qu'au chaud.

Nous avons étudié à ce même point de vue la pression liminaire du gaz carbonique. En milieu suroxygéné on constate pour l'hypercarbonie progressive le même fait que pour l'hypoxie : l'intensité des oxydations commence à être affectée pour une moindre hypercarbonie aux températures inférieures à la neutralité qu'à celle-ci. En somme, la température ambiante agit dans le même sens sur l'apparition des premiers troubles respiratoires, qu'il s'agisse d'hypoxie ou d'hypercapnie. Dans nos expériences avec le Rat blanc, à la température de 15° la consommation d'oxygène commence à fléchir lorsque la concentration en gaz carbonique de l'atmosphère suroxygénée atteint environ 12 %, tandis qu'à la température ambiante de 34° la concentration liminaire est d'environ 35 %.

Lorsque la concentration du gaz carbonique continue à augmenter progressivement au delà de sa valeur liminaire, la mort survient pour une certaine concentration de ce gaz qui a atteint sa *tension léthale*. Nous avons constaté que la valeur de la pression léthale du gaz carbonique dépend, comme celle de la pression liminaire, de la température ambiante. Dans nos expériences avec le Rat, lorsque le confinement en atmosphère suroxygénée a lieu à une température voisine de la neutralité thermique, 32-34°, au moment de la mort, la teneur de l'atmosphère en gaz carbonique est en moyenne de 50 % avec une tension partielle de 300 mm, tandis qu'aux températures de 10 à 15° elle n'est que de 25 % en moyenne, avec une tension partielle de 165 mm et plus faible encore à des températures plus basses. Par conséquent, la toxicité du gaz carbonique au point de vue de l'apparition des premiers troubles des oxydations aussi bien qu'à celui de la dose mortelle, augmente avec la baisse de la température ambiante.

Cette influence de la température ambiante sur la toxicité du gaz carbonique doit être attribuée à l'hypothermie, qui apparaît d'autant plus profonde au cours du confinement que la température ambiante est plus basse. En effet, en exposant comparativement des rats à température normale, d'une part, et des rats préalablement plus ou moins refroidis,

d'autre part, à l'action du gaz carbonique en milieu suroxygéné, l'on constate une moindre résistance de ces derniers.

On retrouve chez les poïkilothermes ce fait de l'influence de la température corporelle sur la toxicité du gaz carbonique. Confinée dans une atmosphère suroxygénée, à la température de 28-29°, la Grenouille meurt lorsque la concentration en gaz carbonique atteint environ 40 %, tandis qu'à 10-15° la teneur léthale en gaz carbonique n'est que de 25-30 %.

En résumé, avec l'abaissement de la température ambiante le Rat devient plus sensible aux premiers effets de l'hypoxie aussi bien qu'à ceux de l'hypercarbonie. Lorsque ces facteurs ont dépassé leurs valeurs liminaires, l'hypothermie apparaît si elle n'est pas exclue par une température ambiante suffisamment élevée. Or, l'hypothermie augmente la toxicité léthale du gaz carbonique, tandis qu'elle augmente, comme il est connu, la résistance au manque d'oxygène.

Il s'agit dans ce qui précède d'asphyxie aiguë par confinement, menant à la mort dans l'espace de 1 à 2 h, se faisant à la même allure, dans des expériences comparatives, par le choix de la capacité des vases de confinement.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Étude comparée de l'azote total et de l'azote non proteinique chez le phasme* Dixippus morosus *après ablation des* corpora allata. Note de Mlle **Colette L'Hélias**, présentée par M. Paul Portier.

Après ablation des *corpora allata* la concentration en azote total ne présente pas de changements notables. Par contre, il y a une augmentation très nette des acides aminés, ce qui confirmerait l'hypothèse que la synthèse des protéines est en partie inhibée et les acides aminés, détournés de leur rôle, s'accumuleraient ou seraient transformés en glycogène.

Dans la Note précédente (1), il a été signalé que parallèlement aux modifications physiologiques, l'ablation des *corpora allata* entraînait des changements dans le métabolisme des sucres se traduisant par une augmentation importante dans les tissus et une diminution dans le sang.

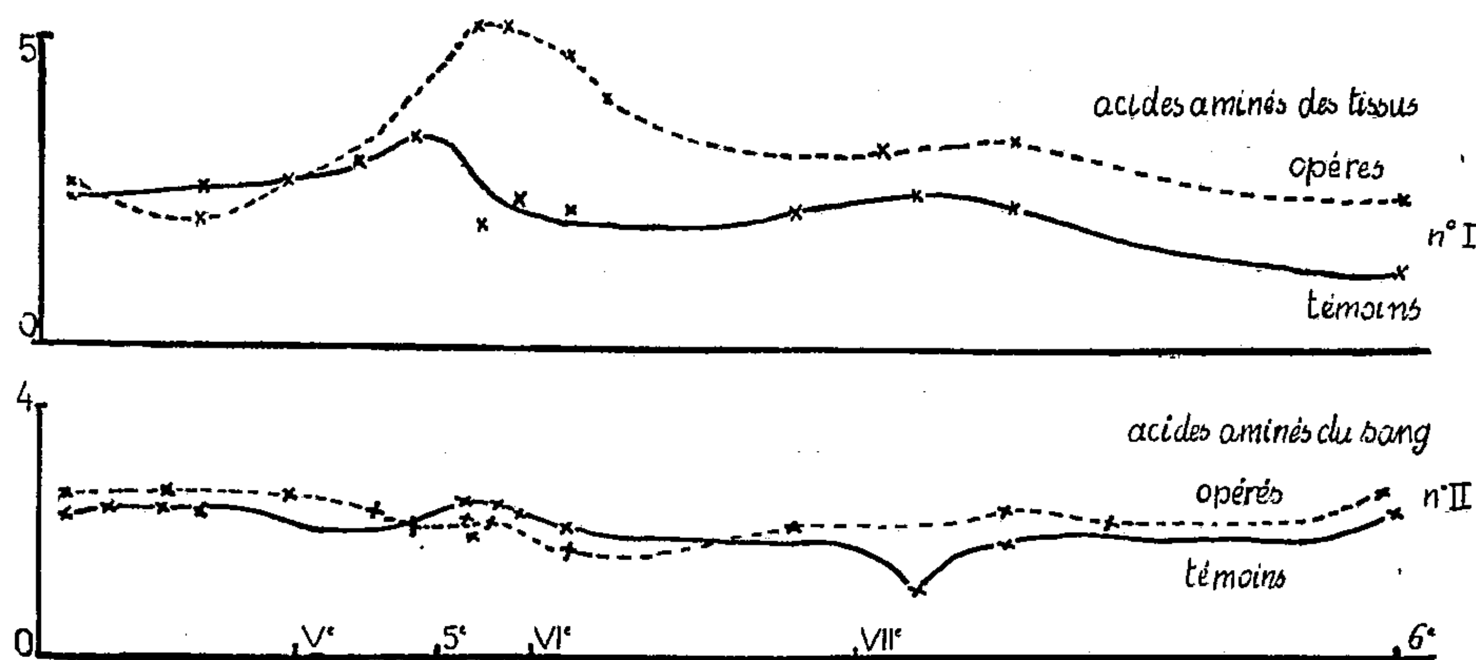
Par contre, l'étude de l'azote total (dosé par l'ultramicrométhode de Conway) ne montre pas de changements notables. Dans les tissus, il n'y a pas de grandes variations. Les deux courbes ne se détachent pas l'une de l'autre. Cependant, au moment où le témoin arrive à l'état adulte, les quantités d'azote augmentent brusquement alors que chez les opérés, le maximum correspondant au stade « adultoïde » est atteint beaucoup plus lentement.

Dans le sang, les courbes décrites sont semblables mais celles des opérés

(1) *Comptes rendus*, 23, 1953, p. 2164.

sont plus décalées. La teneur en azote s'abaisse régulièrement pendant le 5e et le 6e stades jusqu'à 0,21 % chez le témoin et jusqu'à 0,15 % durant le 5e stade de l'allatectomisé. Ensuite le niveau augmente plus lentement chez ce dernier pour atteindre le maximum correspondant à la maturation des œufs et à la formation du vitellus.

En somme, la synthèse des matières azotées semble plus lente mais les quantités d'azote total ne sont guère changées.



En ordonnée : pourcentages convertis en valeurs angulaires. — *En abscisse :* mues des témoins (chiffres romains), des opérés (chiffres arabes).

Par contre, l'étude de l'azote non protéinique par la méthode colorimétrique de Folin-Florkin (coloration brune donnée par la naphtoquinone-β sulfonate de sodium en présence d'aminoacides en milieu alcalin) a déjà permis de constater des changements intéressants. Il apparaît, en effet, une très nette augmentation de cette fraction azotée par rapport aux témoins. Alors que les taux de ces acides diminuent graduellement jusqu'au début du 6e stade de 0,35 à 0,13 % (taux exprimé en azote aminé), il remonte, au contraire pendant la même période jusqu'à 0,79 % chez les opérés. Il y a donc une augmentation de 0,50 %. Au moment où l'opéré atteint le stade « adultoïde », l'écart reste encore de 0,14 %. Les différences sont partout significatives (courbe n° 1).

Dans le sang de l'animal témoin, la quantité d'acides aminés est à peu près constante, mais chez l'opéré, elle augmente légèrement quelques jours après l'intervention, baisse au moment de la 5e mue (taux d'azote aminé 0,08 %) puis se maintient ensuite jusqu'au stade « adultoïde » à un taux faiblement supérieur (courbe n° 2).

Il y a donc une augmentation nette des acides aminés dans les tissus alors qu'il y a peu de changements dans la concentration en azote total, ce qui confirmerait l'hypothèse que la synthèse des protéines est inhibée,

du moins en partie. Les acides aminés s'accumulent dans les tissus et une partie se transformerait en glycogène expliquant l'augmentation de la teneur en sucres.

BIOLOGIE. — *Thorax supplémentaire par morphallaxie chez l'Annélide* Salmacina incrustans (*Clap.*). Note de M. **Jean Cresp**, présentée par M. Louis Fage.

Chez la Salmacine en période de bourgeonnement, une section peut déclencher, dans la zone de bourgeonnement présomptif, la formation, par morphallaxie de segments abdominaux, d'un thorax supplémentaire dépourvu de tête.

On sait que, chez les Sabelles, la régénération antérieure consécutive à une section transversale du corps comporte une épimorphose fournissant la tête, le segment prothoracique et le premier segment thoracique, puis une métamorphose (morphallaxie) de segments abdominaux en segments thoraciques par inversion des parapodes, complétant la restitution des parties amputées. Cette morphallaxie progresse d'avant en arrière. Elle ne débute qu'après la différenciation du régénérat céphalique et les auteurs, notamment Berrill [1], ont admis que le phénomène était sous la dépendance du régénérat, exerçant une sorte d'induction sur les parties postérieures.

Chez le Serpulide *Salmacina incrustans*, la restitution de parties amputées par une section transversale se fait selon le même procédé, le nombre final de segments thoraciques restitués étant en général supérieur au nombre normal [2]. *Salmacina incrustans* présente en outre, avec une fréquence élevée en été, des phénomènes de multiplication asexuée par bourgeonnement. La zone de bourgeonnement se localise entre le 3e et le 10e segment abdominal et donne naissance au bourgeon en procédant, comme dans la régénération antérieure, en partie par épimorphose (tête, segment prothoracique, premier segment thoracique), en partie par morphallaxie suivant de près l'épimorphose et portant sur 8 à 10 segments en moyenne. L'étude des modalités de la régénération antérieure m'a montré que, même en dehors de la période de bourgeonnement actif, la zone de bourgeonnement présente des propriétés morphogénétiques comparables à celles de la région antérieure du thorax [2].

En pratiquant, durant la période de bourgeonnement actif, mais sur des individus ne présentant encore aucun indice de bourgeonnement abdominal, des sections transversales dans la région thoracique, j'ai observé, selon les individus, deux types de résultats :

---

(1) *J. Exp. Zool.*, 1931, p. 58.

(2) J. Cresp, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 20 février 1953.

1° Dans la majorité des cas, les processus de régénération et de morphallaxie régénératrice se poursuivent jusqu'à leur achèvement avant toute manifestation de bourgeonnement. Dans ces cas, la régénération paraît seulement avoir légèrement retardé le début du bourgeonnement, qui s'accomplit selon les processus normaux.

2° Sur le tiers environ des individus en expérience, j'ai constaté que, bien avant l'achèvement des processus de régénération et de morphallaxie régénératrice, un certain nombre de segments abdominaux consécutifs, dont les plus antérieurs correspondent à la zone de bourgeonnement présomptif, se transforment en segments thoraciques par morphallaxie. Ce phénomène peut présenter diverses modalités :

a. Dans quelques cas, la morphallaxie régénératrice s'étend jusqu'à la zone de bourgeonnement, mais la transformation dépasse cette zone et intéresse finalement une vingtaine de segments abdominaux consécutifs avec une différenciation plus avancée au niveau de la zone de bourgeonnement.

b. Dans un deuxième type de formations, le thorax supplémentaire est nettement séparé du thorax ancien et constitué, au maximum, par une dizaine de segments avec une membrane thoracique normalement développée. Ces segments thoraciques supplémentaires sont précédés par des segments abdominaux non transformés, sans aucune indication de région céphalique.

c. Dans une troisième catégorie d'individus sectionnés, les phénomènes du bourgeonnement normal s'esquissent par une différenciation, d'ailleurs incomplète, de la première paire de bourgeons branchiaux, puis ces organes céphaliques entrent en régression, tandis qu'une région thoracique supplémentaire, semblable à celle du cas précédent, se différencie immédiatement en arrière par morphallaxie.

La différenciation de tous ces segments thoraciques supplémentaires n'est jamais complétée par l'apparition, devant eux, d'une région céphalique et ne peut, par conséquent, entraîner une scission du corps. Il s'agit cependant, sans aucun doute, d'une manifestation des propriétés particulières de la zone de bourgeonnement : ces thorax supplémentaires peuvent être envisagés, en quelque sorte, comme des bourgeons incomplets incapables d'achever leur développement. Je n'ai jamais observé, en effet, de formations de ce genre en dehors de la période de bourgeonnement actif.

J'ai observé, exceptionnellement, un thorax supplémentaire chez un individu n'ayant subi aucune amputation. Mais ces formations ne sont fréquentes que chez les individus sectionnés et il est clair que la section et la régénération consécutive jouent un rôle dans leur apparition. La régénération tendrait à inhiber l'acquisition par la zone de bourgeonnement de

propriétés morphogénétiques antérieures, provoquant ainsi l'avortement du bourgeon normal et son remplacement par un thorax supplémentaire.

En tout cas, l'existence des thorax supplémentaires sans tête montre qu'en contradiction avec la conception classique, la morphallaxie de segments abdominaux en segments thoraciques n'est pas commandée par la région céphalique. Dans la zone de bourgeonnement, l'édification d'une région céphalique par épimorphose et la formation d'un thorax par morphallaxie apparaissent même comme des processus qui s'excluent mutuellement au début de la morphogénèse. Les deux phénomènes se présentent comme des effets indépendants d'une même cause, qui serait l'acquisition par les tissus de la zone de bourgeonnement présomptif de propriétés métaboliques et morphogénétiques comparables à celles des régions antérieures.

BIOLOGIE. — *Sur le cycle évolutif d'un Coléoptère troglobie* Speonomus longicornis *Saulcy*. Note de Mlle **Sylvie Glaçon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le cycle évolutif des Coléoptères cavernicoles est pratiquement inconnu. Nous venons d'élucider celui de *Speonomus longicornis* Saulcy qui présente des particularités non encore observées jusqu'ici chez les Coléoptères à vie épigée. Nous avons établi ce cycle à l'aide d'élevages effectués au laboratoire.

Conditions d'élevage. — Les imagos récoltés dans la nature sont placés en nid Janet ([1]) maintenus à une température de 10°C, en atmosphère saturée de vapeur d'eau; ils sont nourris de jeunes Grillons. Dans ces conditions, ils paraissent vivre tout à fait normalement et nous avons pu en conserver ainsi pendant deux ans, bien que généralement leur survie ne soit que d'une année.

Accouplement et ponte. — Les copulations, assez fréquentes, se produisent à intervalles irréguliers et durent de 10 à 30 mn. La femelle dépose ses œufs au hasard à la surface du sol ou dans les fentes de celui-ci. D'après nos observations, la ponte s'effectue à n'importe quel moment de l'année et à plusieurs reprises. Chaque femelle pond un *œuf unique* tous les 40 à 50 jours en moyenne, l'intervalle entre deux pontes pouvant varier de 20 à 100 jours. Les dissections d'ovaire corroborent ces faits. Nous avons observé tout à fait exceptionnellement et à deux reprises la ponte simultanée de deux œufs; le deuxième, étroitement accolé au premier et n'atteignant pas la moitié du volume normal, ne s'est pas développé.

([1]) S. Glaçon et G. Le Masne, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1027.

L'*œuf* normal est un ovoïde un peu déprimé à une extrémité, mesurant de 1 à 1,5 mm sur 0,5 à 1 mm.

Développement embryonnaire. — 60 à 70 % des œufs ont un développement embryonnaire normal qui dure 60 jours en moyenne (minimum 40 jours, maximum 80 jours). Il arrive fréquemment que les œufs jeunes soient dévorés par les imagos.

Sous le chorion transparent, on observe la fin du développement embryonnaire et en particulier l'apparition des mandibules qui précède d'une dizaine de jours l'éclosion de la larve. Celle-ci dure quelques heures; la larve s'échappe par une déchirure de l'enveloppe.

Vie larvaire. — La larve, très riche en matières de réserves, est bien mobile dès sa naissance mais son activité dure peu (de quelques heures à quelques jours). Invariablement, au bout de ce laps de temps, la larve se construit une logette; à l'aide de ses mandibules, elle prélève aux morceaux de calcaire placés dans le nid des particules qu'elle assemble ensuite en assises successives pour en faire une logette, de forme sphérique, placée à même le plâtre du nid Janet, soit sur le fond, soit contre les parois. Cette construction, assez rapide, peut s'effectuer en moins d'une journée. Nous avons constaté que, dans certains cas, les larves d'un même nid, avaient tendance à établir leur logette à côté les unes des autres.

En ce qui concerne la construction de la logette, la larve paraît douée d'un pouvoir de régulation assez étendu. Si l'on ouvre sa logette, elle peut, au moins pendant les trois premiers mois, l'abandonner et en construire une autre. Généralement et ce durant toute la vie larvaire, elle se contente de la reboucher, même si l'effraction est répétée.

A l'intérieur de la logette, la larve reste mobile jusqu'à la nymphose. Nous n'avons jamais observé d'emmagasinement de nourriture à l'intérieur de la logette, pas plus d'ailleurs que de prise de nourriture *avant* la construction de la logette. Il semble bien que la larve ne s'alimente pas par voie buccale; elle n'absorbe même pas d'eau car une imprégnation générale du calcaire par le bleu de méthylène n'a fait apparaître aucune coloration ni du tube digestif, ni des téguments.

Jusqu'à la nymphose, nous n'avons observé aucune mue et n'avons trouvé aucune exuvie dans la logette où la larve semble être en diapause.

La mortalité est assez forte pendant les trente premiers jours qui suivent l'éclosion, ce qui est peut-être dû aux conditions d'élevage. Par la suite, on note, à la fin du quatrième mois, une deuxième élévation de la mortalité, qui paraît être en rapport avec la nymphose.

La nymphe. — La larve de *Speonomus longicornis*, dont nous avons donné ailleurs (²) une description détaillée, présente des caractères morpholo-

(²) S. Glaçon, in *Notes biospéologiques* (à paraître en juillet 1953).

giques qui l'éloignent des formes généralement décrites (lesquelles pensions-nous devaient correspondre à des larves secondes). Or nous venons de constater dans nos élevages la transformation d'une larve âgée de presque cinq mois en une nymphe libre, parfaitement constituée, possédant des ptérothèques, et qui indubitablement représente le stade ultime de l'évolution vers l'imago. En l'espace de 48 h, la nymphe est apparue et nous avons retrouvé l'exuvie larvaire rejetée dans la logette.

Là se bornent actuellement nos observations sur le cycle évolutif du Coléoptère cavernicole *Speonomus longicornis*, cycle d'un type très exceptionnel présentant les particularités suivantes :

1° Absence de périodicité dans la reproduction;

2° Lente élaboration d'un seul œuf à la fois; cet œuf, très gros, occupe presque toute la cavité abdominale de la femelle;

3° Larve bourrée de réserves, entrant en diapause dès l'éclosion dans une logette construite par elle-même. Aucune mue ni aucune prise de nourriture n'ont pu être mises en évidence avant la nymphose;

4° Transformation de la larve directement en nymphe.

Nous nous garderons d'affirmer que ce cycle soit identique à celui que suit l'Insecte dans son habitat naturel; tel que nous l'observons, étant donnés ses caractères extraordinaires, on est en droit de se demander s'il est bien normal. Nous pouvons affirmer que, dans nos élevages, il se déroule tel que nous le décrivons ci-dessus.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Conditions de la stolonisation épigame provoquée chez* Syllis prolifera *Krohn*. Note de M. **Marcel Abeloos**, présentée par M. Maurice Caullery.

La stolonisation épigame et la maturité sexuelle anticipées provoquées par ablation de la région de la trompe chez *Syllis prolifera* ne peuvent être obtenues que chez des individus possédant plus de 35 sétigères et dans des fragments comprenant plus de 5 sétigères.

Dans tout tronçon de *Syllis prolifera* privé de la région de la trompe, on observe, en deux ou trois semaines, la transformation d'un certain nombre de segments postérieurs en un stolon épigame contenant des produits sexuels (1). La région de la trompe paraît donc exercer, chez les individus non adultes, une influence inhibitrice de la stolonisation épigame.

Les divers segments du corps montrent une sensibilité décroissante en

(1) M. Abeloos, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1899 et *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 1569.

direction antéro-postérieure aux conditions créées par l'ablation de la trompe, conditions qui provoquent : 1° une subdivision du tronçon en deux régions, à la limite desquelles se constitue une zone morphogénétique comparable à une zone de bourgeonnement; 2° dans la région postérieure, la différenciation des gonocytes et 3° une transformation « épigame » des sétigères, qui acquièrent leurs caractères imaginaux.

1. *Taille des fragments.* — Cette stolonisation provoquée par décapitation ne peut être obtenue que dans des tronçons comprenant plus de cinq sétigères. Dans des fragments plus courts, non seulement il n'apparaît pas de tête stoloniale, mais les produits sexuels ne se développent pas, même si le fragment est prélevé sur un individu en stolonisation spontanée.

Cependant, de tels fragments régénèrent activement à leurs deux extrémités, produisant une tête suivie de deux sétigères et une queue comprenant des segments relativement plus nombreux que dans un fragment long. L'absence de stolonisation ne peut donc être attribuée à un défaut de cellules mésodermiques actives. On ne peut invoquer non plus une insuffisance de matériaux de réserve : la stolonisation peut, en effet, être déclenchée chez des individus soumis à un jeûne préalable d'un mois.

L'absence de stolonisation dans les fragments courts résulte peut-être d'une impossibilité de constitution de la zone morphogénétique de bourgeonnement. Le voisinage d'un blastème de régénération exerce sur la blastogenèse une influence inhibitrice : chez les Oligochètes à bourgeonnement stolonial, notamment, une section suivie de régénération peut provoquer la régression d'une zone de bourgeonnement déjà ébauchée. Une influence semblable pourrait s'exercer dans les tronçons courts de *Syllis* et empêcher leur stolonisation. Si cette interprétation est exacte, il faut admettre que, dans la stolonisation spontanée ou provoquée, le processus primordial est la subdivision de l'individualité, probablement liée elle-même à une altération du métabolisme dans le système mésodermique qui assure son intégration.

2. *Age de l'individu.* — La croissance de l'Annélide est due à la prolifération de nouveaux segments en même temps qu'à l'allongement des segments déjà formés; mais la part relative du premier de ces processus se restreint avec l'âge : si un ver de 3 mm compte environ 30 sétigères, à une longueur de 6 mm ne correspondent que 40 sétigères et, à 10 mm, 60 sétigères.

En sectionnant des *Syllis* d'âges variés, je n'ai observé, chez des individus comptant moins de 35 sétigères, aucun indice de stolonisation après plus d'un mois de survie. Au-dessus de cette taille, par contre, l'effet de la décapitation est toujours net. Le rapport du nombre des segments stolonisés au nombre total de segments est aussi élevé chez un individu

de 40 sétigères que chez un adulte et la durée de la transformation est sensiblement la même.

Si la transformation épigame et la maturité sexuelle sont conditionnées par la suppression d'un facteur humoral « *juvénilisant* », d'origine céphalique, comparable à l'hormone des *corpora allata* des insectes, on voit que le phénomène exige en outre l'acquisition par les tissus de certaines propriétés qui les rendent aptes à réagir aux conditions humorales.

L'âge absolu des tissus ne semble pas être en cause dans cette aptitude puisque, dans un tronçon en stolonisation provoquée, les petits segments nouvellement régénérés à l'extrémité postérieure du tronçon se stolonisent directement.

Ces propriétés réceptrices semblent plutôt liées à la taille globale de l'individu. Elles seraient comparables à celles qui, chez d'autres Annélides, déterminent, à un stade défini de la croissance, la possibilité de la multiplication asexuée par scissiparité ou bourgeonnement et concerneraient le système autorégulateur mésodermique qui maintient l'individualité.

Quoi qu'il en soit, ces conditions générales de la stolonisation ne se trouvent réalisées, chez *Syllis*, qu'à une époque du développement où le facteur inhibiteur d'origine céphalique est déjà présent.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La croissance linéaire et les phases du développement post-embryonnaire chez le Phasme femelle* (Clonopsis gallica *Charp.*). Note de M. **André Voy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La croissance linéaire des segments, des pattes et de leurs articles permet de distinguer deux phases dans le développement post-embryonnaire de *Clonopsis gallica* : une phase « larvaire » s'étendant sur les trois premiers stades, une phase « pré-imaginale » comportant le dernier stade. Le tracé des indices de croissance le long des articles successifs fournit des « gradients » comparables pour les trois pattes.

Des femelles parthénogénétiques de *Clonopsis gallica* Charp., issues d'une souche unique, ont été élevées depuis trois ans au Laboratoire dans des conditions bien définies de température, d'humidité et de nourriture. Les éclosions des œufs pondus ne se sont produites qu'à la suite de la rupture de la diapause embryonnaire déclenchée soit par le froid, soit par la chaleur [1]. Le développement post-embryonnaire comporte cinq mues (y compris la mue imaginale) délimitant quatre stades larvaires successifs, non compris l'imago. J'ai mesuré, à ces divers âges, pour chaque individu, les longueurs du corps, de la tête, du diamètre antéro-postérieur

---

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1138.

de l'œil, des trois segments thoraciques, de l'abdomen, du 10ᵉ tergite, de la plaque sous-génitale et de tous les articles des pattes d'une part, la largeur de la tête entre les deux yeux et les largeurs maxima et minima délimitant l'échancrure du fémur antérieur d'autre part.

La dimension type, prise pour chaque stade, correspond à la moyenne arithmétique calculée sur une vingtaine d'individus.

Phases de la croissance. — Les longueurs respectives de ces diverses dimensions forment approximativement des progressions géométriques régulières pour l'ensemble des trois premiers âges larvaires chez la femelle de *Clonopsis gallica* Charp. Comme chez *Blatta orientalis* L. (2) et *Carausius morosus* Br. (3), les dimensions déterminées pour l'imago sont inférieures à celles données par la progression géométrique valable pour les trois premiers stades larvaires. La dernière mue (imaginale) correspond donc, comme chez ces deux derniers insectes femelles, à une phase à taux de croissance moins élevé, distincte de la phase « larvaire » proprement dite et probablement en relation avec la puberté. A la 2ᵉ phase de croissance, appelée phase « pré-imaginale », comme chez les femelles de la Blatte orientale et du Phasme indien, ne correspond donc qu'un seul âge ou stade.

Gradient de croissance antéro-postérieur. — Pour chaque dimension type, la raison de la progression géométrique larvaire constitue un indice de croissance relative. Leur répartition topographique le long des différents segments du corps permet de tracer un « gradient » de croissance; il présente un maximum dans le mésothorax, un 1ᵉʳ minimum dans l'abdomen et un 2ᵉ dans la tête, aussi bien dans la 1ʳᵉ que dans la 2ᵉ phase, plus accentués dans la première.

Profils de croissance. — *a. Phase « larvaire ».* — Le tracé des indices le long des articles successifs d'une même patte, indique aussi son « gradient » ou profil de croissance. Pendant la phase « larvaire », il montre une allure analogue dans les trois pattes et comporte un 1ᵉʳ minimum dans le trochanter, un 2ᵉ dans le 5ᵉ article du tarse, un maximum dans le tibia pour les pattes antérieure et postérieure, dans le fémur pour la patte moyenne; les autres articles présentant des valeurs intermédiaires régulièrement décroissantes du 1ᵉʳ au 5ᵉ article dans les trois tarses.

b. Phase « pré-imaginale ». — Au cours de la croissance pré-imaginale, les profils des trois pattes demeurent encore comparables dans les quatre premiers articles, avec un minimum dans le trochanter et le 5ᵉ article du tarse, un maximum dans le fémur pour les trois pattes. Les différences

(2) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 207.
(3) *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 251.

régionales dans l'indice de croissance moins accentuées qu'au cours de la phase « larvaire » (comme chez *Blatta orientalis* L. et *Carausius morosus* Br.) indiquent une relation avec la régénération initiale devenue nulle d'une part et la croissance régénératrice moindre d'autre part (¹).

La décroissance régulière dans la région terminale des tarses expliquerait aussi la disparition du 3ᵉ article dans les pattes régénérées atypiques à tarse tétramère.

Les profils de croissance, comparables, chez ces trois insectes, montrent cependant des différences « spécifiques » entre eux, aussi bien dans la première que dans la seconde phase.

Croissance allométrique. — Comme chez *Carausius*, j'ai étudié la croissance linéaire de la patte par rapport au *notum* correspondant. La patte antérieure se distingue aussi, par une allométrie nettement majorante, des pattes moyenne et postérieure à allométrie minorante.

L'allométrie des largeurs maxima et minima du fémur antérieur par rapport au prothorax décèle la variation de forme de son échancrure caractéristique au cours du développement post-embryonnaire. Cette croissance est définie par deux lois successives; le passage de la première à la seconde correspond justement à la mue pré-imaginale.

L'allométrie des largeurs maxima et minima de ce fémur, celle de la largeur de la tête par rapport à la longueur de celui-ci d'une part, celle des deux diamètres de l'œil par rapport à la longueur de la tête d'autre part, présentent ce même changement à la mue pré-imaginale.

Tous ces résultats, chez ces deux Phasmes, montrent des analogies frappantes, « familiales », dont la comparaison avec ceux trouvés pour les Blattes orientale et américaine, ne peut manquer de leur conférer un caractère de généralité valable pour tous les Insectes hétérométaboles.

BIOLOGIE MARINE. — *Observations sur la biologie de* Pinctada margaritifera (*L.*) (*Huître perlière*) *dans les îles Tuamotu*. Note de M. **Gilbert Ranson**, présentée par M. Louis Fage.

Durant mon séjour, de mai à octobre 1952, dans les îles Tuamotu, en particulier à Hikueru et Takume, la température de l'air était de 28-30° (jour), celle de l'eau de 26-28°; tandis que d'octobre à mai, c'est l'été avec des températures maxima de 30-33° (jour) pour l'air, en janvier et en février, d'après les renseignements communiqués par le service météorologique de l'île d'Hikueru.

J'ai examiné au microscope l'état des glandes génitales de milliers

(¹) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 85, 1951, p. 237 et 86, 1952, p. 449.

d'Huîtres perlières, *Pinctada margaritifera* (Linné) ainsi que celui d'autres organismes marins : Cœlentérés (Coraux), Mollusques, Echinodermes, Crustacés, Poissons. J'ai fait de nombreuses pêches planctoniques. Dans le lagon d'Hikueru, j'ai pu noter pour les Huîtres perlières qu'en certains endroits il y a plus de mâles que de femelles; en d'autres c'est l'inverse et enfin ailleurs il y a égalité. Les causes de ces différences n'ont pas été établies. C'est un problème très complexe.

Pendant cette période hivernale, les glandes génitales de *Pinctada margaritifera* ne sont pas fonctionnelles. Elles sont alors presque entièrement vides de produits génitaux. Ce qu'il en reste est dégénérescent. Les œufs, déformés, ont leur noyau décentré; leur protoplasme est formé d'amas granuleux anormaux. Je désigne ces produits dégénérescents sous le nom de « restes de la saison de reproduction ». Le même phénomène a lieu chez les Ostréidés où je l'ai bien observé dans la région de Marennes en France.

Toutefois dans les Tuamotu, quelques-uns (très rares certes) de ces « restes » sont rejetés dans l'eau et des œufs sont fécondés. En effet, j'ai trouvé quelques larves dans le plancton. Le bateau traînait le filet pendant 15 mn ce qui représente un volume d'eau, filtré, considérable. Dans le plancton, récolté pendant ces six mois de l'année, il n'y a pour ainsi dire pas de larves de Mollusques, ni de Crustacés, ni de Poissons; sa masse essentielle étant constituée de Chætognathes, d'Appendiculaires et de Copépodes ou Ostracodes (à Takaroa). D'ailleurs les Coraux, les Echinodermes, les Mollusques lamellibranches ou gastéropodes du lagon et de l'extérieur n'étaient pas en état de reproduction et sur des collecteurs déposés dans le lagon d'Hikueru à divers moments, au cours de cette période, on n'a pas observé de fixation d'organismes.

C'est en octobre seulement que l'on assista à la remontée spectaculaire de certains Poissons dans les lagons, par les « passes ». Leurs glandes génitales étaient proches de la maturité et celles des Mollusques commençaient à être fonctionnelles. La température de l'eau avait augmenté de 2° par rapport à juillet. Il est possible d'ailleurs que des facteurs autres que la température, interviennent dans ce phénomène.

C'est en décembre, janvier et février qu'a lieu la reproduction des Huîtres perlières. Peut-être en est-il de même pour les autres organismes marins de la zone néritique de ces régions. J'ai fait déposer dans le lagon d'Hikueru, en novembre 1952, des milliers de collecteurs. A la fin de février 1953 des quantités considérables de jeunes Huîtres y étaient fixées; on m'en a envoyé des échantillons. Ils avaient deux et trois mois. C'est là une expérience démonstrative.

De décembre à avril il doit y avoir plusieurs émissions de produits génitaux, comme on le constate chez les Ostréidés, mais on ne peut dire

que *Pinctada margaritifera*, dans les Tuamotu, présente deux périodes de reproduction au cours d'une même année.

Ces observations ne concordent pas avec celles de Grand [1] et de Seurat [2], probablement faites avec des moyens trop modestes. Hervé [3] s'approche de la réalité en disant : « dans les Tuamotu les pintadines pondent toute l'année, mais le maximum de la ponte a lieu pendant la période d'octobre à février ». C'est cependant une erreur de croire que dans les régions équatoriales les organismes marins se reproduisent toute l'année.

Dans le lagon de l'île Takapoto, l'Huître perlière n'atteint jamais plus de 8-10 cm de large, alors qu'ailleurs elle atteint facilement 15-20-25 cm. Les valves de sa coquille ne sont jamais très épaisses. Ce n'est pas un état pathologique, car elle paraît très vivace : sa coquille croît normalement, sans irrégularités, sans épaississements. La température de l'eau est la même que dans les autres lagons, mais sa salinité est beaucoup plus élevée : 1030 au lieu de 1025. Le lagon de Takapoto a très peu de communications avec la haute mer, l'évaporation est grande. Les plongeurs souffrent de cet excès de salinité, au sortir de l'eau. J'ai fait des prises de plancton en diverses zones du lagon et j'ai constaté sa pauvreté extraordinaire par rapport aux autres lagons, pourtant peu riches à l'époque de l'année où mes observations ont été faites. Salinité élevée, plancton pauvre, telles sont les causes principales des caractères particuliers des Huîtres perlières de Takapoto, et spécialement de leur nanisme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Remarques au sujet de la tréhalase.*

Note de M. **Marcel Frèrejacque**, présentée par M. Roger Heim.

Le tréhalose, diholoside non réducteur formé par l'union de deux molécules d'α-D glucose, est un glucide que l'on trouve surtout chez les champignons, les algues et quelques bacilles (bacille tuberculeux, bacille de la lèpre).

Difficilement hydrolysé par les acides, ce glucide est scindé par un enzyme, la tréhalase, existant chez les champignons, dans le sérum de certains poissons et crustacés, et chez les insectes. On a signalé également que l'intestin grêle du lapin et celui du cheval sont capables d'hydrolyser le tréhalose, alors que celui de la brebis serait sans action sur ce diholoside. Enfin on a montré indirectement la présence d'une tréhalase chez le Rat,

---

(1) *Revue maritime et coloniale*, 125, 1895, p. 576.

(2) *L'Huître perlière. Nacre et perles*, Paris, 1901, p. 34.

(3) *L'Huître perlière et la perle dans les lagons de l'Archipel des Tuamotu*, 1936, p. 92.

qui voit le glycogène de son foie augmenter après administration de tréhalose ([1]).

Nous avons recherché la tréhalase dans les sucs digestifs *purs* d'animaux supérieurs : les salives du chien, le suc gastrique du porc, le suc pancréatique et la bile du chien se sont révélés incapables d'hydrolyser le tréhalose. N'ayant pu nous procurer du suc intestinal *pur*, nous avons recherché la tréhalase dans une poudre ([2]) de muqueuse intestinale de porc (jejunum et iléon). Cette poudre s'est révélée être une source remarquable de tréhalase.

0,5 g de poudre ont scindé en 14 h à 37°, un tiers du substrat (0,5 g de tréhalose dans 50 cm³ de solution tamponnée à pH 6 avec des phtalates alcalins).

Nous avons également recherché la tréhalase dans des poudres de foies (bœuf, porc et mouton) et de pancréas (porc). Seules, les poudres de foie de bœuf contiennent de la tréhalase.

A 37°, 0,5 g de poudre de foie de bœuf ont scindé en 7 h, un tiers du substrat (0,5 g de tréhalose dans 50 cm³ de solution tamponnée à pH 6).

Il est curieux que les foies de mouton et de porc ne renferment pas trace de tréhalase.

Signalons également que la poudre de foie de bœuf est également une bonne source de β-glucosidase : elle scinde par exemple la salicine avec la plus grande facilité. Par contre, aucun des foies examinés n'est capable d'hydrolyser le saccharose.

On sait que le suc gastrointestinal d'escargot est une source d'enzymes variés. Nous avons eu la curiosité de rechercher s'il contenait une tréhalase : nous avons utilisé pour cela, soit du suc fraîchement recueilli, soit du suc lyophilysé, qui a l'avantage de se conserver parfaitement et d'être plus commode pour les essais comparatifs : nous avons mis facilement en évidence dans ce matériel l'existence d'une tréhalase très puissante ([3]). Ce suc, la poudre de foie de bœuf et celle d'intestin de porc pourraient servir de matières premières commodes pour l'obtention de tréhalase purifiée.

H. Willstaedt et M. Borggard ([4]) ont montré que le pH optimum d'activité de la tréhalase de *Lactarius torminosus* Fr. ex Schaeff, était voisin de 4;

([1]) *Cf.* K. Myrbäck, *Ergebnis Enzymforschung*, 1949, p. 168.

([2]) Cette poudre d'organes, ainsi que celles dont il est question plus loin, est préparée à partir d'organes d'animaux, aussitôt après l'abatage, et dans des conditions ne détruisant pas les enzymes.

([3]) Signalons également que, contrairement aux données antérieures (Barthet et Bierry, *C. R. Soc. Biol.*, 64, 1908, p. 651), nous avons observé que le suc digestif d'escargot hydrolyse *totalement* le gentianose, ainsi d'ailleurs que le raffinose et le mélézitose.

([4]) *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 23 B, 1946, p. 1.

nous avons retrouvé la même valeur pour la tréhalase d'un autre champignon : *Russula sardonia* Fr. Par contre, pour la tréhalase du foie de bœuf, pour celle de l'intestin grêle de mouton comme pour celle du suc digestif d'escargot le pH optimum est voisin de 6. Cette différence d'optimum, facile à mettre en évidence expérimentalement, ne peut s'interpréter qu'en admettant l'existence de deux tréhalases différentes : une tréhalase des végétaux et une tréhalase animale.

La tréhalase est considérée comme une α-glucosidase, peut-être différente de la maltase. Or, nous avons observé que si seule la poudre de foie de bœuf hydrolyse le tréhalose, les foies de bœuf, de mouton et de porc hydrolysent le maltose avec une grande facilité. Dans ces conditions, il faut considérer résolument les tréhalases comme des enzymes distincts de la maltase.

MICROBIOLOGIE. — *Subdivision de quelques types Vi fréquents de* Salmonella typhi *par des lysotypies auxiliaires.* Note de M. **Pierre Nicolle**, M[mes] **Marie Pavlatou** et **Gisèle Diverneau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La trop grande fréquence de quelques types *Vi* de *S. typhi* dans certaines régions limite souvent l'intérêt épidémiologique de la lysotypie. Les lysotypies auxiliaires au moyen de phages anti-O et anti-*Vi* qui sont proposées permettent de subdiviser le type A et le groupe I + IV en 9 sous-types chacun. Cette subdivision, bien qu'encore provisoire, semble répondre à la réalité épidémiologique.

La détermination des types du bacille typhique par les bactériophages *Vi* (lysotypie) présente un grand intérêt en épidémiologie, puisqu'elle permet d'affirmer ou d'exclure l'éventualité d'une filiation entre des cas groupés de fièvre typhoïde. Cependant, dans de nombreux pays, la distribution des types est très inégale : trop peu de types en présence ou prédominance marquée d'un ou de deux d'entre eux. Dans de tels cas, les résultats de la lysotypie risquent de n'avoir qu'une faible signification épidémiologique. Plusieurs améliorations ont été proposées : interprétation de l'action de certains phages *Vi* ([1]), utilisation d'un phage anti-O ([2]), adjonction d'une méthode biochimique ([3]). Mais les avantages de ces améliorations paraissent assez limités.

Nous proposons d'ajouter à la lysotypie *Vi* classique plusieurs lysotypies auxiliaires au moyen de phages *Vi* ou non *Vi*. Sur 60 phages de provenances diverses que nous avons essayés au total, nous en avons retenu 7, tous non *Vi*,

---

([1]) J. M. Desranleau et I. Martin, *Canad. J. Publ. Hlth.*, 41, 1950, p. 128.

([2]) A. Felix et E. S. Anderson, *J. Hyg.*, 49, 1951, p. 349.

([3]) M. Pavlatou et P. Nicolle, *Ann. Inst. Past.*, 1953 (sous presse).

pour subdiviser le type A, et 10, parmi lesquels 3 au moins sont des phages *Vi*, pour subdiviser le groupe I + IV.

1° *Subdivision du type* A. — 309 souches de *S. typhi*, type A, provenant de nombreux pays, ont été réparties en 9 sous-types : Coquilhatville (9 souches), Tananarive (181 souches), Chamblee (31 souches), Welshpool (5 souches), Douala (52 souches), Oswestry (9 souches), Maracaïbo (17 souches), Léopoldville (4 souches), Nancy (1 souche).

La valeur épidémiologique de cette subdivision s'appuie sur les arguments suivants :

a. Origine géographique. — Trois cultures du type A isolées à la même époque à Coquilhatville et appartenant au biotype I sont du sous-type Coquilhatville. Toutes les cultures du type A de Madagascar (8) appartiennent au sous-type Tananarive; toutes les cultures du Cameroun (19), au sous-type Douala; toutes les cultures de la Martinique (5) et de l'A. O. F. (2), ainsi que la grande majorité des cultures du Venezuela (10 sur 13), sont du sous-type Maracaïbo La majorité des souches isolées en Algérie (12) sont du sous-type Tananarive, les autres (3), du sous-type Chamblee. Toutes les souches de Tunisie sont du sous-type Tananarive (26), sauf 1 qui est du sous-type Oswestry. Sur 22 cultures du Vietnam, 21 sont du sous-type Tananarive, 1 du sous-type Oswestry.

b. Constance des sous-types dans les foyers et leur concordance avec les biotypes. — Toutes les cultures d'un même foyer appartenaient, sans exception, au même sous-type et au même type fermentatif (biotype) :

Sous-type Tananarive. — Foyer Butembo : 2 cultures sur 2 (biotype II); foyer Kouba : 4 cultures sur 4 (biotype I); foyer Tunis : 3 cultures sur 3 (biotype I); foyer Massa : 2 cultures sur 2 (biotype I); foyer Asmara : 4 cultures sur 4 (biotype I); foyer San Marino : 2 cultures sur 2 (biotype I); foyer Snasa (Norvège) : 4 cultures sur 4 (biotype I); 1[er] foyer Connecticut : 2 cultures sur 2 (biotype I); 2[e] foyer Connecticut : 2 cultures sur 2 (biotype I); 3[e] foyer Connecticut : 3 cultures sur 3 (biotype I).

Sous-type Chamblee. — Foyer Chamblee : 2 cultures sur 2 (biotype I); foyer Alger : 3 cultures sur 3 (biotype I); 4[e] foyer Connecticut : 7 cultures sur 7 (biotype I); 1[er] foyer Leeds : 2 cultures sur 2 (biotype I); 2[e] foyer Leeds : 2 cultures sur 2 (biotype I).

Sous-type Welshpool. — Foyer Welshpool : 3 cultures sur 3 (biotype I).

Sous-type Douala. — Foyer Katwa : 6 cultures sur 6 (biotype II); foyer Lansing : 3 cultures sur 3 (biotype I); 5[e] foyer Connecticut : 2 cultures sur 2 (biotype I); 2[e] foyer Chamblee : 5 cultures sur 5 (biotype II).

Sous-type Oswestry. — Foyer Oswestry : 7 cultures sur 7 (biotype I).

Sous-type Maracaïbo. — Foyer Maracïabo : 10 cultures sur 10 (biotype I).

Sous-type Léopoldville. — Foyer Léopoldville : 3 cultures sur 3 (biotype I).

2° Subdivision du groupe I + IV. — 145 cultures *Vi* positives non caractérisables par les phages de la lysotypie, mais sensibles au mélange des phages *Vi* I et IV de contrôle (groupe I + IV), sur 150, ont pu être réparties en 9 sous-types : Nice (57 souches), Danube (7 souches), Paris (2 souches), Vietnam (5 souches), Téhéran (3 souches), Autriche (21 souches), Saïgon (31 souches), Cochinchine (1 souche), Iran (18 souches), 5 souches n'ont pas pu être classées.

32 cultures, parmi celles que nous avons reçues du Vietnam, appartiennent au sous-type Saïgon (biotype I) qui ne contient pas une seule culture d'une autre provenance.

Les cultures d'un foyer de Nice, (7) sont du sous-type Nice, dans lequel se trouvent aussi toutes les cultures provenant de l'A. O. F (4), du Cameroun (3) et la majorité des

cultures isolées au Congo Belge (5 sur 7). Toutes ces cultures sont du biotype I. Les 6e et 7e cultures du Congo Belge appartiennent au sous-type Autriche et au biotype II.

Les cultures isolées en France appartiennent au sous-type Nice (17, dont 16 du biotype I et 1 du biotype III) et au sous-type Paris (1 du biotype I).

Au contraire, 40 cultures provenant d'Europe Centrale ont été réparties entre le sous-type Nice (12, dont 10 du biotype I, et 2 du biotype II), le sous-type Danube (7 du biotype I), le sous-type Autriche (18 du biotype II) et le sous-type Iran (3 du biotype II).

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. le **Président**, au nom de la Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place de Membre non résidant, vacante par le décès de M. *Jules Haag*, présente la liste suivante :

En première ligne...........	M. **Louis Néel**, à Grenoble.
En deuxième ligne...........	M. **Maurice Fréchet**, à Charmes-sur-Rhône.
En troisième ligne, ex-æquo *et par ordre alphabétique*.....	MM. **Jean-Lucien Andrieux**, à Grenoble. **Alexandre Dauvillier**, à Bagnères. **René de Mallemann**, à Nancy. **Albert Vandel**, à Toulouse.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 20 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 27 mai 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raymond-Hamet*, Similitude des effets tenseurs des doses moyennes de N-éthyl-noradrénaline chez le Chien normal et des doses fortes d'adrénaline chez le Chien qui a été soumis à l'action d'un sympathicolytique majeur et pur :

Page 2120, 6e ligne de la légende, *au lieu de* 4e, 5e et 7e lignes, *lire* 4e, 5e et 6e lignes.
» » 8e ligne de la légende, *au lieu de* 8,55 cm^3, *lire* 8,55 mg.
» 2122, 11e ligne, *au lieu de* qui, contrairement, *lire* contrairement.
» » 25e ligne, *au lieu de* de 123 à 160, *lire* de 123 à 260.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 29 JUIN 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **MINISTRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE** adresse ampliation du décret, en date du 17 juin 1953, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **PAUL BLOCH-DASSAULT** pour occuper, dans la Section des Académiciens libres, la place vacante par le décès de M. *Justin Jolly*.

Il est donné lecture de ce décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **PAUL BLOCH-DASSAULT** prend place parmi ses Confrères.

BIOLOGIE DES INSECTES. — *Diapauses secondaires et diapauses substitutives, dans l'évolution de certains Insectes.* Note de M. **ÉMILE ROUBAUD.**

On peut observer, chez certains Insectes, des *diapauses secondaires* intervenant à des stades inhabituels du développement. Ces diapauses peuvent être *substitutives* par rapport à la diapause normale primaire et l'annuler. L'interférence de ces divers facteurs d'activité ou d'arrêt peut modifier considérablement le déroulement du cycle évolutif. Des exemples en sont donnés.

Habituellement, chez les Insectes hétérodynames, l'arrêt évolutif spontané (diapause) survient à une phase déterminée, constante, du cycle de développement. Mais ce n'est pas toujours le cas et l'on peut voir, parfois, le phénomène d'inertie évolutive se manifester, chez le même insecte, à des stades différents.

J'ai signalé chez divers Culicides : *Aëdes ægypti* (1), *Aëd. detritus* (2) et, avec J. Colas Belcour, chez *Aëd. geniculatus* (3) l'existence d'une deuxième diapause (diapause secondaire ou deuto-diapause) intervenant à un stade

(1) *Ann. Inst. Pasteur*, 43, 1929, p. 76.
(2) *Bull. Soc. Path. exot.*, 36, 13 oct. 1943, p. 275.
(3) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 871.

éloigné de celui de la diapause normale ou primaire et susceptible de prolonger considérablement la durée du cycle évolutif.

C'est à des phénomènes de même ordre qu'il faut rapporter les arrêts de développement au stade nymphal signalés récemment par L. Biliotti (¹) chez la Processionnaire du chêne, *Thaumatopoea processionea*. Indépendamment d'une diapause hivernale primaire affectant normalement les œufs avant l'éclosion, on voit parfois, chez ce dangereux Bombycien, se manifester une diapause secondaire, à l'état de nymphe, qui reporte à l'année suivante l'éclosion des papillons.

Parfois, la diapause secondaire se montre *substitutive* pour la diapause primaire dont elle suspend les manifestations. J'en donnerai un exemple emprunté à l'évolution d'un bel Orthoptère de l'Afrique du Nord, *Pamphagus elephas* L., dont j'ai pu observer plusieurs générations expérimentales à l'Institut Pasteur de Paris.

Des individus femelles, provenant d'Algérie, furent transportés à Paris, au printemps de 1937 et mis en élevage à une température oscillant toute l'année entre 16° et 30° C., à l'Insectarium chauffé. Des pontes furent obtenues dans le courant de l'été. L'éclosion des jeunes larves survint en octobre, mais celles-ci, quoique libérées de la mue intermédiaire et aptes à se déplacer, demeurèrent à l'état de repos, au premier stade, sans prendre de nourriture, pendant tout l'automne et l'hiver. Après une latence d'environ six mois, l'évolution de ces jeunes larves en diapause s'est poursuivie et, après 5 mues successives, des individus adultes firent leur apparition le 25 avril et le 2 mai 1938.

Ces imagos produisirent des pontes de 2ᵉ génération dans le milieu de l'été 1938 et l'évolution de cette nouvelle génération fut semblable à la première : éclosion des œufs en octobre, libération des larves primaires, qui demeurèrent au repos, comme les précédentes, au stade I, durant l'automne et l'hiver; reprise de l'évolution, au printemps de 1939; apparition de nouveaux imagos, en avril-mai, qui déposèrent, de juin à octobre de cette même année, des œufs de 3ᵉ génération.

Ainsi, pendant les deux premières générations entretenues en captivité, le cycle, à cheval sur deux années successives, a comporté une durée d'environ douze mois, pour chacune. On a vu survenir, dans chaque cas, une période de diapause ou de torpeur hibernale spontanée, qui a maintenu les jeunes larves, quoique parfaitement mobiles, libérées de l'œuf et de la mue intermédiaire, en condition d'inertie évolutive, pendant six mois, au stade I, malgré la permanence de conditions thermiques favorables au développement.

(¹) *Comptes rendus*, 256, 1953, p. 1703.

Brusquement, en 1939, le mode évolutif de la 3e génération se modifie sans causes apparentes. Une diapause dans l'œuf se substitue à la diapause larvaire précédente. Aucun des œufs pondus, de juin à octobre 1939, ne parvient à l'éclosion dans le cours de cette même année. C'est seulement *un an plus tard*, en août et septembre 1940, que les larves primaires de 3e génération apparaissent. On constate alors que l'évolution se produit désormais sans arrêt. Les mues successives sont constatées du 4 octobre 1940 au 2 février 1941. Les adultes nés en février, soit à une époque beaucoup plus précoce qu'antérieurement, commencent à pondre, dès le 15 mars, des œufs de 4e génération.

La durée totale de l'évolution de cette 3e génération, caractérisée par la substitution brusque d'une diapause dans l'œuf à la diapause larvaire initiale, a dépassé 20 mois, au lieu de 12 et s'est étalée sur trois années, de 1939 à 1941, au lieu de deux. Le cycle s'est trouvé retardé, tout d'abord, dans ses manifestations actives, par l'avènement de la diapause substitutive dont la durée fut double de celle de la diapause larvaire, puis l'insecte, ayant été rappelé à un métabolisme actif, après cette longue période d'hibernation dans l'œuf, le cycle s'est, finalement, trouvé accéléré par suite de la disparition de tout arrêt évolutif à l'état de larve.

Ces phénomènes me paraissent avant tout subordonnés à des conditions d'hibernation (athermobiose) insuffisantes au cours de la diapause primaire et qui entraînent une reprise prématurée de la torpeur. Une nouvelle période hibernale intervenant à cette phase peut alors amener la suppression de la diapause habituelle.

J'ai montré naguère ([5]), qu'on peut faire disparaître le caractère *dormant* des œufs, chez certaine variété de l'*Anopheles claviger*, en soumettant les femelles-mères, avant leur ponte, à une hibernation anticipée. Le repos imposé par le froid à l'organisme maternel agit à la manière d'une diapause substitutive : il libère la descendance d'une période obligatoire d'inertie évolutive ([6]).

Diapauses secondaires et diapauses substitutives ne peuvent manquer d'introduire dans le cycle des Insectes qui en sont l'objet, une marge de variations considérables, qui retentira également, par surcroît, ainsi que l'a bien compris M. E. Biliotti pour la Processionnaire du chêne, sur l'ensemble écologique de leurs prédateurs et parasites.

([5]) Œufs dormants chez un biotype européen de l'*Anopheles claviger* Meig. (*Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1867).

([6]) De même qu'inversement la rétention des œufs dans un organisme maternel fatigué charge la descendance d'un potentiel d'inertie obligatoire, comme je l'ai montré chez divers Insectes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Résultats confirmatifs sur la répartition du rubidium dans les graines*. Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Didier Bertrand**.

Les recherches que nous avons entreprises sur la teneur des graines en rubidium ([1]) ont apporté la preuve de la présence du métal alcalin en quantités mesurables ([2]) dans tous les échantillons, près d'une centaine, que nous avons analysés.

Elles ont, en outre, donné à penser qu'une certaine relation existe entre la teneur des graines et celle des plantes dont elles proviennent. Dans les cas où nous avions déjà déterminé les proportions de rubidium contenues dans les plantes entières ([3]), c'est-à-dire dans les cas des plantes croissant en France ou dans les régions limitrophes, la teneur des graines apparaissait notablement inférieure à celle des plantes-mères.

Comme il existe, d'autre part, un rapport entre la teneur en rubidium et la place de la plante dans la classification naturelle des espèces, on devait s'attendre à retrouver au moins une trace de ce rapport par l'analyse de la graine.

Pour être fixés plus sûrement à ce sujet, nous avons éliminé de nos résultats ceux qui ont porté sur des graines de régions chaudes, dont nous n'avions pu analyser les plantes qui les avaient fournies et qui sont en général assez différentes des nôtres à plusieurs égards, et nous avons accru la liste restante, ne représentant plus que 78 espèces, de 50 nouveaux résultats, obtenus par l'analyse de graines récoltées en France.

Ces nouvelles graines ont été, comme les précédentes, triées avec soin pour écarter les impuretés, et les dosages effectués, à quelques exceptions près, sur des poids de graines de l'ordre de 2 g.

Le tableau I présente, à l'exemple des précédents, les noms des espèces analysées, placées d'après leur teneur croissante en rubidium, cette teneur étant exprimée en milligrammes par kilogramme de graines séchées à + 110° C.

En fusionnant les résultats antérieurs mis à part avec ceux que nous faisons connaître aujourd'hui, on arrive à l'ensemble du tableau II, alors qu'il a été trouvé dans les plantes entières les quantités indiquées au tableau III.

Cet ensemble de résultats confirme la présence de quantités dosables de rubidium dans les graines et apporte l'assurance que ces quantités sont notablement inférieures à celles des plantes-mères. Le nombre des espèces étudiées est, en outre, assez grand pour affirmer chez les Crucifères,

---

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2065.
([2]) *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1539.
([3]) *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 343.

les Papillionacées et les Labiées, parmi les Dicotylédones, les Graminées, parmi les Monocotylédones, l'existence d'un rapport au point de vue de la teneur en rubidium entre la position systématique de la plante et la graine qui en perpétue l'espèce.

TABLEAU I.

Nom des graines.	Rubidium (mg/kg de matière sèche).	Nom des graines.	Rubidium (mg/kg de matière sèche).
Poireau	1,4	Tabac	7,8
Mâche	1,6	Fenugrec	7,9
Galeopsis Tetrahit	2,1	*Smyrnium olusatrum*	7,9
Thym	2,2	Digitale jaune	8,1
Primevère (Coucou)	2,3	Onagre	8,1
Lin	2,6	Patience	8,1
Galeopsis dubia	3,5	Compagnon blanc	8,4
Viola elatior	3,6	Nielle des blés	8,8
Giroflée rouge	4,4	Silène vésiculeux	9,4
Kaki (*)	4,5	Saponaire	9,9
Épinard	4,5	Cresson de fontaine	11,5
Pavot cornu	5,0	*Erysimum dubium*	11,8
Digitale pourpre	5,2	Cabaret des oiseaux	12,7
Benoîte	5,7	Bourse à pasteur	13,0
Linaire commune	5,7	*Carex silvatica*	14,8
Viscaria viscosa	5,8	Souci des champs	15,0
Allium flavum	5,8	Garance pellerine	15,4
Scrofulaire noueuse	5,8	Tabac des paysans	16,4
Ajonc	5,9	Pâquerette	17,1
Nigelle de Damas	6,1	Sauge écarlate	17,5
Réséda sauvage	6,1	*Setaria viridis*	17,7
Psoralea bituminosa	6,9	Plantain moyen	20,8
Navette	7,2	Garance des teinturiers	21,2
Mauve sauvage	7,3	*Galinsoga parviflora*	23,8
Chanvre	7,5	Cumin	33,2

(*) Cette espèce de *Diospyros* a été introduite, il y a longtemps, dans le midi de la France d'où proviennent les graines analysées ici.

TABLEAU II.

Groupes végétaux considérés.	Nombre des espèces analysées.	Teneur moyenne en Rb par espèce (mg/kg de matière sèche).
Crucifères	15	10,9
Papillionacées	18	9,5
Labiées	18	7,0
Graminées	14	6,6
Autres familles	63	10,3
Au total	128	9,6

TABLEAU III.

Groupes végétaux considérés.	Nombre des espèces analysées.	Teneur moyenne en Rb par espèce (mg/kg de matière sèche).
Crucifères	26	23,4
Papillionacées	33	16,5
Labiées	25	11,0
Graminées	35	12,5
Autres familles	109	16,3
Au total	228	17,9

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une forme donnée à la recherche des systèmes triples orthogonaux.* Note de M. **Georges Bouligand.**

Comme je l'ai signalé [1], à un système triple orthogonal (S) arbitrairement donné, on peut adjoindre de diverses manières un système (P) de la même nature et réduit à des plans dans les trois familles. On détermine ainsi une équation aux dérivées partielles du premier ordre, algébrique et du second degré en p, q, satisfaite par les six familles de (S) et de (P).

On peut songer à deux choix simples de (P), celui où il est formé avec les plans

$$x = c_1, \qquad y = c_2, \qquad z = c_3,$$

les c étant constants; et celui où il est formé avec les plans

$$x - y = d_1, \qquad x + y = d_2, \qquad z = d_3,$$

les d étant constants. Les trois familles de (S), dont aucune n'est supposée se confondre avec les plans $z =$ const., seront des intégrales communes à deux équations

$$(1) \qquad \mathrm{A}p + \mathrm{B}q + pq = 0.$$

$$(2) \qquad \mathrm{G}p + \mathrm{H}q + \frac{p^2 - q^2}{2} = 0.$$

On peut lier A, B, G, H de manière que les trois droites, distinctes de Oz et communes aux cônes décrits, en vertu de (1) et (2) par la droite portant le vecteur $\overrightarrow{\mathrm{OU}}(p, q, -1)$ soient les arêtes d'un trièdre trirectangle. Un tel trièdre (T) choisi sur le premier cône détermine le second cône s'il doit être circonscrit à (T). Pour que (1) et (2) définissent dans l'espace un champ de trièdres trirectangles, il n'intervient donc qu'une seule condition. Elle s'écrit

$$(\Gamma) \qquad \mathrm{GB} - \mathrm{HA} + \frac{1}{2} = 0.$$

(1) G. Bouligand, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2193.

Mais il faut de plus exprimer l'existence d'intégrales communes à (1) et (2). A ce titre, elles doivent entraîner la condition suivante :

$$(A+q)[(G_x+pG_z)p+(H_x+pH_z)q]+(B+p)[(G_y+qG_z)p+(H_y+qH_z)q]$$
$$-(G+p)[(A_x+pA_z)p+(B_x+pB_z)q]-(H-q)[(A_y+qA_z)p+(B_y+qB_z)q]=0.$$

Le coefficient de pG_z+qH_z se réduit, d'après (1) à $-(Ap+Bq)$; et celui de pA_z+qB_z se réduit, d'après (2) à $Gp+Hq$. D'où une forme simplifiée $\psi=0$ de la condition ci-dessus

$$(A+q)(G_xp+H_xq)+(B+p)(G_yp+H_yq)-(G+p)(A_xp+B_xq)$$
$$-(H-q)(A_yp+B_yq)-(G_zp+H_zq)(Ap+Bq)+(A_zp+B_zq)(Gp+Hq)=0.$$

On est ramené à exprimer, dans le plan des p, q, que la conique $\psi=0$ appartient au faisceau ponctuel d'hyperboles équilatères contenant (1) et (2) ce qui donne, outre la condition (Γ), trois équations entre les fonctions inconnues A, B, G, H et leurs dérivées premières, celles-ci intervenant linéairement.

Le système ainsi obtenu exprime, sous une forme algébrique nouvelle, la recherche générale des systèmes triples orthogonaux. En vertu de (Γ) on peut le réduire à un système ne contenant que trois fonctions inconnues dont les dérivées premières figurent linéairement. Toutefois, la recherche dans ce sens de solutions particulières apparaît pénible, même en prenant le cas d'invariance par les translations suivant Oz, cas où la condition $\psi=0$ se simplifie pourtant d'une manière immédiate.

Malgré cela, ce qui précède a l'intérêt suivant : des systèmes triples dont toutes les surfaces, sauf un nombre fini, sont partout à paratingent plan (ce qui exclut la présence d'arêtes de rebroussement ou de points coniques) sont inclues dans la famille, assez restreinte en général, des solutions d'une équation de type (1) ou (2) ayant la même propriété. D'où le problème de discuter, pour un tel type d'équation de l'existence d'un ensemble plus ou moins riche de surfaces intégrales offrant, sur toute leur étendue, le caractère de régularité indiqué. Il se peut aussi qu'un système triple orthogonal Ω, régulier à ce point de vue dans une région donnée R, y détermine une équation de type (1), et que les trois familles de Ω soient des surfaces intégrales *paratingentes* [2]. En général, les fonctions A, B sont alors continues et sans dérivées et l'on peut présumer que dans R, en des cas assez larges, les intégrales paratingentes qui précèdent soient les seules. C'est pour ces raisons qu'il est opportun d'immerger les trois familles du système dans l'ensemble des solutions d'une équation du *premier ordre*.

([2]) G. BOULIGAND, *Rev. Scient.*, 86, 1948, p. 226-227 et 232 ; J. COLMEZ, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 65, 1948, p. 71-100.

HYDRAULIQUE. — *Cheminement de l'eau dans un massif d'enrochements.* Note de M. **Léopold Escande.**

Le cheminement de l'eau à travers un massif de pierres, avec une vitesse appréciable, met en jeu des pertes de charges proportionnelles au carré de la vitesse.

Au cours d'une mission en Yougoslavie, divers problèmes nous ont été posés à propos des conditions régissant l'écoulement accidentel d'une crue à travers un barrage en enrochements, sans interposition de masque étanche, pendant la période de construction.

Nous résumons, dans cette Note, certaines recherches préliminaires, relatives au cheminement de l'eau à travers un milieu perméable constitué par des galets concassés, à angles plus ou moins vifs, d'un volume unitaire moyen de 48 cm^3.

Nous sommes partis de l'hypothèse que, pour des nombres de Reynolds suffisants, l'écoulement doit atteindre un degré de turbulence élevé (changements de direction, variations de section, etc.). La perte de charge i par unité de longueur doit alors varier comme le carré de la vitesse brute d'infiltration V :

$$V^2 = Bi, \tag{1}$$

B désignant une constante que nous appelons le coefficient de perméabilité turbulente du milieu.

1° Pour le vérifier, nous avons étudié l'écoulement sous pression à l'intérieur d'une conduite verticale (diamètre 40 cm) à travers un massif d'épaisseur égale à 402 cm. Sur la figure 1, sont représentées, pour divers débits q les courbes donnant la perte de charge ξ en fonction de la distance d parcourue par l'eau à l'intérieur du massif. On observe que la perte de charge est plus forte dans la partie inférieure que dans la partie supérieure, par suite du tassement des pierres sous le poids du massif.

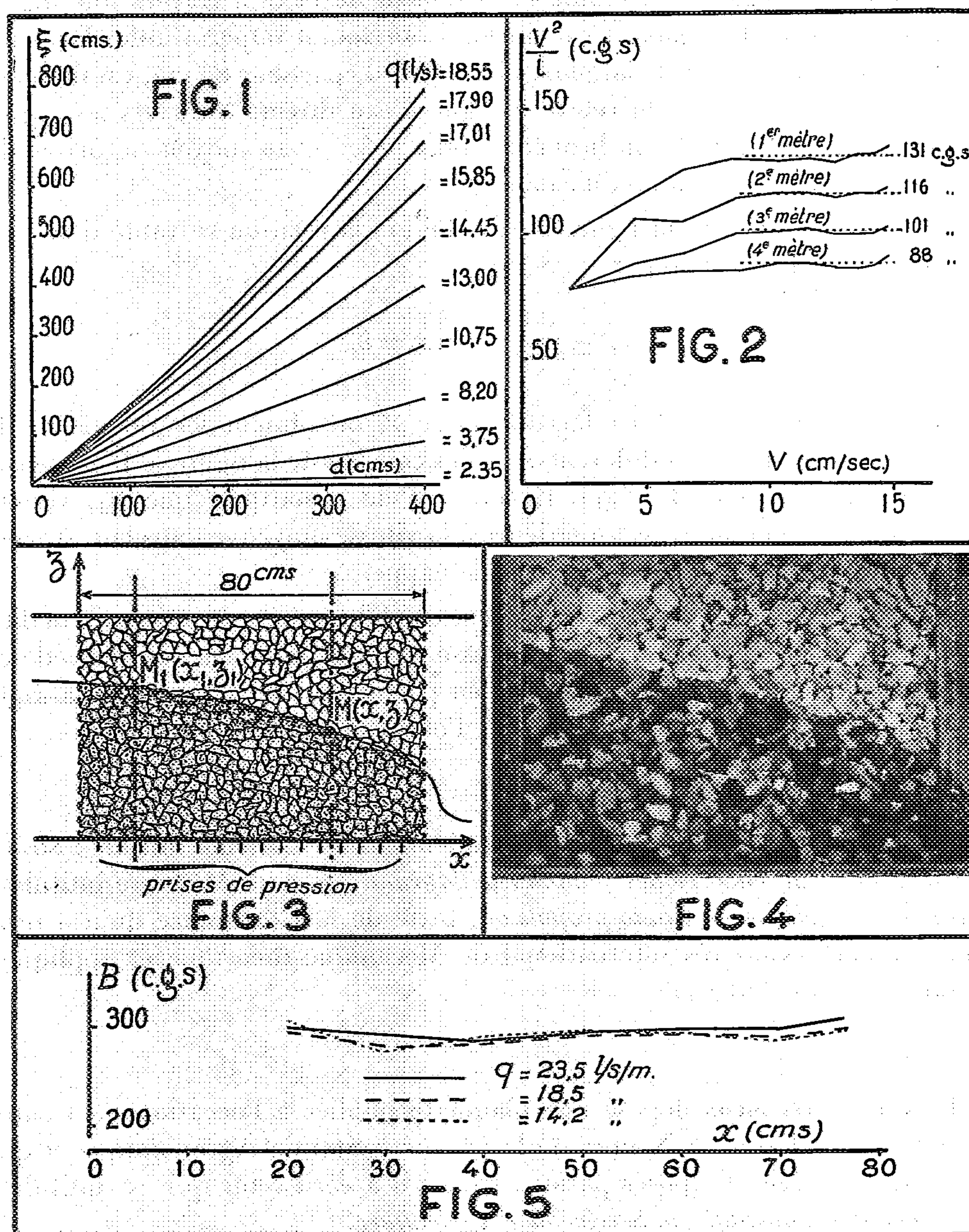
En construisant les courbes donnant V^2/i en fonction de V, i désignant la perte de charge entre deux sections déterminées, on constate (*fig.* 2), que ces courbes, d'abord ascendantes, deviennent pratiquement horizontales dès que V dépasse 9 cm/s.

Ce résultat confirme l'hypothèse faite : l'infiltration correspond à un régime nettement turbulent pour lequel les pertes de charge sont proportionnelles au carré de la vitesse.

La valeur constante finalement obtenue, est celle du coefficient de perméabilité turbulente B. Ce coefficient varie beaucoup avec le tassement, prenant les valeurs successives suivantes, dans la traversée du massif de haut en bas :

	B.		B.
1er mètre	131 C. G. S.	3e mètre	101 C. G. S.
2e »	116 »	4e »	88 »

Dans une autre expérience, le massif, d'épaisseur 100 cm est à l'intérieur d'une conduite, à section carrée (30×30 cm) que l'on place successivement verticale, inclinée, puis verticale de nouveau. Le tassement résultant des dépla-



cements de la conduite et du passage de l'eau dans les diverses expériences, se traduit par une variation de B : pour la conduite verticale, B prend la valeur 210 C. G. S. dans les expériences initiales, et la valeur 120 C. G. S. dans la dernière série de mesures.

En dehors du tassement, l'étendue et la forme de la section droite de l'écoulement peut jouer également un rôle, eu égard à la valeur relativement faible de celle-ci vis-à-vis de la grosseur des pierres.

3° Nous avons également étudié l'écoulement de l'eau à travers une digue d'épaisseur constante reposant sur un fond horizontal imperméable. Dans un canal de verre de 30 cm de largeur, un massif, d'épaisseur 80 cm, est traversé par un débit q (*fig.* 3). On relève la ligne d'eau directe à travers les glaces latérales (*fig.* 4) et, de façon beaucoup plus précise, au moyen de prises de pression réparties sur le fond du canal.

Avec les notations de la figure 3 et la loi (1) la relation suivante doit être satisfaite entre deux sections S_1 et S :

$$(2) \qquad 3q^2\frac{x-x_1}{z_1^3-z^3} = \text{const.} = B.$$

En prenant $x_1 = 10$ cm et en faisant varier x, on obtient les valeurs de B données, pour trois débits différents, par les courbes de la figure 5. B est sensiblement constant et égal à 290. Il convient de remarquer que V_1, vitesse brute V dans la section S_1, est inférieure à la vitesse moyenne dans la traversée du massif, par suite de l'abaissement de la nappe.

Conclusion. — Ces expériences montrent que l'hypothèse de proportionnalité de la perte de charge au carré de la vitesse se vérifie très bien dès que celle-ci atteint une valeur suffisante : tel serait en particulier le cas pour le passage accidentel d'une crue à travers un massif d'enrochements.

M. Maurice Roy fait hommage à l'Académie d'un fascicule intitulé : *Structure de l'onde de choc et des flammes déflagrantes* et d'un Mémoire intitulé : *Synthèse énergétique de l'auto-propulsion*, texte de la Conférence qu'il a prononcée au VIIIe Congrès international de Mécanique théorique et appliquée d'Istanbul, le 26 août 1952.

M. Albert Demolon dépose une plaquette publiée à l'occasion du Centenaire de la fondation, à Nantes, de la première Station Agronomique et qui renferme une série d'exposés parmi lesquels il a écrit celui qui est intitulé : *La science expérimentale au Service de l'Agriculture*.

M. Corneille Heymans adresse une série de tirages à part de ses travaux de pharmacologie.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre non résidant en remplacement de M. *Jules Haag*, décédé.

Le scrutin donne les résultats suivants :

	1er tour.	2e tour.	3e tour.
Nombre de votants	63.	63.	62.
	Nombre de suffrages		
M. Louis Néel	16	29	35
M. Maurice Fréchet	26	28	26
M. Alexandre Dauvillier	7	3	1
M. René de Mallemann	7	3	
M. Jean-Lucien Andrieux	5		
M. Albert Vandel	2		

M. **Louis Néel** ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

L'**Université de Bristol** invite l'Académie à prendre part à la Cérémonie du Jubilé de la « **Long Ashton Research Station** », qui aura lieu le 23 juillet 1953.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Archives géologiques du Cambodge, du Laos et du Viêt-Nam, n° 1. *Le gisement de charbon du col des Cerfs (Délégation de Hongay, Province de Quang-Yên, Nord Viêt-Nam)*, par Jean Romieux.

2° Préservation de l'enfance contre la tuberculose. *Œuvre Grancher. Cinquantenaire*, 1903-1953.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Sur une proposition de M. Bing.* Note (*) de M. **Isaac Kapuano**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

A la question soulevée par MM. Knaster et Kuratowski à savoir si tout continu plan borné non dégénéré et homogène est une courbe de Jordan, M. Bing répond négativement. Notre Note contredit un résultat de sa démonstration.

MM. Knaster et Kuratowski (1) ont soulevé la question suivante : Est-ce que tout continu plan borné non dégénéré et homogène est une courbe de Jordan ?

M. Waraszkiewicz (2) esquissa une démonstration donnant une réponse affirmative et M. Choquet en déduisit un résultat plus général (3).

Toutefois M. Bing (4) a donné une démonstration en vue de prouver l'existence d'un continu M borné non dégénéré situé dans un plan $\mathfrak{P}$, indécomposable et cependant homogène. Rappelons ici l'une des propriétés (que nous désignerons par $\mathcal{B}$) de M donnée par M. Bing. Dans tout ce qui suit, on pose $\{1, 2, \ldots, n, \ldots\} = \mathrm{I}$ et $\{1, 2, \ldots, n\} = \mathrm{I}_n$.

Définition 1. — On appelle *chaîne de* M une famille ordonnée C de domaines ouverts simplement connexes $\Sigma_k \subset \mathfrak{P}$ avec $k \in \mathrm{I}_n$ et ayant les propriétés suivantes :

1° La condition nécessaire et suffisante pour que $\Sigma_i \cap \Sigma_j = \emptyset$ est $|j-i| > 1$.

2° Pour tout $k \in \mathrm{I}_n$ on a $\Sigma_k \cap \mathrm{M} \neq \emptyset$ et de plus $\mathrm{M} \subset \bigcup_{k \in \mathrm{I}_n} \Sigma_k$.

Soit ∂_k le diamètre de Σ_k. On appelle *module de la chaîne* C le nombre $\partial = \text{borne sup.}\ \partial_k$.

Définition 2. — Soient $\mathrm{C}^k = \{\Sigma_i^k\}_{i \in \mathrm{I}_{n_k}}$ des chaînes de M dont les modules tendent vers zéro avec $1/k$. Alors $\mathrm{P} = \lim_{k=\infty} \Sigma_1^k$ et $\mathrm{Q} = \lim_{k=\infty} \Sigma_{n_k}^k$ supposés non vides sont dits les *extrémités de* M et chacune des chaînes C^k une *chaîne de* P *à* Q.

La propriété $\mathcal{B}$ en question peut alors s'énoncer comme suit : M possède deux extrémités P et Q et est limite de chaînes emboîtées C^k de P à Q.

Or les remarques qui vont suivre ne semblent pas en accord avec certains résultats de M. Bing.

1. *Soit* $\mathfrak{P}$ *un plan,* $\mathrm{P}, \mathrm{Q} \in \mathfrak{P}$ *deux points distincts arbitraires,* $\mathrm{K} \subset \mathfrak{P}$ *un continu, limite de chaînes emboîtées* C^k *de* P *à* Q *et situés dans* $\mathfrak{P}$. *Désignons par* Γ_P *et* Γ_Q *les familles des sous-continus propres de* K *admettant respectivement pour extrémité* P *et* Q. *Alors de deux éléments quelconques appartenant à une même famille* (Γ_P *ou* Γ_Q) *l'un contient l'autre.*

(*) Séance du 22 juin 1953.

(1) Problème 2, *Fund. Math.*, 1, 1920, p. 223.

(2) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1388.

(3) *Comptes rendus*, 219, 1944, p. 542.

(4) *Duke Math. J.*, 15, n° 3, 1948, p. 729-741.

En effet, par P il ne passe qu'un seul composant et il a pour extrémité le point P. (De même pour Q.)

II. *Soit* K *un continu, limite de chaînes emboîtées* C^k *du point* P_0 *au point* Q_0 *et* P *un point non extrémité de* K. *Il existe alors deux sous-continus* $\mathcal{C}_1$ *et* $\mathcal{C}_2$ *de* K *ayant même extrémité* P *et tels que* $\mathcal{C}_1 \cap \mathcal{C}_2 = \{P\}$.

Il existe en effet un point P_1 et une sous-chaîne propre γ^{i_0} d'une chaîne C^{i_0} de K tels que P et P_1 soient extrémités d'un continu $\mathcal{C}_1 \subset K$, tout point de $\mathcal{C}_1$ étant dans un élément de γ^{i_0}. Supposons que pour tout n l'élément $\Sigma^n_{p_n} \in C^n$ recouvrant P soit unique. Désignons par $\Sigma^n_{p_{n_1}}$ un élément recouvrant P_1 et supposons qu'on ait $p_{n_1} < p_n$. Soit π_0 un domaine polygonal ouvert de $\mathfrak{L}$ recouvrant P, ne contenant pas les extrémités de K et tel que $\overline{\Sigma}^1_{p_1} \subset \pi_0$. Supposons de plus que si $\Sigma^1_k \in C^1$ et que $\Sigma^1_k \subset \pi_0$ alors $\overline{\Sigma}^1_k \subset \pi_0$. Cela étant soit $\Sigma^1_{s_1}$ l'élément de plus petit indice inférieur tel que $s_1 > p_1$, que tous les Σ^1_i pour $p_1 \leqq i < s_1$ soient dans π_0 et que $\Sigma^1_{s_1} \cap (\overline{\pi}_0 - \pi_0) \neq \emptyset$. Il existe alors un domaine polygonal ouvert π_1 contenant tous les Σ^1_i et disjoint dc $\Sigma^1_{s_1+1}$. Supposons construit le domaine polygonal π_{n-1}. Soit η_{n-1}, supposé positif, la distance de $\Sigma^{n-1}_{s_{n-1}}$ à $\overline{\pi}_{n-1} - \pi_{n-1}$. Soit C^n une chaîne de K dont les éléments sont chacun dans un élément de C^{n-1} et ∂_n le module de C^n tel qu'on ait $\partial_n < (\eta_{n-1}/2)$. Soit $\Sigma^n_{s_n}$ l'élément obéissant aux conditions de $\Sigma^1_{s_1}$ quand on y remplace 1 par n et 0 par $n-1$. Il existe dès lors un domaine polygonal ouvert π_n contenant à son intérieur tous les $\overline{\Sigma}^i_j$ pour $1 \leqq i \leqq n$ et $p_n \leqq j < s_n$ et disjoint de $\bigcup_{i \in I_n} \Sigma^i_{s_i+1}$. Le point $P_2 = \lim_{n=\infty} \Sigma^n_{s_n}$ est dès lors extrémité d'un sous-continu $\mathcal{C}_2$ de K ayant pour autre extrémité P et tel que $\mathcal{C}_2 \subset \bigcap_{n \in I} \pi_n$. Si l'on avait $\mathcal{C}_1 \cap \mathcal{C}_2 \neq \{P\}$ alors il y aurait trois valeurs i, j, $n \in I$ avec $|j-i| > 1$ tel que $\Sigma^n_i \cap \Sigma^n_j \neq \emptyset$ contrairement à la définition d'une chaîne.

De I *et* II *il résulte qu'un continu plan borné homogène ne saurait avoir d'extrémités.*

Il serait intéressant de voir avec quelle partie du mémoire de M. Bing cette affirmation est en contradiction.

Au théorème 12 de M. Bing les points P_n et Q_n envisagés par M. Bing sont des extrémités de M [cela résulte du (4) de son énoncé].

Dans la démonstration de son théorème 13, les points R et S sont dans des composants différents de M. Dès lors, ou bien ils sont extrémités ou bien il n'est pas possible d'avoir pour tout $i \in I$ une chaîne C^i à modules inférieurs à $1/i$ qui aille de R à S, les C^i étant emboîtées. Si en effet cela était possible, il existerait un sous-continu propre M_0 de M ayant pour extrémités R et S et les composants de R et S ne seraient pas différents dans M. On voit de même que si P_n n'est pas extrémité de M, le théorème 12 ne s'applique pas.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Problèmes aux limites*. II.
Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Suite d'une Note ([1]); introduction de la notion d'ouvert de Soboleff.

On garde les notations de la Note ([1]).

1. *Ouverts de Soboleff*. — On prend l'ouvert Ω connexe, et la dimension $n \geq 3$. On désigne par q le nombre donné par $1/q = (1/2) - (1/n)$; par q' le nombre lié à q par $(1/q) + (1/q') = 1$; par p un nombre compris entre 1 et q.

On désigne par B-L(Ω) l'espace des distributions $T \in \mathcal{D}'_\Omega$ telles que $(\partial/\partial x_i) T \in L^2(\Omega)$ pour tout i, avec la semi-norme $\left(\sum_{i=1}^{n} \|(\partial/\partial x_i) T\|_{L^2}^2\right)^{1/2}$, et par B-L$^\cdot(\Omega)$ l'espace de Hilbert quotient du précédent par les constantes ([2]).

Toute distribution $T \in$ B-L(Ω) est localement une fonction $\in L^q$ (application du théorème de Kryloff-Schwartz Soboleff) ([3]).

Définition. — Un ouvert Ω est dit ouvert de Soboleff d'ordre q (en abrégé, ouvert de type $(S)_q$) si dans toute classe $T^\cdot \in$ B-L$^\cdot(\Omega)$ il existe un élément $T \in L^q(\Omega)$. Si Ω est de mesure finie, il est utile d'introduire la notion plus générale : l'ouvert Ω est de type $(S)_p$ si tout élément $T \in$ B-L(Ω) est dans $L^p(\Omega)$.

Exemples. — Tout ouvert relativement compact ayant pour frontière une variété continuement différentiable par morceaux est de type $(S)_2$ (Nikodym), tout ouvert relativement compact étoilé par rapport à un point de frontière continuement différentiable, l'intérieur du complémentaire de l'ouvert précédent, un demi-espace, sont des ouverts de type $(S)_q$.

On désigne par $\mathcal{E}^1_{p,2}(\Omega)$ l'espace de Banach des fonctions $u \in L^p(\Omega)$ avec $(\partial/\partial x_i) u \in L^2(\Omega)$ et la norme $\|u\|_{L^p} + \left(\sum_{i=1}^{n} \|(\partial/\partial x_i) u\|_{L^2}^2\right)^{1/2}$. Par application du théorème de Banach sur les isomorphismes on a :

a. Si Ω est de type $(S)_q$ et de mesure infinie, il existe une constante $S(\Omega)$ ne dépendant que de Ω telle que pour tout $u \in \mathcal{E}^1_{q,2}$ on ait l'inégalité

$$(1) \qquad \| u \|_{L^q} \leq S(\Omega) . \| u \|_1, \qquad \| u \|_1 = \left(\sum_{i=1}^{n} \left\| \frac{\partial u}{\partial x_i} \right\|_{L^2}^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

(*) Séance du 15 juin 1953.

([1]) J.-L. Lions, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2373.

([2]) *Cf.* Nikodym, *Fund. Math.*, **21**, 1933, p. 129, 150 et Deny, *Acta, Math.*, **82**, 1950, p. 107 à 183, B-L signifie ; Beppo Levi.

([3]) *Cf.* Schwartz, *Théorie des distributions*, II, Hermann, Paris, 1951.

b. Si Ω est de type $(S)_p$ et de mesure finie, il existe une constante $S'(\Omega)$ telle que pour tout $u \in \mathcal{E}^1_{p,2}(\Omega)$ on ait

$$(2) \qquad \inf_c \| u + c \|_{L^p} \leqq S'(\Omega).\| u \|_1 \qquad (c = \text{const}).$$

Cas particulier : $p = 2$; l'inégalité (2) s'écrit, en posant $(S'(\Omega))^2 = P(\Omega)$,

$$(3) \qquad \int_\Omega | u |^2 dx - \frac{1}{\text{mes}\,\Omega} \left| \int u . dx \right|^2 \leqq P(\Omega). \| u \|_1^2 ;$$

c'est *l'inégalité de Poincaré* ([4]).

Notons encore le résultat : si Ω est un ouvert relativement compact *quelconque*, l'injection de $\mathcal{E}^1_{q,2}(\Omega)$ dans $L^{q-\varepsilon_0}(\Omega)$, $\varepsilon_0 > 0$ quelconque, est complètement continue.

2. *Applications*. — On suppose pour simplifier que Ω est de type $(S)_q$; on désigne par $\mathcal{D}^1_{q,2}$ l'adhérence de $\mathcal{D}_\Omega$ dans $\mathcal{E}^1_{q,2}$ et par V un sous-espace vectoriel fermé quelconque de $\mathcal{E}^1_{q,2}$ contenant, strictement ou non, $\mathcal{D}^1_{q,2}$. On désigne par $\mathcal{H}^\star$ l'espace des $u \in \mathcal{E}^1_{q,2}$ avec $D.u \in L^{q'}$, D opérateur différentiel comme dans ([1]), n° 1 ([5]). Soit $N^\star(V, D)$ l'espace des $u \in V$ tels que $D.u \in L^{q'}$ et qui vérifient $\langle D.u, \bar{v} \rangle = \sum_{i,j=1}^n \int_\Omega g_{ij}(\partial/\partial x_j)\, u . (\partial/\partial x_i) \bar{v} . dx$ pour tout $v \in V$ (le crochet désigne la dualité entre $L^{q'}$ et L^q).

PROBLÈME 1. — *Trouver* $u \in \mathcal{H}^\star$ *solution de*

$$(E) \qquad D.u = f,$$

f donné dans $L^{q'}$, *avec la condition aux limites* $h - u \in N^\star(V, D)$, *où h est donné dans* $\mathcal{H}^\star$.

Exemples. — Si $V = \mathcal{D}^1_{q,2}$ c'est le problème de Dirichlet; si $V = \mathcal{E}^1_{q,2}$ c'est le problème de Neumann. Exemples analogues à ceux de ([1]).

THÉORÈME 1. — *a. Si* Ω *est un ouvert de type* $(S)_q$ *de mesure infinie, ou bien de mesure finie, l'espace* V *ne contenant pas les fonctions constantes, le problème* 1 *admet une solution unique dépendant continuement des données.*

b. Si V *contient les fonctions constantes, la condition nécessaire et suffisante pour que le problème* 1 *admette une solution (déterminée alors à une constante additive près) est que l'on ait*

$$\int_\Omega (D.h - f)\, dx = 0.$$

Remarques. — 1° Il est possible d'introduire des opérateurs frontières comme dans ([1]).

([4]) *Cf.* POINCARÉ, *Rend. Palermo*, 1894 p. 76 et COURANT-HILBERT, *Methoden der Mathematischen Physik* (II). Berlin, 1937.

([5]) On peut généraliser et prendre $(\partial/\partial x_i) g_{ij}$ localement $L^{q'}$; ceci est valable dans ([1]).

2° Le problème de Dirichlet peut être traité de façon plus générale : on cherche u dans $\mathcal{E}^1_{q,2}$, h est donné dans $\mathcal{E}^1_{q,2}$, f est donné dans $(\mathcal{D}^1_{q,2})'$, espace dual de $\mathcal{D}^1_{q,2}$, et la condition aux limites est $h - u \in \mathcal{D}^1_{q,2}$.

3° On peut considérer des cas où Ω n'est pas connexe, et étudier notamment des problèmes de transmission.

4° Généralisation facile au cas de systèmes de N équations.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Homomorphismes et applications complètement continues*. Note de M. **Laurent Schwartz**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Généralisation de certains théorèmes de la théorie de Riesz.

On ne considère que des espaces vectoriels topologiques, localement convexes et séparés.

Théorème 1. — *Soient u et v deux applications linéaires continues d'un espace localement convexe* E *dans un autre* F. *Supposons que u soit un isomorphisme de* E *sur u(E), que u(E) soit fermé, et que v soit complètement continue* (1). *Alors $w = u + v$ est un homomorphisme* (2), *son noyau* N *est de dimension finie, et son image est fermée.*

L'hypothèse relative à v signifie qu'il existe sur E une semi-norme continue p, telle que l'ensemble V des $x \in E$ satisfaisant à $p(x) \leq 1$ ait une image $v(V)$ relativement compacte. Soit $W = V \cap N$; on a $u(W) = -v(W)$ qui est précompact; u étant un isomorphisme, W est précompact, donc N est de dimension finie (3). En restreignant u et v à un supplémentaire topologique de N, on est ramené au cas où $N = 0$. Supposons donc w biunivoque, et soit $\mathfrak{U}$ un ultrafiltre sur E, tel que $w(\mathfrak{U})$ converge dans F. Tout revient à montrer que $\mathfrak{U}$ a une limite.

Soit a la limite (finie ou infinie) de $p(x)$ suivant $\mathfrak{U}$. Supposons d'abord $a < +\infty$. Alors $(a+1)V \in \mathfrak{U}$, donc $v(\mathfrak{U})$ converge dans F, et par suite $u(\mathfrak{U})$ converge dans F. Comme $u(E)$ est fermé et que u est un isomorphisme, $\mathfrak{U}$ converge dans E.

Montrons maintenant que $a = +\infty$ est impossible. Sinon, $w[x/p(x)]$ convergerait vers zéro suivant $\mathfrak{U}$, et $v[x/p(x)]$ aurait une limite; donc $u[x/p(x)]$ aussi, et par suite $x/p(x)$ aurait une limite y_0. On aurait $p(y_0) = 1$ et $w(y_0) = 0$, ce qui contredit la biunivocité de w. C. Q. F. D.

Théorème 2. — *Soient u et v deux applications linéaires continues d'un espace*

(1) Au sens de J. Leray, *Acta Sci. Math. Szeged*, 12, 1950, p. 177-186.

(2) Au sens de N. Bourbaki, *Top. Gén.*, chap. III, § 2, n° 7.

(3) *Cf.* N. Bourbaki, *Esp. Vect. Topo.*, chap. I, p. 30, remarque 1.

localement convexe E *dans un autre* F. *Supposons que u soit un homomorphisme faible de* E *sur* F, *que v soit complètement continue, et que u satisfasse à la condition* :

(K) *Tout compact convexe de* F *est contenu dans l'image par u d'un compact convexe de* E.

Alors $w = u + v$ *est un homomorphisme faible de* E *sur un sous-espace fermé de codimension finie de* F.

Munissons les duals E′, resp. F′, de la topologie $\mathcal{T}_c$ de la convergence uniforme sur les compacts convexes de E, resp. F. Comme $v(V)$ est relativement compact, la transposée ${}^t v$ transforme le polaire ([4]) de $v(V)$ en une partie équicontinue, donc relativement compacte, de E′; il s'ensuit que ${}^t v$ est complètement continue. En vertu de l'hypothèse (K), la convergence de $z' \in F'$ vers zéro équivaut à la convergence de ${}^t u(z')$ vers zéro. Donc ${}^t u$ est un isomorphisme de F′ sur ${}^t u(F')$. Or, u étant un homomorphisme faible, ${}^t u(F')$ est faiblement fermé ([5]), donc fermé pour $\mathcal{T}_c$.

Ainsi ${}^t u$ et ${}^t v$ vérifient les hypothèses du théorème 1. Donc :

a. ${}^t w(F')$ est fermé pour $\mathcal{T}_c$; mais $\mathcal{T}_c$ est intermédiaire entre les topologies $\sigma(E', E)$ et $\tau(E', E)$ ([4]), donc ${}^t w(F')$ est aussi faiblement fermé, ce qui prouve que w est un homomorphisme faible ([5]).

b. ${}^t w$ est un homomorphisme pour les topologies $\mathcal{T}_c$; pour ces topologies, le dual de E′ (resp. F′) est E (resp. F), d'après le raisonnement de (*a*). Donc ${}^t w$ est un homomorphisme pour $\sigma(F', F)$ et $\sigma(E', E)$, et $w(E)$ est fermé.

c. le noyau de ${}^t w$ est de dimension finie, donc $w(E)$, qui est fermé, est de codimension finie. C. Q. F. D.

COROLLAIRE DU THÉORÈME 2. — *Soient* E *et* F *deux espaces de Fréchet* ([6]), *u une application linéaire continue de* E *sur* F, *v une application linéaire complètement continue de* E *dans* F. *Alors* $w = u + v$ *applique* E *sur un sous-espace fermé de codimension finie de* F.

En effet, u est un homomorphisme (théorème de Banach), et *a fortiori* un homomorphisme faible. En outre on voit aisément que la condition (K) est vérifiée du fait que E et F sont des espaces de Fréchet.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Classes de fonctions indéfiniment dérivables presque périodiques de spectre donné*. Note de M. **PIERRE LALAGUË**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Inégalités liant les bornes supérieures des modules des dérivées successives de telles fonctions.

([4]) *Cf.* J. DIEUDONNÉ et L. SCHWARTZ, *Ann. de l'Inst. Fourier*, 1, 1949, p. 61-102, n° 2.

([5]) *Cf.* J. DIEUDONNÉ, *Annales E. N. S.*, 59, 1942, p. 107-139, th. 14.

([6]) Au sens de N. BOURBAKI, *Esp. Vect. Topo.*, chap. II, p. 59.

Soient $\{M_n\}$ $(n=1, 2, \ldots)$, une suite de nombres positifs M_n dont une infinité sont supposés finis, et E un ensemble de nombres $\lambda > 0$ tels que $\lambda \leqq \underline{\lim}_{n \to \infty} M_n^{1/n}$. Définissons $\{M_n^E\}$, suite régularisée de $\{M_n\}$ par rapport à E, par $T(r) = \overline{\text{borne}}_{n \geq 1} r^n/M_n$, $r > 0$, et $M_n^E = \overline{\text{borne}}_{\lambda \in E} \lambda^n/T(\lambda)$. Soient $N(r)$ le plus grand entier tel que $T(r) = r^{N(r)}/M_{N(r)}$, $\{n_i\}$ $(i=1, 2, \ldots)$, la suite des valeurs entières de $N(r)$, rangées par ordre croissant, telles que $n_i = N(\lambda)$ pour au moins un $\lambda \in E$, E_i l'ensemble des $\lambda \in E$ tels que $N(\lambda) = n_i$, $t_i = \overline{\text{borne}}_{\lambda \in E_i} \lambda$, $\tau_i = \overline{\text{borne}}_{\lambda \in E_i} \lambda$. On a $t_1 \leqq \tau_1 \leqq t_2 \leqq \tau_2 \ldots$. Pour $n = n_i$, $M_{n_i}^E = M_{n_i}$. Pour $n_i < n < n_{i+1}$, on a

$$(1) \qquad M_n^E = \max(\tau_i^{n-n_i} M_{n_i},\ t_{i+1}^{n-n_{i+1}} M_{n_{i+1}}).$$

Théorème 1. — *Soit* F *la famille des fonctions* $f(x)$ *de la variable réelle* x, *indéfiniment dérivables, presque périodiques au sens de Bohr ainsi que leur dérivées, de spectre contenu dans* E. *Si* $|f^{(n)}(x)| \leqq M_n$ $(n=1, 2, \ldots)$, *on a* $|f^{(n)}(x)| \leqq 6 e^2 n M_n^E$ $(n=1, 2, \ldots)$. *Dans le cas particulier où* E *est une suite de nombres* λ_i *tels que* $\lambda_{i+1}\lambda_i^{-1} \geqq k > 1$, *on a* $|f^{(n)}(x)| \leqq 4k(k-1)^{-1} M_n^E (n=1, 2, \ldots)$.

La démonstration est basée sur (1) et sur la possibilité, étant donnés deux nombres réels α et β tels que $0 < \alpha < \beta$, d'exprimer tout polynome trigonométrique $P(x)$ presque périodique d'exposants λ_i comme somme de deux polynomes $Q(x)$ et $R(x)$ tels que

$$|Q^{(p)}(x)| \leqq (\beta+\alpha)(\beta-\alpha)^{-1} \lambda_\beta^p \overline{\text{borne}} |P(x)|$$

et

$$|R^{(p)}(x)| \leqq 2\beta(\beta-\alpha)^{-1} \lambda_\alpha^{p-n} \overline{\text{borne}} |P_n(x)|,$$

p et n entiers tels que $0 < p < n$, λ_β étant le plus grand exposant de $P(x)$ inférieur à β, λ_α le plus petit exposant de $P(x)$ supérieur à α. Dans le cas où E est l'ensemble des entiers positifs, on obtient une nouvelle démonstration de l'inégalité de Gorny [1] liant les bornes supérieures des modules des dérivées d'une fonction périodique.

Appelons $C^E\{M_n\}$, resp. $K^E\{M_n\}$, l'ensemble des fonctions $f(x) \in F$ telles que $|f^{(n)}(x)| \leqq c^n M_n$, resp. $|f^{(n)}(x)| \leqq k M_n$ $(n=1, 2, \ldots)$, c et k étant des constantes ne dépendant que de f.

Théorème 2. — *Étant données deux suites* $\{M_n\}$ *et* $\{M'_n\}$ *telles que*

$$\lim_{n \to \infty} M_n^{\frac{1}{n}} = \lim_{n \to \infty} M'^{\frac{1}{n}}_n = +\infty,$$

une condition nécessaire et suffisante pour que $C^E\{M_n\} \subset C^E\{M'_n\}$ *est que* $(M_n^E)^{\frac{1}{n}} = O\left(M'^{\frac{1}{n}}_n\right)$, $n \to \infty$. *Si* E *est une suite de nombres* λ_i *tels que* $\lambda_{i+1}\lambda_i^{-1} \geqq \Lambda > 1$,

(1) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1245.

une condition nécessaire et suffisante pour que $K^E\{M_n\} \subset K^E\{M'_n\}$ *est que* $M^E_n = O(M'_n)$, $n \to \infty$.

On montre que la condition est suffisante grâce au théorème 1, qu'elle est nécessaire en considérant, dans le cas général,

$$F(x) = \sum_{i=1}^{\infty} 2^{-i}\left[T^{-1}(t_i)\cos\left(\lambda_{i_1}x + \frac{\pi}{4}\right) + T^{-1}(\tau_i)\cos\left(\lambda_{i_2}x + \frac{\pi}{4}\right)\right],$$

dans le second cas

$$\Phi(x) = \sum_{i=1}^{\infty}\left[T^{-1}(t_i)\cos\left(t_i x + \frac{\pi}{4}\right) + T^{-1}(\tau_i)\cos\left(\tau_i x + \frac{\pi}{4}\right)\right],$$

avec les notations indiquées au début de la Note, λ_{i_1} et λ_{i_2} étant des exposants appartenant à E, assez voisins respectivement de t_i et τ_i.

TOPOLOGIE. — *Quelques calculs de groupes d'homotopie.* Note de M. **Jean-Pierre Serre**, présentée par M. Jacques Hadamard.

L'étude de la suspension de Freudenthal $E: \pi_i(\mathbf{S}_2) \to \pi_{i+1}(\mathbf{S}_3)$, amorcée dans une Note antérieure (1), conduit au calcul des groupes $\pi_i(\mathbf{S}_3)$ pour $i \leq 11$. A partir de là, et en utilisant les valeurs des groupes $\pi_i(SO(n))$, $i \leq 8$, on obtient le calcul des groupes $\pi_{n+i}(\mathbf{S}_n)$, $i \leq 8$ (2).

1. *Homologie et homotopie de l'espace* Q_3. — Cet espace est défini dans la Note (1), à laquelle nous renvoyons pour toutes les notations. On détermine l'algèbre de cohomologie $H^*(Q_3, Z)$ par un calcul de suite spectrale; le résultat est le suivant :

Lemme 1. — $H^i(Q_3, Z) = 0$ *pour* $i = 1, 2, 4$; $H^3(Q_3, Z) = Z$; *le 2-composant de* $H^i(Q_3, Z)$ *est nul pour* $i = 5, 6, 8, 9, 11, 12$; *celui de* $H^7(Q_3, Z)$ *est isomorphe à* Z_2; *celui de* $H^{10}(Q_3, Z)$ *est isomorphe à* Z_2 *et est engendré par le cup-produit du générateur de* $H^3(Q_3, Z)$ *avec le générateur du 2-composant de* $H^7(Q_3, Z)$.

Soit f une application de $\mathbf{S}_3$ dans Q_3 qui définisse, par passage à l'homologie, un isomorphisme de $H_3(\mathbf{S}_3)$ sur $H_3(Q_3)$; une telle application existe d'après le lemme précédent. Soit Q'_3 le « mapping-cylinder » de f; on sait que l'on a $\mathbf{S}_3 \subset Q'_3$; un calcul simple de suite spectrale permet alors de déduire du lemme 1 le résultat suivant :

Lemme 2. — *Le 2-composant de* $\pi_i(Q'_3, \mathbf{S}_3)$ *est isomorphe à* $\pi_{i-1}(\mathbf{S}_5 | 2)$ *pour* $i \leq 9$; *celui de* $\pi_{10}(Q'_3, \mathbf{S}_3)$ *est isomorphe à un quotient de* $\pi_9(\mathbf{S}_5 | 2)$.

(1) J.-P. Serre, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1340.

(2) Ces groupes étaient connus pour $i \leq 5$; nous ne reproduisons donc pas leurs valeurs ici. Pour $i = 6, 7, 8$ on n'avait que des résultats partiels (*cf.* notamment H. Toda, *J. Inst. Poly. Osaka*, **3**, 1952, p. 43-82).

($\mathbf{S}_5 \mid 2$ désigne le complexe obtenu en attachant à $\mathbf{S}_5$ une cellule de dimension 6 par une application de degré 2 de sa frontière).

Le lemme 2 entraîne l'existence d'une suite exacte :

$$\pi_9(\mathbf{S}_5 \mid 2) \to {}^2\pi_9(\mathbf{S}_3) \to {}^2\pi_9(Q_3) \to \pi_8(\mathbf{S}_5 \mid 2) \to \ldots$$

où ${}^2A$ désigne le 2-composant du groupe abélien A.

2. *Groupes d'homotopie de* $\mathbf{S}_3$. — En combinant la suite exacte du n° 1 avec la suite exacte obtenue dans la Note ([1]) :

$$\ldots \to \pi_i(\mathbf{S}_2) \xrightarrow{E} \pi_{i+1}(\mathbf{S}_3) \to \pi_{i-1}(Q_3) \to \pi_{i-1}(\mathbf{S}_2) \to \ldots,$$

on retrouve les résultats de ([1]), et en outre :

Théorème 1. — $\pi_9(\mathbf{S}_3) = Z_3$, $\pi_{10}(\mathbf{S}_3) = Z_{15}$, $\pi_{11}(\mathbf{S}_3) = Z_2$.

On peut prendre pour générateur de $\pi_9(\mathbf{S}_3)$ l'élément $\omega \circ E^3\omega$, où $\omega \in \pi_6(\mathbf{S}_3)$ désigne l'application introduite par Blakers et Massey. Je ne connais pas de forme explicite des générateurs des groupes $\pi_{10}(\mathbf{S}_3)$ et $\pi_{11}(\mathbf{S}_3)$.

3. *Les groupes* $\pi_{n+6}(\mathbf{S}_n)$. — En utilisant la suspension de Freudenthal et le fait que les groupes $\pi_6(SO(n))$ sont nuls si $n \geqq 5$ [*voir* ([3])], on tire assez facilement du théorème 1 les résultats suivants :

Théorème 2. — $\pi_{10}(\mathbf{S}_4) = Z_2 + Z_{24}$, $\pi_{n+6}(\mathbf{S}_n) = Z_2$ *si* $n \geqq 5$.

Le générateur de $\pi_{n+6}(\mathbf{S}_n)$, $n \geqq 5$, est égal à $E^{n-4}\nu'_4 \circ E^{n-1}\nu'_4$, ν'_4 désignant la fibration de Hopf : $\mathbf{S}_7 \to \mathbf{S}_4$ ([4]).

4. *Les groupes* $\pi_{n+7}(\mathbf{S}_n)$. — Au moyen des fibrations classiques, ainsi que de la fibration Spin $(7)/G_2 = \mathbf{S}_7$, due à A. Blanchard et A. Borel ([5]), on obtient tout d'abord :

Lemme 3. — $\pi_7(SO(n)) = Z$ *pour* $n = 5, 6, 7$ *et* $n \geqq 9$; $\pi_7(SO(8)) = Z + Z$ ([6]).

Utilisant ce lemme, le théorème 1, et la suspension de Freudenthal, on trouve alors :

Théorème 3. — $\pi_{11}(\mathbf{S}_4) = Z_{15}$, $\pi_{12}(\mathbf{S}_5) = Z_{30}$, $\pi_{13}(\mathbf{S}_6) = Z_{60}$, $\pi_{14}(\mathbf{S}_7) = Z_{120}$, $\pi_{15}(\mathbf{S}_8) = Z + Z_{120}$, $\pi_{n+7}(\mathbf{S}_n) = Z_{240}$ *si* $n \geqq 9$.

Signalons que, pour tout $n \geqq 3$, le 2-composant de $\pi_{n+7}(\mathbf{S}_n)$ est contenu dans l'image de J : $\pi_7(SO(n)) \to \pi_{n+7}(\mathbf{S}_n)$.

5. *Les groupes* $\pi_{n+8}(\mathbf{S}_n)$. — On démontre, de la même façon que précédemment :

Lemme 4. — $\pi_8(SO(5)) = 0$, $\pi_8(SO(6)) = Z_{24}$, $\pi_8(SO(7)) = Z_2 + Z_2$,

---

([3]) A. Borel et J.-P. Serre, *Groupes de Lie et puissances réduites de Steenrod* (article à paraître à l'*Amer. J. of Math.*, Prop. 19.4).

([4]) Le fait que $E^{n-4}\nu'_4 \circ E^{n-1}\nu'_4$ est non nul résulte également d'un théorème de J. Adem (*Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 38, 1952, p. 720-726, th. 5.1). *Voir* aussi H. Toda, *loc. cit.*

([5]) A. Borel, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1378.

$\pi_8(SO(8)) = Z_2 + Z_2 + Z_2$, $\pi_8(SO(9)) = Z_2 + Z_2$, $\pi_8(SO(n)) = Z_2$ *pour* $n \geq 10$ ([6]).

D'où :

THÉORÈME 4. — $\pi_{12}(\mathbf{S}_4) = Z_2$, $\pi_{13}(\mathbf{S}_5) = Z_2$, $\pi_{14}(\mathbf{S}_6) = Z_2 + Z_{24}$, $\pi_{15}(\mathbf{S}_7) = Z_2 + Z_2 + Z_2$, $\pi_{16}(\mathbf{S}_8) = Z_2 + Z_2 + Z_2 + Z_2$, $\pi_{17}(\mathbf{S}_9) = Z_2 + Z_2 + Z_2$, $\pi_{n+8}(\mathbf{S}_n) = Z_2 + Z_2$ *pour* $n \geq 10$.

Signalons que, pour tout $n \geq 5$, $J : \pi_8(SO(n)) \to \pi_{n+8}(\mathbf{S}_n)$ est biunivoque ([7]) et que $\pi_{n+8}(\mathbf{S}_n)$ est somme directe de Z_2 et de l'image de J.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur une solution approchée du problème de l'onde solitaire*. Note de M. **ACHUYT APTÉ**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons d'indiquer une solution approchée du problème de l'onde solitaire, présentant une crête à point anguleux. Le principe de notre méthode s'inspire d'une suggestion de M. P. Danel. Des indications de M. J. Kravtchenko nous ont été également utiles.

Dans le plan de la variable complexe $f = \Phi + i\psi$, considérons le domaine F, limité par les segments rectilignes :

$$-\infty \leq \Phi \leq 0, \quad \psi = 0; \quad \Phi = 0; \quad \frac{1-k}{k} \leq \psi \leq 0;$$

(k étant une constante réelle > 1); $0 \leq \Phi \leq \infty$; $\psi = (1-k)/k$; $-\infty \leq \Phi \leq \infty$, $\psi = -1$. Dans le cas de la variable complexe $Z = X + iY$ envisageons le domaine D, limité par les demi-droites $X = 0$, $0 \leq Y \leq \infty$; $0 \leq X \leq \infty$, $Y = 0$; $X = (1/h)$, $1 \leq Y \leq \infty$; (h étant une constante > 0); $(1/h) \leq X \leq \infty$, $Y = 1$. Soit $f = f(Z)$, la fonction analytique, holomorphe dans F, qui réalise l'application conforme de F sur D, de manière à associer les couples de points homologues ci-après : $f = 0$, $Z = 0$; $f = -\infty + i\psi$, $Z = \infty + iY$; $f = \infty + i\psi$ et $Z = X + i\infty$.

Appelons A (ou A′) le point $f = [(1-k)/k]i$ {ou $Z = Z[(1-k)/k]i$}; L, l'image dans le plan Z de la demi-droite $\psi = (1-k)/k$, $-\infty \leq \Phi \leq 0$. Il est aisé de vérifier que L fait un angle $\pi/3$ avec OY en A′. Soit L′, la ligne symétrique de L relativement à OY : L + L′ forment une ligne présentant en A′ un point anguleux d'ouverture $2\pi/3$ et admettant une asymptote parallèle à OX. Le problème consiste à disposer des paramètres h et k de manière que le long de L (donc de L + L′), la quantité

$$(1) \qquad \varepsilon = \left| \left(\frac{V^2}{2} + gY \right) - \left(\frac{V_\infty^2}{2} + gY_\infty \right) \right|, \qquad V = \left| \frac{df}{dZ} \right|$$

([6]) Ces résultats on été obtenus indépendamment par G. F. Paechter (*Some problems in algebraic homotopy*, à paraître).

([7]) Cette remarque est due à I. M. James (*The iterated Freudenthal suspension operator*, à paraître).

s'écarte le moins possible de zéro. Si l'écart est faible, il est clair que $f=f(z)$, défini dans la portion F' de F $[1-k)/k \leqq \psi \leqq 0,\ -\infty \leqq \Phi \leqq 0]$ étendue par symétrie par rapport à $\Phi=0$ fournit l'expression approchée du potentiel complexe de l'onde solitaire se propageant dans le plan Z sur le fond plan $Y=0$ dont $L+L'$ serait le profil.

Soit Δ, la bande indéfinie : $-\infty \leqq x \leqq \infty,\ -1 \leqq y \leqq 0$ du plan $z=x+iy$. Effectuons la représentation conforme des domaines F et D sur Δ, de manière que les origines et les infinis se correspondent. Posons :

$$\omega=\frac{df}{dz}=\xi+i\eta; \qquad W=\bar{\xi}+i\bar{\eta}=-\frac{df}{dZ}.$$

On vérifie aisément que les formules

$$(2)\qquad \begin{cases} \pi f=\log\dfrac{\omega-1}{\omega+1}-\dfrac{1}{k}\log\dfrac{\omega-k}{\omega+k}-i\pi\left(1-\dfrac{1}{k}\right), \\ \pi z=\log\dfrac{\omega^2-1}{\omega^2+1} \end{cases}$$

et

$$(3)\qquad \begin{cases} \pi Z=\log\dfrac{W+1}{W-1}+\dfrac{i}{h}\log\dfrac{W+ih}{W-ih}+\pi\left(\dfrac{1}{h}+i\right), \\ \pi z=\log\dfrac{W^2-1}{W^2+h^2}-i\pi\log h^2+\log k^2, \end{cases}$$

où les logarithmes ont des déterminations faciles à fixer — réalisent les applications conformes des plans hodographes w et W sur les plans F, D et Δ. On tire de là :

$$(4)\qquad W^2=\frac{a^2w^2}{b^2-w^2}, \qquad \text{avec}\quad a^2=\frac{h^2(k^2-1)}{h^2+k^2}, \qquad b^2=1+a^2.$$

La ligne L est donnée par les équations paramétriques :

$$(5)\qquad \begin{cases} \pi Y=\text{arc ctg}\ \dfrac{1-|W|^2}{2\bar{\eta}}+\dfrac{1}{h}\text{arg cth}\dfrac{h^2+|W|^2}{2h\bar{\eta}}, \\ \pi X=\text{arg cth}\ \dfrac{1+|W|^2}{2\bar{\xi}}+\dfrac{1}{h}\text{arc ctg}\ \dfrac{h^2-|W|^2}{2h\bar{\xi}}, \end{cases}$$

où W s'exprime en fonction de w au moyen de (4) et où $\bar{\eta}$ peut être calculé en fonction de la même variable à partir de (2), (3) et (4). Si l'on fait varier le long de l'image, dans le plan de $w=\xi+i\eta$, du segment $-\infty \leqq \Phi \leqq 0$, $\psi=(1-k)/k$, les formules(5) donnent une représentation paramétrique de L, alors que (4) et (5) permettent d'évaluer ε [*cf.* (1)] en fonction de la même variable. Des calculs numériques laborieux, et dont le détail sera donné ailleurs, montrent alors que $|\varepsilon| \leqq 0{,}3\ \%$ sur L si l'on prend $h=1{,}8499$, $k=1{,}5518$. On a donc une excellente solution approchée du problème posé.

Voici quelques propriétés de la solution. Le rapport de la hauteur de la crête

à la hauteur de l'asymptote horizontale de L est dans le cas ci-dessus de 1,844; ce résultat doit remplacer celui de Mc Cowan [1] : 1,78. La cote Y(X) de L décroît dans tout l'intervalle $0 \leq X \leq \infty$. La courbure du profil L en A′ est égale 10 fois environ la profondeur de la houle à l'infini; on voit que dans le voisinage de A′ l'approximation est de premier ordre seulement.

AÉRODYNAMIQUE. — *Limite sonique de la résistance d'ondes d'un aéronef.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

1. Sous certaines réserves correspondant aux approximations des calculs, la résistance d'ondes d'un aéronef se déplaçant dans un fluide compressible à vitesse supersonique tend, lorsque cette vitesse diminue et s'approche de 1, vers la limite définie par l'expression

$$R = \frac{\rho V^2 I}{4\pi}, \qquad I = -\int_0^1 \int_0^1 S''(x) S''(y) \ln|x-y|\, dx\, dy$$

(S, surface de la section de l'aéronef normale à la vitesse V, à l'abscisse x, la longueur totale étant prise pour unité; $S''(x)$, dérivée seconde de S par rapport à x; ρ masse spécifique).

2. L'emploi de l'expression ci-dessus exige une connaissance précise de la dérivée seconde $S''(x)$. Une intégration par parties à l'aide de la formule de Riemann transforme l'intégrale I :

$$I = \int_0^1 \frac{S'^2(x)\, dx}{x(1-x)} + \frac{1}{2}\int_0^1 \int_0^1 \left[\frac{S'(x) - S'(y)}{x-y}\right]^2 dx\, dy.$$

La nouvelle expression présente les avantages ci-après :

elle n'introduit que la dérivée première $S'(x)$;

elle montre clairement que la résistance est positive;

elle ne contient pas de logarithme;

— lorsque S est représentable par un polynome nul pour $x = 0$ et $x = 1$, les intégrations ne portent que sur des polynomes et sont immédiates.

3. Il est commode d'utiliser l'analyse harmonique pour rechercher une représentation par un polynome. A cet effet, il suffit de poser

$$x = \sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}[1 - \cos\alpha],$$

et d'effectuer l'analyse harmonique de $S'(x)$ en fonction de α :

$$S'(x) = \sum a_p \cos p\alpha.$$

Un développement limité de cette forme correspond à un polynome en x.

---

(1) *Cf. Phil. Mag.*, **38**, 1894, p. 351.

4. La formule initiale conserve un sens si $S''(x)$ présente des discontinuités finies, non seulement pour $x = 0$ et $x = 1$, mais en un nombre fini de points de l'intervalle.

Il faut alors prendre des précautions pour la transformation et la formule, plus compliquée, n'est pas explicitée ici.

Une application importante concerne l'étude de l'influence d'un appendice, qui présente une variation d'aire continue, sauf à ses extrémités. La résistance totale est alors la somme de la résistance de l'aéronef proprement dit, de la résistance de son appendice et d'une résistance d'interaction. Cette dernière n'est pas nécessairement positive.

HYDRAULIQUE. — *Sur les précautions à observer dans l'emploi des modèles réduits à distorsion.* Note de M. **Oscar Maggiolo**, transmise par M. Charles Camichel.

Certains procédés utilisés pour accroître la rugosité des modèles à distorsion empêchent la réalisation de la similitude hydraulique.

On connaît l'importance des modèles réduits à distorsion pour l'étude des problèmes d'hydraulique fluviale. En effet, celle-ci conduit, très souvent, à l'adoption d'une échelle verticale nettement supérieure à l'échelle horizontale, en raison de la nécessité d'obtenir, dans le modèle, une turbulence suffisante, sans être obligé de donner à celui-ci des dimensions prohibitives.

Il en résulte une exagération des pentes qui donnerait aux vitesses existant dans le modèle des valeurs nettement supérieures à celles que leur impose la condition de similitude de Reech Froude.

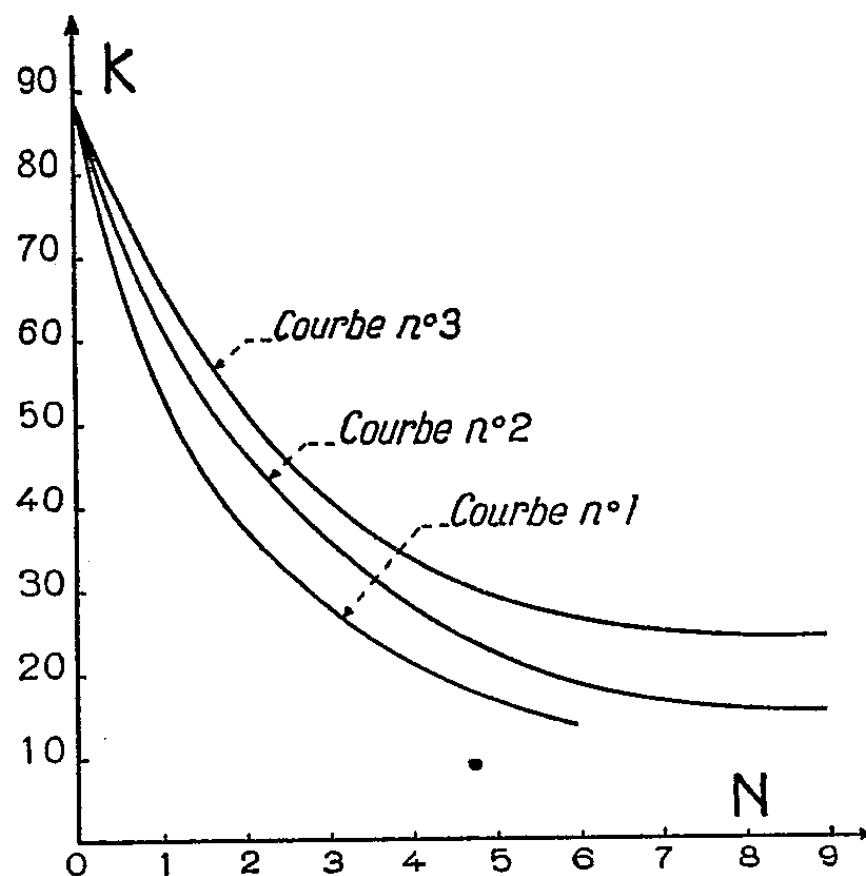
Pour ramener les vitesses aux valeurs voulues, on augmente la résistance à l'écoulement sur le modèle par divers procédés : revêtement des parois par du ciment rugueux, avec ou sans inclusion de cailloux, cornières transversales, barres plantées verticalement, grillages superposés sur le fond, grillages en zig-zag, etc.

On admet implicitement que la correction ainsi introduite intéresse essentiellement la rugosité, et qu'elle demeure valable quand varie le tirant d'eau h, que l'on confond pratiquement avec le rayon hydraulique R, en raison du rapport élevé de la largeur à la profondeur du lit.

Dans des travaux récents, effectués dans les Laboratoires d'hydraulique de Toulouse, nous avons pu montrer qu'il est loin d'en être ainsi, dans bien des cas.

1° Nous avons fait des expériences, à débit constant Q = 2,7 l/s, dans un canal à section droite rectangulaire, de largeur 0,30 m, en superposant un nombre variable N de grillages sur le fond et en agissant sur l'inclinaison i du canal afin de ramener, pour chaque valeur de N, le tirant

d'eau de régime uniforme à la même valeur constante h. Les courbes 1 et 2 de la figure donnent le coefficient K de la formule de Strickler déduit des résultats obtenus pour $h = 0{,}06$ et $0{,}10$ m en calculant R sans tenir compte de la présence des grillages : ces courbes sont distinctes. Si, au contraire, on évalue R en faisant intervenir l'augmentation du périmètre mouillé due aux grillages, les points correspondants à $h = 0{,}06$ et $0{,}10$ m se groupent sur la même courbe 3 de la figure.



Ces expériences mettent en évidence le fait que le freinage de l'écoulement de l'eau résulte non seulement de l'augmentation de la rugosité, mais encore, pour une grande part, de la réduction du rayon hydraulique provoquée par le dispositif.

2° Dans le modèle, le rayon hydraulique effectif n'est plus R, mais $R' = R - r \neq h$ de telle sorte que la similitude géométrique n'existe plus et que la similitude hydraulique elle-même ne pourrait être réalisée, pour diverses profondeurs h, que si l'on avait $r = C\,h$.

3° Une telle condition n'est satisfaite qu'avec certains des dispositifs usuels. Par exemple, un calcul simple montre qu'avec le procédé des grillages superposés, cette condition peut être réalisée pour toutes les valeurs de h. Au contraire, avec des lames en zig-zag, ou avec des barres verticales de hauteur égale à h, si la condition est satisfaite pour une valeur donnée de h, elle ne l'est plus dès que l'on s'écarte de cette valeur particulière et la similitude hydraulique n'existe donc plus.

Conclusion. — Notre étude nous permet de conclure que la plupart des procédés utilisés pour accroître la rugosité dans les modèles réduits

à distorsion ne sont pas compatibles avec la réalisation de la similitude hydraulique et doivent, par suite, être éliminés : seuls conviennent les dispositifs tels que les grillages superposés, pour lesquels la condition $r = C\,h$ est respectée.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les termes séculaires du développement des grands axes par rapport aux masses.* Note de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. Jean Chazy.

Cherchant à étendre le théorème de Laplace et Lagrange sur l'invariabilité des grands axes, et le théorème de Poisson, nous avons considéré — dans les développements des demi-grands axes a et a' par rapport aux masses — les perturbations du troisième ordre. Nous montrons ici avec précision que $\delta^3 a$ contient effectivement un terme séculaire pur en t si les deux excentricités, les deux inclinaisons et le rapport a/a' sont assez petits.

Limitons à son premier terme le développement de $\delta^3 a$ suivant les puissances des excentricités et des inclinaisons, ce qui revient à se placer dans le cas particulièrement simple où les excentricités et les inclinaisons sont nulles. C désignant le centre de gravité du Soleil S et de la planète troublée P, P′ la planète troublante, $2a$, $2a'$ les grands axes osculateurs correspondant aux rayons vecteurs $\overline{\mathrm{SP}}$ et $\overline{\mathrm{CP}'}$, on a, selon les notations d'une précédente Note [1].

$$\cos(\overline{\mathrm{SP}}, \overline{\mathrm{CP}'}) = \sigma = \cos(l - l' + \varpi - \varpi'), \qquad \mathrm{R}_1 = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{a^n}{a'^{n+1}} \mathrm{P}_n(\sigma).$$

Les polynomes de Legendre P_n d'indice impair n'introduisent dans $\delta^3 a$ aucun terme séculaire pur.

Les polynomes P_n d'indice pair n'introduisent dans $\delta^3 a$ aucun terme séculaire pur contenant une des dix quantités

$$|\mathrm{S}', \mathrm{N}|, \quad |\mathrm{S}', \mathrm{N}|', \quad \left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}}, \mathrm{N}\right|, \quad \left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}'}, \mathrm{N}\right|', \quad \left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}'}, \mathrm{N}\right|, \quad \left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}}, \mathrm{N}\right|',$$

$$\big||\mathrm{M}', \mathrm{N}'|, \mathrm{N}\big|, \quad \big||\mathrm{M}', \mathrm{N}'|', \mathrm{N}\big|', \quad \big||\mathrm{M}', \mathrm{N}'|', \mathrm{N}\big|, \quad \big||\mathrm{M}', \mathrm{N}'|, \mathrm{N}\big|',$$

et en particulier aucun terme séculaire pur en mm'^2.

D'autre part ces polynomes ne donnent dans le produit $\mathrm{MM'M''}$ de termes différents de zéro que si les entiers α, β, α', β' du développement de R_1 en série de Fourier suivant les sinus et les cosinus des expressions $\alpha l + \beta l'$, $\alpha' l + \beta' l'$

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 778.

vérifient l'un des quatre couples d'égalités

(1) $\begin{cases} -\alpha = \beta = 2q, \\ -\alpha' = \beta' = 2q'; \end{cases}$

(2) $\begin{cases} \alpha = -\beta = 2q, \\ \alpha' = -\beta' = 2q', \end{cases}$

(3) $\begin{cases} -\alpha = \beta = 2q, \\ \alpha' = -\beta' = 2q', \end{cases}$

(4) $\begin{cases} \alpha = -\beta = 2q, \\ -\alpha' = \beta' = 2q', \end{cases}$

avec $q, q' = 1, 2, \ldots$.

Supposons par exemple que α, β, α', β' vérifient les égalités (1). M s'écrit alors

$$\mathrm{M} = \frac{a^{2q}}{a'^{2q+1}}\left(\frac{1.3.5\ldots(4q-1)}{2^{2q}(2q)!} + \frac{1.3.5\ldots(4q+3)}{2^{2q+2}(2q+2)!}\,\frac{1(2q+2)}{1!(4q+3)}\,\frac{a^2}{a'^2}\right.$$
$$\left. + \frac{1.3.5\ldots(4q+7)}{2^{2q+4}(2q+4)!}\,\frac{1.3(2q+3)(2q+4)}{2!(4q+5)(4q+7)}\,\frac{a^4}{a'^4} + \ldots\right)\sin 2q(\varpi - \varpi'),$$

et l'on a des expressions analogues pour M′ et M″ au remplacement près de q par q', puis par $q+q'$. Les M, M′, M″ sont donc développables en séries entières suivant les puissances de a^2/a'^2, ces séries convergeant pour $a/a' < 1$, et le produit MM′M″ est lui-même développable en série entière suivant les puissances de a^2/a'^2.

Les séries quadruples de la Note précédente sont égales au produit de $\pm 2/(n-n')^3$ par la série double $\Sigma(q+q')\mathrm{MM'M''}$, où q et q' prennent les valeurs 1, 2, 3, ... Supposons le rapport a/a' assez petit. Si nous réduisons la série entière qui figure dans le produit MM′M″ à son premier terme, $\delta^3 a$ a pour partie séculaire pure, q et q' prenant les mêmes valeurs

$$m' t \frac{6}{n(n-n')^3 a a'^3}\left(-\frac{m'^2}{na^4} + \frac{m^2}{n'a'^4}\right)\sum_{q,q'}\left[(q+q')\frac{(4q)!(4q')![4(q+q')]!}{2^{8(q+q')}[(2q)!]^2[(2q')!]^2[(2q+2q')!]^2}\right.$$
$$\left.\times \sin 2q(\varpi-\varpi')\sin 2q'(\varpi-\varpi')\sin 2(q+q')(\varpi-\varpi')\left[\left(\frac{a}{a'}\right)^4\right]^{q+q'}\right].$$

On voit ainsi apparaître, dans l'expression de la partie séculaire pure de $\delta^3 a$, une série entière en a^4/a'^4 qui commence par un terme en $(a^4/a'^4)^2$. En particulier, si nous réduisons cette série entière à son premier terme, ce qui revient à supposer que α, β, α', β' vérifient les égalités $-\alpha = \beta = 2$, $-\alpha' = \beta' = 2$, l'expression précédente se réduit à

$$m' t \frac{3^3.5.7}{2^{11}}\,\frac{a^7}{n(n-n')^3 a'^{11}}\left(-\frac{m'^2}{na^4} + \frac{m^2}{n'a'^4}\right)\sin^2 2(\varpi-\varpi')\sin 4(\varpi-\varpi').$$

Si α, β, α', β' vérifient les égalités (2), la partie séculaire pure de $\delta^3 a$ est inchangée.

S'ils vérifient les égalités (3) ou (4), et si par exemple $q-q'$ est positif, $\delta^3 a$ a pour partie séculaire pure

$$m' t \frac{6}{n(n-n')^3 a a'^3}\left(\frac{m'^2}{na^4}-\frac{m^2}{n'a'^4}\right)\sum_{q,q'}\left[(q-q')\frac{(4q)!(4q')![4(q-q')]!}{2^{8q}[(2q)!]^2[(2q')!]^2[2(q-q')!]^2}\right.$$
$$\left.\times \sin 2q(\varpi-\varpi')\sin 2q'(\varpi-\varpi')\sin 2(q-q')(\varpi-\varpi')\left[\left(\frac{a}{a'}\right)^4\right]^q\right],$$

avec $q=2, 3, 4, \ldots$; $q'=1, 2, \ldots$. q et q' étant ainsi choisis, on a pour $q=2$, $q'=1$; pour $q=3$, $q'=1, 2$; pour $q=4$, $q'=1, 2, 3$; ....

Il suffit ensuite de permuter dans l'expression ci-dessus q et q' pour avoir la valeur de la partie séculaire pure de $\delta^3 a$ qui correspond au cas où $q-q'$ est négatif.

En particulier, si nous réduisons la série entière de l'expression ci-dessus à son premier terme, ce qui revient à supposer que α, β, α', β' vérifient les égalités $\alpha=\beta=4$, $\alpha'=-\beta'=2$ ou $\alpha=-\beta=4$, $-\alpha'=\beta'=2$, $\delta^3 a$ a pour partie séculaire pure

$$m' t \frac{3^3.5.7}{2^{12}}\frac{a^7}{n(n-n')^3 a'^{11}}\left(\frac{m'^2}{na^4}-\frac{m^2}{n'a'^4}\right)\sin^2 2(\varpi-\varpi')\sin 4(\varpi-\varpi').$$

Il résulte ainsi que, si les excentricités, les inclinaisons et le rapport a/a' sont suffisamment petits et arbitraires, $\delta^3 a$ aura encore un terme séculaire pur en t.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un problème de la théorie de la chaleur, et sa solution au moyen des transformations de Hankel.* Note de M[lle] **Huguette Delavault**, présentée par M. Henri Villat.

La transformation dont nous ferons usage est définie par

$$\varphi(u, v)=\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-ux} y\, J_n(vy)(x, y)\,dx\,dy$$

que nous noterons $\varphi(u, v)\overset{n}{\Subset} f(x, y)$ nous poserons

$$\Phi_1(x, y)=\int_0^\infty e^{-ux} f(x, y)\,dx, \qquad \Phi_2(x, v)=\int_0^\infty y\, J_n(vy) f(x, y)\,dy.$$

On sait qu'en général on a

$$f(x, y)=\frac{1}{2i\pi}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\int_0^\infty e^{ux} v\, J_n(vy)\,\varphi(u, v)\,du\,dv.$$

Ces expressions donnent naissance aux formules

$$\frac{\partial x}{\partial f}\overset{n}{\Supset} u\varphi(u, v)-\Phi_2(0, v)$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\overset{n}{\Supset} u^2\varphi(u, v)-u\Phi_2(0, v)-\frac{\partial \Phi_2}{\partial x}(0, v)$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{1}{y}\frac{\partial f}{\partial y}-\frac{n^2}{y^2}f\overset{n}{\Supset}-v^2\varphi(u, v)$$

Application. — Refroidissement d'un solide limité par deux plans parallèles $z = 0$ et $z = l$ le phénomène étant supposé de révolution autour de oz. En coordonnées semi-polaires on a donc :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial r} + \frac{\partial_2 f}{\partial z^2} = \frac{\partial f}{\partial t} \qquad [f(t, r, z)]. \tag{1}$$

On se donne les conditions aux limites : $f(0, r, z)$, $f(t, r, 0)$, $f(t, r, l)$ ces fonctions étant absolument intégrables et à variations bornées, la variable étant r sur l'intervalle $(0, \infty)$, et développables en série de Fourier par rapport à z sur l'intervalle $(0, l)$

Si l'on applique à (1) la transformation

$$\varphi(u, \nu, z) = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-ut} r J_0(\nu r) f(t, r, z)\, dr\, dt,$$

$$A(r, t) \overset{\circ}{\supset} a(u, \nu), \qquad B(r, t) \overset{\circ}{\supset} \varphi(u, \nu), \qquad f(0, r, z) \overset{\circ}{\supset} \varphi(0, \nu, z),$$

l'équation (1) se transforme en

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}(u, \nu, z) - (u + \nu^2)\varphi(u, \nu, z) = -\Phi_2(0, \nu, z)$$

dont la solution satisfaisant aux conditions initiales a pour expression :

$$\begin{aligned}\varphi(u, \nu, z) = {} & \frac{1}{\sqrt{u+\nu^2}} \int_0^z \frac{\Phi_2(0, \nu, \xi)\left[\operatorname{ch}\sqrt{u+\nu^2}(l+\xi-z) - \operatorname{ch}\sqrt{u+\nu^2}(l-\xi-z)\right]}{2\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}\, l}\, d\xi \\ & + \frac{1}{\sqrt{u+\nu^2}} \int_z^l \Phi_2(0, \nu, \xi) \frac{\operatorname{ch}\sqrt{u+\nu^2}(l+z-\xi) - \operatorname{ch}\sqrt{u+\nu^2}(l-\xi-z)}{2\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}\, l} \\ & + b(u, \nu)\frac{\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}\, z}{\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}\, l} + a(u, \nu)\frac{\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}(l-z)}{\operatorname{sh}\sqrt{u+\nu^2}\, l}.\end{aligned}$$

On peut obtenir l'original : par rapport à u à l'aide du formulaire de calcul symbolique de MM. Mac Lachlan et P. Humbert, puis par rapport à ν à l'aide de la formule d'inversion de la transformation de Hankel.

On obtient ainsi :

$$\begin{aligned}f(t, r, z) = {} & \frac{2}{e}\int_0^l \left[\sum_1^\infty e^{-\frac{n^2\pi^2 t}{l^2}} \sin\frac{n\pi z}{l} \sin\frac{n\pi\zeta}{l} \int_0^\infty \nu e^{-\nu^2 t} J_0(\nu r)\, d\nu \int^\infty \eta J_0(\nu\eta) f(0, \eta, \xi)\, d\eta\right] d\xi \\ & + \frac{1}{l}\int_0^t \left[-\frac{\partial\theta_4}{\partial z}\left(\frac{z}{u}, \pi^2\frac{(t-\mu)}{l^2}\right)\int_0^\infty \nu e^{-\nu^2(t-\mu)} J_0(\nu r)\, d\nu \int_0^\infty \eta J_0(\nu\eta) B(\mu, \eta)\, d\eta\right] d\mu \\ & + \frac{1}{l}\int_0^t \left[\frac{\partial\theta_4}{\partial z}\left(\frac{l-z}{u}, \pi^2\frac{t-\mu}{l^2}\right)\int_0^\infty \nu e^{-\nu^2(t-\mu)} J_0(\nu r)\, d\nu \int_0^\infty \eta J_0(\nu\eta) A(\mu, \eta)\, d\eta\right] d\mu\end{aligned}$$

en prenant pour $\theta_4(\omega, t)$ la définition

$$\theta_4(\omega, t) = 1 + \sum_1^\infty (-1)^n 2 e^{-n^2 t} \cos 2n\pi\omega,$$

on peut montrer qu'étant données les hypothèses énoncées au début, $f(t, r, z)$ ainsi exprimée satisfait à l'équation (1) et prend pour $t = 0$ la valeur $f(0, r, z)$, pour $z = 0$ la valeur $A(t, r)$, pour $z = l$ la valeur $B(t, r)$.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Étude de la conductivité électrique par effet tunnel d'un contact imparfait entre deux métaux identiques.* Note (*) de M. **Nicolas Nifontoff** présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur propose une approximation valable dans le cas de la « force image » pour l'étude d'une barrière de potentiel entre deux métaux. Il l'utilise pour calculer le coefficient de transmission et l'intensité du courant qui la traverse par effet tunnel.

1. Dans une Note antérieure ([1]), dont je conserve les notations, j'ai donné le *coefficient de transmission* d'une barrière de potentiel séparant deux métaux identiques entre lesquels existe une différence de potentiel. J'avais négligé l'influence de la « *force image* » (courbe en trait mixte, *fig.* 1). Je vais mainte-

Fig. 1.

Fig. 2.

nant tenir compte de cet effet. En se limitant aux images électrostatiques du premier ordre, le potentiel est assez bien représenté, sauf au voisinage immédiat des deux surfaces métalliques [courbe en pointillés (Γ)] par

$$\mathcal{U} = C - \frac{e^2}{4}\left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l - x}\right) - Fx.$$

(*) Séance du 15 juin 1953.

([1]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1538.

La position et la valeur du maximum M de $\mathcal{U}$ sont donnés par ([2]) :

$$x_0 = \frac{l}{2}; \qquad \mathcal{U}_0 = C - \frac{e^2}{l} - \frac{1}{2} F l \qquad \text{pour F petit;}$$

$$x_0 = \frac{e}{2\sqrt{F}}; \qquad \mathcal{U}_0 = C - e\sqrt{F} \qquad \text{pour F grand (effet Schottky).}$$

Pour F intermédiaire, on obtient M en résolvant graphiquement :

$$4\frac{e^2}{V} y = \frac{(l^2 - y^2)^2}{l^2}, \qquad \text{où} \quad y = l - 2x.$$

La figure 2 représente la forme de (Γ) pour diverses valeurs de V dans le cas $l = 10$ Å. On peut raisonnablement remplacer (Γ) par la courbe en trait plein (*fig.* 1) correspondant à la juxtaposition d'une barrière rectangulaire (largeur $z = 2x_0$, hauteur $U = \mathcal{U}_0$) et d'une barrière triangulaire bornée ([1]) (largeur $y = l - z$, pente $F = V/l = v/y$). La barrière globale s'étudie en faisant le produit des matrices relatives à ces deux barrières ([3]). Le coefficient de transmission s'écrit alors (les cas *a* et *b* correspondant respectivement à $W < U - v$ et $W > U - v$) :

$$(a) \quad D(W) = \frac{16}{U(U + V - v)} W^{\frac{1}{2}} (W + V)^{\frac{1}{2}} (U - W)^{\frac{1}{2}} (U - W - v)^{\frac{1}{2}} e^{-2(Q-R)-2zK\sqrt{U-W}},$$

$$(b) \quad D(W) = 4 \frac{W^{\frac{1}{2}} (W + V)^{\frac{1}{2}} (U - W)^{\frac{1}{2}} (v - U + W)^{\frac{1}{2}}}{U\left(W + \frac{V + v - U}{2}\right)} e^{-2Q-2zK\sqrt{U-W}}.$$

On peut comparer ces résultats à ceux donnés antérieurement ([1]) en posant pour ces derniers : $\text{ch}(Q - R) = \text{sh}(Q - R) = e^{Q-R}$, $\sin^2[S - (\pi/4)] = 1/2$ (Q, R et S étant grands).

2. *L'intensité du courant électrique* qui traverse la barrière par effet tunnel dans un sens donné s'écrit à 0° K :

$$I = \frac{4\pi m e}{h^3} \int_0^{\mu} (\mu - W) D(W)\, dW,$$

D(W) décroît rapidement avec W. On peut donc intégrer au voisinage de μ en posant $\mu - W = \alpha$ ([4]). Si l'on veut tenir compte de la température T on peut, avec Houston ([5]), introduire un terme correctif (encore négligeable à température ordinaire). Le courant effectif est la différence entre $\vec{I}$ et $\overleftarrow{I}$ corres-

([2]) J. Frenkel, *J. Phys.* (U. R. S. S.), **9**, 1945, p. 489.

([3]) A. Blanc-Lapierre et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1634.

([4]) R. Fowler et L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc.*, A. **119**, 1928, p. 173.

([5]) W. Houston, *Phys. Rev.*, **33**, 1929, p. 361.

pondant aux deux sens de propagation de courant. On a

$$(a)\qquad \overrightarrow{\mathrm{I}} = \frac{2e}{\pi h}\left\{ \frac{\mathrm{F}^2}{\left[\xi^{\frac{1}{2}} - (\xi-\nu)^{\frac{1}{2}} + \dfrac{z\mathrm{F}}{2\xi^{\frac{1}{2}}}\right]^2} + \frac{16\pi^4 mk^2\mathrm{T}^2}{3h^2} \right\}$$

$$\times \frac{\mu^{\frac{1}{2}}\xi^{\frac{1}{2}}}{\mathrm{U}(\mathrm{U}+\mathrm{V}-\nu)}(\mu+\mathrm{V})^{\frac{1}{2}}(\xi-\nu)^{\frac{1}{2}}\, e^{-\frac{4}{3}\left[\xi^{\frac{3}{2}}-(\xi-\nu)^{\frac{3}{2}}\right]\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{F}}-2z\mathrm{K}\xi^{\frac{1}{2}}},$$

$\overleftarrow{\mathrm{I}}$ se déduit de $\overrightarrow{\mathrm{I}}$ en remplaçant ξ par $\xi + \mathrm{V}$:

$$(b)\quad \overrightarrow{\mathrm{I}} = \frac{e}{2\pi h}\left\{ \frac{\mathrm{F}_2}{\left[\xi^{\frac{1}{2}} + \dfrac{z\mathrm{F}}{2\xi^{\frac{1}{2}}}\right]^2} + \frac{16\pi^4 mk^2\mathrm{T}^2}{3h^2} \right\} \frac{\mu^{\frac{1}{2}}\xi^{\frac{1}{2}}(\mu+\mathrm{V})^{\frac{1}{2}}(\nu-\xi)^{\frac{1}{2}}}{\mu + \dfrac{\mathrm{V}+\nu-\mathrm{U}}{2}}\, e^{-\frac{4}{3}\xi^{\frac{3}{2}}\frac{\mathrm{K}}{\mathrm{F}}-2z\mathrm{K}\xi^{\frac{1}{2}}},$$

$\overleftarrow{\mathrm{I}}$ négligeable.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Forces d'échange en théorie causale. Limites de validité de la notion d'énergie d'échange.* Note de M. **Robert Basile**, présentée par M. Louis de Broglie.

Comme suite à une Note précédente, l'auteur analyse les conditions dans lesquelles il est permis d'accorder un sens physique objectif à la notion d'énergie d'échange. Ces conditions sont l'empiétement faible des zones de localisation. On accorde un sens physique objectif à la notion d'énergie d'échange lorsque cette dernière est une correction faible à ajouter à l'énergie coulombienne.

Comme nous l'avons vu dans notre Note précédente (1) l'énergie d'échange est liée à l'interprétation des zones de localisation alliée à l'interaction coulombienne. Cependant, il est indispensable d'observer que cette énergie d'échange est aussi liée à une méthode de calcul, en l'occurence au calcul de perturbation de l'approximation de Born. Cette dernière liaison a été analysée de façon précise par M. Daudel (2).

La notion d'énergie d'échange étant très controversée et le calcul de M. Daudel incitant a lui nier toute réalité objective, nous avons cherché à préciser cette question. Pour ce faire, nous allons raisonner par analogie avec un système mécanique vibrant à deux degrés de liberté.

Soit un système de 2 pendules idéaux indépendants de même longueur caractérisé par 2 modes propres et 2 fréquences propres identiques ω. Suspendons ces 2 pendules au même support non infiniment rigide. On obtient ce qu'on appelle des pendules sympathiques. Le mathématicien qui étudie le problème peut partir des 2 modes propres non couplés et calculer la correction de couplage. Cette dernière sera faible et rendra

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1636.
(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1036.

compte de l'échange d'énergie entre les 2 pendules. Le physicien qui observera les pendules pendant quelques secondes n'aura pas d'autre impression que celle de 2 pendules indépendants. Il est donc naturel d'accorder un sens physique objectif au point de départ du mathématicien, Si ce même physicien fait une observation d'une heure, il verra l'échange d'énergie et cherchera la raison physique de ce phénomène. Il constatera l'influence du couplage par le support. Il est donc encore naturel d'accorder. un sens physique objectif à la correction du mathématicien.

Si, maintenant, nous introduisons un couplage fort par un support très souple par exemple, le système global a alors 2 modes propres très différents et 2 fréquences propres très éloignées l'une de l'autre et de ω. Le mathématicien qui part du système non couplé et calcule la correction de couplage obtient une correction qui d'une part est très importante et d'autre part est encore loin de la réalité. De plus, il semble impossible de définir le processus mental qui amènerait le physicien à donner un sens physique au point de départ du mathématicien et surtout à la correction qu'il calcule.

Si l'on étudie le processus qui amène à la notion d'énergie d'échange, on constate que le rôle de support est tenu en mécanique quantique par l'interpénétration des zones de localisation amenant un couplage quantique et que les opérations mathématiques sont analogues. Nous proposons donc d'accorder un sens physique objectif à l'énergie d'échange lorsque les zones de localisation empiètent peu, par exemple dans le cas du couplage des spins en ferromagnétisme et dans des cas analogues. Par contre, nous croyons dénuée de signification l'énergie d'échange calculée entre 2 électrons d'une même couche ou entre 2 nucléons car alors l'empiètement des zones de localisation est total ou au moins très grand; ce cas est celui envisagé par M. Daudel. Ces quelques considérations nous font mieux comprendre pourquoi, en ferromagnétisme, il est possible de calculer et de mesurer l'énergie d'échange bien que cette dernière ne soit pas la valeur propre d'un opérateur c'est-à-dire ne soit pas une observable au sens de la mécanique quantique.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur une solution des équations du type de diffusion; applications à la théorie de la renormalisation.* Note de M. **Antoine Visconti**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude et applications physiques d'une solution de l'équation opératorielle

$$U = U_0 + \lambda \mathcal{H} U, \tag{1}$$

où U_0, $\mathcal{H}$ sont des opérateurs connus de l'espace de Hilbert, λ un paramètre réel ou complexe.

1. Nous nous proposons d'adapter la méthode classique de Fredholm [(1), p. 222] à la solution de l'équation (1). Appliquant l'équation (1) à un certain vecteur $|O\rangle$, puis considérant un système orthonormal complet $|n\rangle$, on peut transformer l'équation ainsi obtenue en un système infini d'équations linéaires dont la solution se représente formellement par le quotient de deux séries de puissances de λ. Le dénominateur est identique au déterminant $D(\lambda)$ de Fredholm dont les éléments seraient remplacés par $\delta_{mn} - \lambda\langle m|\mathcal{K}|n\rangle$; le numérateur relatif à une certaine composante de $U|O\rangle$ est de structure plus compliquée et fait intervenir en premières ligne et colonne certains éléments de matrice de $\mathcal{K}U_0$. Moyennant certaines relations de récurrence, on montre que la solution cherchée s'écrit indépendamment du système arbitraire $|n\rangle$:

$$U = U_0 + \lambda[D(\lambda)]^{-1}\varpi(\lambda)U_0, \tag{2}$$

$$\varpi(\lambda) = \Sigma_0 \frac{(-\lambda)^n}{n!}\varpi_{n+1}, \qquad \varpi_n = \Sigma_{\nu=1}^{n}(-1)^\nu \frac{n-1!}{n-\nu!} D_{n-\nu}\mathcal{K}^\nu \tag{3}$$

$$D(\lambda) = \Sigma_0 \frac{(-\lambda)^n}{n!} D_n, \qquad D_n = \mathrm{Tr}\,\varpi_n, \qquad D_0 = 1, \qquad \mathrm{Tr}\,\varpi_0 = 1, \tag{4}$$

la trace de l'opérateur A : $\mathrm{Tr}\,A = \Sigma\langle n|A|n\rangle$ définit un invariant de A. Dans le cas où la convergence des séries (5) est assurée, par un λ suffisamment petit par exemple, une analyse de $D(\lambda)$ analogue à celle de (1), p. 245, montre que :

$$D(\lambda) = \exp\left[-\mathrm{Tr}\,\Sigma_1 \frac{\lambda^n}{n}\mathcal{K}^n\right], \qquad \varpi(\lambda) = D(\lambda)\,\Sigma_1 \lambda^{n-1}\mathcal{K}^n \tag{5}$$

et la solution (2) se réduit alors à la solution par approximations successives.

2. Si $\mathcal{K}$ et U_0 sont des opérateurs complètement continus, les séries (3) et (4) sont des séries entières. Des extensions analogues à celles de Poincaré [(1), p. 269] peuvent être basées sur le théorème suivant : $\overline{D}(\lambda)$ *étant une série entière arbitrairement choisie, la solution* (2) *reste valable pourvu que l'on substitue à* $\varpi(\lambda)$ *une série* $\overline{\varpi}(\lambda)$ *dont les coefficients satisfont à*

$$\overline{\varpi}_{n+1} = \overline{D}_n\mathcal{K} - n\mathcal{K}\overline{\varpi}_n, \qquad \overline{D}_0 = 1, \tag{6}$$

relation de récurrence qui montre qu'entre $\overline{\varpi}_n$, $\overline{D}_n$, $\mathcal{K}$, *subsiste toujours la deuxième formule* (3). L'étude de la convergence de la série $\overline{\varpi}(\lambda)$ est généralement délicate, *mais cette méthode permet d'analyser les procédés de renormalisation. En particulier, dans un problème de diffusion de particules libres (états initial et final : vecteurs propres de* U_0 [(2), chap. II et VIII)], *on peut, si l'on*

(1) V. Volterra et J. Pérès, *Théorie générale des fonctionnelles*, Gauthier-Villars. Paris, 1936.

(2) A. Visconti, *Thèse*, Paris, 1953.

s'intéresse aux seules probabilités relatives, calculer au facteur $\overline{\mathrm{D}}(\lambda)$ *près et se donner arbitrairement l'ensemble des nombres* $\overline{\mathrm{D}}_n$ *assujettis uniquement à rendre* $\overline{\mathcal{D}}(\lambda)$ *convergente.* Cette simplification n'est évidemment plus valable pour les particules liées.

3. Étudions à titre d'exemple relativement simple, le problème du vide dans le formalisme du positon de Feynman ([3]). Avec les notations de cet Auteur [([3]), p. 751, éq. note ([5])], on a, g étant la constante de couplage,

$$\psi(2) = \psi_0(2) - ig\int \mathrm{K}_+(2,\ 1)\,\mathrm{Q}(1)\,\psi(1)\,d\mathrm{V}_1, \tag{7}$$

$\mathcal{K}$ est dans ce cas l'opérateur intégral $\int d\mathrm{V}_1\,\mathrm{K}_+(2,\ 1)\ \mathrm{Q}(1)\{\ \}$; les Tr. $\mathcal{K}^n$ sont calculables par des intégrales et il est facile de voir (théorème de Furry) que seules Tr. $\mathcal{K}^{2n} \neq 0$ et que l'on a [([3]), p. 756, form. (28) et suiv.]

$$\mathrm{Tr.}\,\mathcal{K}^{2n} = (-ig)^{2n}\,2n\,\mathrm{L}^{(2n-1)}, \tag{8}$$

$\mathrm{L}^{(p)}$ étant donné par un graphe à p boucles. Les formules (6) permettent de faire correspondre à $\mathcal{D}(g)$ l'opérateur $\overline{\mathcal{D}}(g)$ obtenu en négligeant les D_n infinis ou indéterminés ($\mathrm{Tr}\,\mathcal{K}^2$). *On voit alors qu'il ne suffit pas de renormaliser les probabilités de transition au moyen d'une fonction en partie arbitraire* $\overline{\mathcal{D}}(g)$, *mais qu'il faut expressément en vertu des formules* (6) *et* (2) *remplacer chacun des termes* $(-ig)^n\mathcal{K}^n$ *de la théorie usuelle des perturbations par un terme où le coefficient de* $(-ig)^n$ *est une combinaison linéaire des puissances de* $\mathcal{K}$ *de* 1 *jusqu'à n, chaque puissance étant affectée d'un poids convenable donné par la formule* (3) *que l'on écrirait pour* $\overline{\mathcal{D}}_n$ *et* $\overline{\mathrm{D}}_n$. Dans le cas où les séries $\mathrm{D}(g)$ et des approximations successives ont un sens, on peut dans la définition des probabilités relatives introduire la constante multiplicative, coefficient de la série des approximations successives :

$$\mathrm{D}(g) = \exp\left[-\Sigma_1\,\mathrm{L}^{(2n-1)}\right] = \exp[-\mathrm{L}] = \mathrm{C}_v,$$

en vertu des formules (5) et [([3]), p. 756, form. (30)] ([4]). Il est non moins intéressant d'appliquer la méthode générale à l'étude de la renormalisation d'après des équations du type de Heitler et de celles d'un type mixte : intégrales et opératorielles [([2]), chap. II] du type de Schwinger.

([3]) *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 749.

([4]) Nous venons de recevoir, alors que ce travail était complètement rédigé, l'article de Abdus Salam et P. T. Matthews (*Phys. Rev.*, 90, 1953, p. 690) qui étudient en détail un problème voisin de celui du paragraphe 3 à partir de formules analogues à 2...5 écrites en se limitant au cas où $\mathcal{K}$ est un opérateur intégral de Fredholm.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effet photodiélectrique, ferroélectricité, thermoluminescence, dans l'oxyde de zinc irradié par des rayons ultraviolets.* Note de M. **Jean Roux**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'échantillon de ZnO considéré, fluorescent aux rayons ultraviolets, thermoluminescent, mais non phosphorescent, donne lieu à un effet photodiélectrique très important, affecté par l'intensité du champ électrique et par les rayons infrarouges, pendant et après l'excitation. Il est de plus ferroélectrique sous excitation, à la température ambiante.

Les expériences décrites dans cette Note se rapportent à un échantillon d'oxyde de zinc « pur pour analyses ».

Cet échantillon donne lieu à une faible fluorescence verdâtre quand il est irradié par des rayons ultraviolets provenant d'une lampe à vapeur de mercure, filtrés par un verre de Wood; la luminescence cesse dès que l'irradiation ultraviolette est supprimée : aucune phosphorescence n'est perceptible. Toutefois cet échantillon émet une brève lueur, de même couleur que la lumière émise par fluorescence, quand on le projette sur une plaque chauffée vers 200° C, 1 mn après cessation de l'irradiation; la présence de thermoluminescence, malgré l'absence de phosphorescence perceptible, laisse supposer la présence de pièges à électrons dans l'oxyde de zinc.

J'ai constaté sur cet échantillon un effet photodiélectrique très important. On sait que cet effet, découvert par Gudden et Pohl [1], se produit ordinairement dans les substances phosphorescentes cristallines : il consiste en une augmentation de la capacité et une modification des pertes diélectriques d'un condensateur dont le diélectrique est constitué par une poudre phosphorescente cristalline (par exemple ZnS-Cu), quand la phosphorescence de cette substance est excitée : la suppression de l'excitation est suivie d'un retour progressif de la capacité à sa valeur originelle, le « déclin » de la capacité suivant en général d'assez près le déclin de la phosphorescence.

Le condensateur photosensible que j'ai utilisé était en forme de double peigne, chaque peigne constituant une armature. Le diélectrique, constitué par un mélange de 20,4 % d'oxyde de zinc et 79,6 % de paraffine (en volume) maintenait les deux peignes solidaires l'un de l'autre. L'irradiation du diélectrique se faisait perpendiculairement au plan du double peigne, donc aux lignes de force du champ électrique, au moyen de deux lampes à vapeur de mercure, munies d'un verre de Wood; et disposées de part et d'autre du condensateur. J'ai constaté la grande influence des

(1) *Z. Phys.*, 1, 1920, p. 365.

radiations infrarouges : la capacité de ce condensateur, mesurée à 10 kHz, augmentait progressivement à mesure que l'irradiation produite par les lampes se faisait plus intense, passait par un maximum, et diminuait ensuite jusqu'à une valeur voisine de la capacité dans l'obscurité, quand les lampes avaient atteint leur fonctionnement normal. Cet effet ne s'est plus produit quand j'ai pris soin d'interposer entre les lampes et le condensateur des cuves de verre contenant une solution étendue de sulfate de cuivre, absorbant les radiations infrarouges émises par les lampes. J'ai conservé ce dispositif par la suite. Dans ces conditions, la capacité était sept fois plus grande sous irradiation que dans l'obscurité. La variation de capacité était encore plus importante si la mesure était faite à une plus basse fréquence : à 800 Hz, avec un champ électrique appliqué n'excédant pas 10 V/cm, la capacité de ce condensateur était multipliée par un facteur supérieur à 100, du fait de l'irradiation. A cette fréquence, l'influence de l'intensité du champ électrique se faisait fortement sentir, une augmentation du champ provoquant une diminution de la capacité. Un effet photodiélectrique aussi important est exceptionnel : dans le cas d'un ZnS-Cu, la capacité d'un tel condensateur aurait été multipliée par deux ou trois seulement.

Après cessation de l'irradiation ultraviolette, la capacité ne reprenait sa valeur originelle que très lentement, après plusieurs jours (à 10 kHz); une irradiation infrarouge, intervenant entre la quatrième et la neuvième minute de ce déclin, donnait lieu à une légère augmentation, momentanée, de la capacité.

Le comportement de l'oxyde de zinc dans les expériences précédentes, si l'on excepte l'absence de phosphorescence, est qualitativement identique à celui d'un phosphore tel que ZnS-Cu.

On sait que l'effet photodiélectrique est attribué par certains auteurs à la polarisation des pièges ayant capté un électron (²), tandis que d'autres y voient la conséquence de l'augmentation de la conductibilité des grains de phosphore enrobés d'un milieu non conducteur (³). L'ampleur considérable de l'effet dans l'oxyde de zinc rend la dernière hypothèse peu vraisemblable, eu égard à la faible concentration volumétrique de poudre active dans le diélectrique. Au contraire, les constantes diélectriques élevées obtenues pour ce diélectrique en basse fréquence (de l'ordre de 250), les pertes diélectriques importantes, la forte influence de l'intensité du champ électrique de mesure, font penser aux ferroélectriques (⁴).

(²) G. F. J. GARLICK, *Luminescent Materials*, Oxford, 1949, p. 130; cet auteur signale que ZnO peut donner lieu à l'effet photodiélectrique.

(³) J. J. DROPKIN, *Polytechnic Institute of Brooklyn*, Final Report N 6 onr-25 312, 1952.

(⁴) B. T. MATTHIAS, *Science*, 113, n° 2943, 1951, p. 591.

J'ai réalisé un montage permettant d'obtenir sur l'écran d'un oscillographe cathodique la courbe représentant les variations de la charge du condensateur photosensible en fonction du champ électrique appliqué, ce dernier étant fonction sinusoïdale du temps (50 Hz); il a fallu éliminer l'influence des pertes diélectriques, qui masquaient le phénomène. Appliqué à un condensateur non excité, un champ de 1500 V/cm n'a donné lieu à aucune anomalie; au contraire, un champ inférieur à 60 V/cm appliqué au condensateur excité, permettait d'obtenir sur l'écran de l'oscillographe un cycle d'hystérésis, caractéristique des ferroélectriques.

Ces expériences montrent l'existence de pièges à électrons dans l'oxyde de zinc; après avoir capté un électron, ces pièges sont responsables de l'effet photodiélectrique et de la ferroélectricité de l'oxyde de zinc excité à la température ambiante. D'après l'influence de la température, on peut supposer que le point de Curie relatif aux pièges garnis est situé un peu au-dessus de la température ambiante.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Sur une représentation des lentilles optiques ou électroniques par des quadripôles formés de résistances pures.* Note de M. **François Bertein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Peut-on envisager une équivalence entre une lentille et un quadripôle électrique formé de résistances pures en courant continu? Cette équivalence s'énoncerait dans des termes déjà mentionnés [1] : identité des équations de la lentille et du quadripôle, v, i, v', i', désignant ici les tensions et courants continus à l'entrée et à la sortie de ce dernier.

Les impédances (résistances) d'un quadripôle formé de résistances pures étant assujetties à des restrictions concernant leur signe, il est clair qu'*une telle équivalence ne peut s'établir que pour certaines catégories de lentilles*.

La question mérite examen en raison des avantages expérimentaux (simplicité, précision) attachés à des déterminations de lentilles à partir de *mesures en courant continu*.

Prenons les lentilles électroniques en trajectoires réduites $\rho(z)$; dans le cas électrostatique de révolution :

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\frac{d^2\rho}{dz^2}+\frac{3}{16}\mathrm{T}^2\rho=0,\\ &\mathrm{T}(z)=\frac{\Phi'(z)}{\Phi(z)}.\end{aligned}\right.$$

Par transposition de [2], cherchons à leur associer une chaîne équivalente

---

[1] F. Bertein, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2047.

[2] P. Grivet et Y. Rocard, *Revue scientifique*, 1949, p. 85; A. Hampikian, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1864.

constituée de *cellules comprenant chacune deux résistances*, l'une R_0 (constante) en série, l'autre $R(z)$ en shunt, chaque cellule étant associée à une longueur d; l'équation de la tension $v(z)$ aux bornes successives est

$$\frac{d^2 v}{dz^2} - \frac{R_0}{d^2 R} v = 0 \tag{2}$$

et la comparaison avec (1) montre que, pour une raison de signe, l'équivalence n'est pas possible dans ces conditions.

Effectuons alors un changement de variable $z = f(\zeta)$ sur les abscisses; si l'on détermine maintenant les trajectoires réelles $r(z)$, à partir de la fonction auxiliaire ρ :

$$r = \frac{df}{d\zeta} \Phi^{-\frac{1}{4}} \rho, \tag{3}$$

$\rho(\zeta)$ satisfait l'équation suivante qui généralise (1) :

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2 \rho}{d\zeta^2} + G\rho = 0, \\ & G(\zeta) = \frac{3}{16} T^2 f'^2 + \frac{2 f' f''' - 3 f''^2}{4 f'^2} \end{aligned} \right. \tag{4}$$

On cherchera une fonction $f(\zeta)$ rendant négative la fonction $G(\zeta)$ et l'on raisonnera alors sur la lentille transformée (4); on peut construire maintenant *une chaîne de résistances pures équivalente* [équation (2) où l'on remplace la lettre z par ζ]; il suffit de prendre à cet effet :

$$\frac{1}{R(\zeta)} = -\frac{d^2}{R_0} G(\zeta).$$

La mesure des tensions $v(\zeta)$ donne les trajectoires fondamentales « transformées » $\rho(\zeta)$; les éléments cardinaux découlent d'ailleurs de *simples mesures de résistances de sortie* pour des résistances d'entrée déterminées [1].

Des raisons de simplicité recommandent en particulier le changement

$$z = a \operatorname{arc\,tg} \frac{\zeta}{a}, \tag{5}$$

d'où

$$G(\zeta) = \frac{1}{\left(1 + \frac{\zeta^2}{a^2}\right)^2} \left(\frac{3}{16} a^2 T^2 - 1 \right).$$

On aura $G(\zeta) < 0$ en prenant $a = (4/\sqrt{3})(1/T_m)$ (T_m, valeur maximum de T).

La relation (5) ne permet toutefois de décrire qu'un intervalle fini $(4\pi/\sqrt{3})(1/T_m)$ d'abscisses z; il ne s'applique en conséquence qu'à des lentilles dont l'épaisseur L lui reste inférieure, soit $LT_m < 4\pi/\sqrt{3}$, c'est-à-dire, grosso modo, *à des lentilles dont la convergence n'excède pas une certaine limite.*

Il est d'ailleurs préférable d'appliquer une condition plus étroite, par exemple $LT_m < 6$, sous peine d'avoir à traiter un domaine excessif de la variable ζ; les lentilles électrostatiques de microscopie usuelle y satisfont.

Chez les lentilles magnétiques la limitation met en jeu le produit $L(H_m/\sqrt{\Phi_0})$ (H_m, champ axial maximum; Φ_0, tension d'accélération).

La représentation des lentilles par des réseaux de résistances est ainsi rendue possible moyennant une restriction concernant la convergence. Cette restriction se retrouverait, plus ou moins limitative, quel que soit le changement de variable $f(\zeta)$; sa raison profonde réside dans l'impossibilité de figurer des trajectoires coupant deux fois l'axe à l'intérieur de la lentille, cela en raison du signe négatif imposé à $G(\zeta)$.

En ce qui concerne les cathodes et miroirs électroniques, la fonction $T^2(z)$ est infinie à l'origine, mais on peut la rendre finie à l'aide d'un changement de variable préalable; la convergence est toutefois en général trop élevée pour qu'on puisse utiliser ensuite la méthode actuelle.

On conçoit néanmoins que cette représentation par quadripôles de résistances puisse s'appliquer en définitive à un nombre important d'équations de la physique mathématique.

EFFET RAMAN. — *Sur la technique de l'effet Raman des acides résiniques et de leurs dérivés.* Note de M. **Le-Van-Thoi**, présentée par M. Jean Cabannes.

La diffusion Rayleigh des solutions des acides résiniques et de leurs dérivés est très intense et elle augmente beaucoup plus vite que la concentration dès que celle-ci atteint 20%. A défaut d'une excitation rigoureusement monochromatique, c'est en opérant sur des solutions étendues ($c \leq 0,2$) que nous avons pu obtenir les spectres Raman de ces composés.

Les acides résiniques (acides hydrophénanthrène carboxyliques) comme la plupart de leurs dérivés sont des solides bien cristallisés, cependant certains de leurs esters ou certains produits d'hydrogénation du carboxyle apparaissent à l'état pur comme des huiles très épaisses.

Pour les corps cristallisés, nous avons essayé tout d'abord d'obtenir leur spectre Raman par la méthode des poudres microcristallines. Le montage utilisé (1) n'est qu'une légère variante de celui décrit par MM. J. Cabannes, R. Lennuier et Mlle M. Harrand (2). Quelques spectres très incomplets n'ont pu être obtenus qu'après de très longues poses.

Les huiles, optiquement purifiées par distillation sous vide élevé (0,1 mm de mercure) présentent une diffusion Rayleigh si intense que, malgré l'interposition sur le faisceau incident d'une solution concentrée d'iode dans le

(1) R. Lochet et J. Clastre, *Revue d'optique*, **29**, 1950, p. 273.

(2) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 301.

tétrachlorure de carbone, le fond continu de l'arc au mercure dans la région spectrale 460 mμ paraît sur nos clichés bien avant les plus fortes raies Raman excitées par la raie indigo du mercure.

Solides cristallisés et huiles ont été dissous dans différents solvants (en particulier dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone). La purification optique de ces solutions est obtenue par filtration sous pression d'azote à travers une couche de charbon activé. Comme l'intensité de l'effet Raman est proportionnelle au nombre de molécules par centimètre cube, nous avons opéré tout d'abord sur des solutions concentrées, sinon saturées. Mais avec ces solutions, la diffusion Rayleigh est si intense qu'à défaut d'une excitation rigoureusement limitée à 4400 Å du côté des grandes longueurs d'onde, on retrouve les mêmes difficultés qu'avec les liquides purs.

Cette diffusion sans changement de longueur d'onde, doit être attribuée aux fluctuations de concentration des molécules de soluté d'un poids moléculaire anormalement élevé, et qui augmente d'ailleurs avec la concentration. C'est ce que prouve l'étude expérimentale de la variation, en fonction de la concentration c, de la constante de Lord Rayleigh R d'une solution d'acide abiétique dans le tétrachlorure de carbone. Ces mesures ont été faites sur la raie verte du mercure, en utilisant le montage visuel de R. Lochet (3); elles conduisent aux valeurs ci-dessous pour l'accroissement $R - R_0$ de l'intensité diffusée quand on passe du solvant pur à la solution.

c................	0,05	0,10	0,20	0,30
$(R - R_0).10^6$.....	5,8	9,8	10,2	350

Lorsqu'on augmente la concentration au delà de $c = 0{,}20$, l'accroissement de l'intensité est beaucoup plus rapide pour le fond continu de l'arc au mercure que pour les raies Raman.

En nous limitant donc à des concentrations inférieures à 20 %, nous avons obtenu de bons clichés avec des poses de 24 h en utilisant un spectrographe ouvert à F/4,5 et dont la dispersion atteint 18 Å/mm dans la région 436 mμ. Des solutions aqueuses de nitrite de sodium et d'iode dans le tétrachlorure de carbone, placées sur le faisceau incident, isolent alors suffisamment la raie indigo du mercure, employée comme raie excitatrice.

Cette technique nous a permis de caractériser les acides résiniques dont la structure est démontrée chimiquement : acides abiétique, lévopimarique, *d*-pimarique, déhydroabiétique (4), et de préciser certaines structures douteuses : anhydrides résiniques (5), acide maléoabiétique (6). Enfin, grâce à leurs spectres

(3) *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 14-60.

(4) Le-Van-Thoi, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 615.

(5) Le-Van-Thoi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, p. 483.

(6) Le-Van-Thoi, *Peint. Pig. Vern.*, 29, 1953, p. 125.

Raman ainsi obtenus, nous avons pu préciser les structures des corps nouveaux préparés au cours de nos recherches : tétrahydrorétène ([7]), acide di-abiétique ([8]), acides dihydro *d*-pimariques résultant de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'olide de l'acide hydroxytétrahydro *d*-pimarique ([9]).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Préparation d'une source de zinc* 65 *d'activité spécifique très élevée*. Note de M[lle] **Tosiko Yuasa**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Préparation d'une source de ^{65}Zn d'activité spécifique d'environ 4 mC/mg par l'électrolyse de Cu irradié par les deutons.

Pour l'étude de certaines caractéristiques des rayons émis par ^{65}Zn, nous avons envisagé d'obtenir une source de ^{65}Zn d'activité spécifique très élevée.

La production de ^{65}Zn par la réaction (n, γ) n'est pas très avantageuse à cause de sa longue vie, 250 jours, par contre la réaction $(d, 2n)$ peut donner une activité spécifique initiale assez élevée par une irradiation relativement courte à condition que l'énergie des deutons soit suffisamment grande. En effet, Clark et Irvine ([1]) ont montré que l'activité de ^{65}Zn produite par la réaction $(d, 2n)$ est insignifiante jusqu'à l'énergie des deutons d'environ 7 MeV, bien que le seuil soit de 4,5 MeV, mais qu'elle devient 3,3 μC/μ*ah* à 14 MeV, et qu'elle croît très rapidement avec l'énergie des deutons. Il y a donc grand intérêt à utiliser les deutons les plus énergétiques possibles. Nous avons pu bénéficier des deutons produits par le synchrocyclotron de l'Institut de Physique nucléaire d'Amsterdam qui sont de 24 MeV.

Pour extraire ^{65}Zn de Cu, Irvine et al. ([2]) ont utilisé une méthode faisant appel à l'électrolyse et à la chimie organique et ils ont pu obtenir une activité spécifique très élevée, 130 mC/mg avec un rendement de 90 %, mais ils n'ont pas pu éliminer la matière résiduaire de 0,5 mg dont 0,35 mg seraient dus à une grande quantité de produits chimiques et aux récipients utilisés.

Nous avons donc pensé à la possibilité de diminuer la masse résiduaire en n'utilisant que le procédé électrolytique pour séparer ^{65}Zn de Cu et en utilisant comme cible le cuivre électrolytiquement préparé.

Nous dissolvons environ 300 mg de Cu irradié dans une solution d'acide nitrique concentré, juste suffisante pour dissoudre 300 mg de Cu; on a dilué ensuite la solution à 6N. L'activité de cette solution était environ 0,5 mC.

([7]) Le-Van-Thoi, et J.-M. Ezponda, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **17**, 1950, p. 1035.

([8]) G. Brus, Le-Van-Thoi et M[lle] H. François, *Peint. Pig. Vern.*, **29**, 1953, p. 36.

([9]) Le-Van-Thoi et M[lle] J. Ourgaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **20**, 1953, p. 470.

([1]) *Journ. of Chem. Soc.*, n° **2**, 1949, p. 356.

([2]) C. J. Malestskos, E. W. Backofen et J. W. Irvine, Jr, *Journ. of Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 796.

Électrolyse de Cu. — On a électrolysé d'abord Cu dans un creuset de Pt servant d'anode, la cathode étant en Pt, avec une différence de potentiel entre les électrodes d'environ 2,5 volts et une intensité de courant d'environ 0,5 ampère pendant 40 h jusqu'à ce qu'aucune trace de dépôt de Cu n'apparaisse plus sur l'électrode. En effet, au bout de 16 h, la solution devient complètement décolorée, mais du cuivre continue de se déposer pendant le reste du temps. Pendant cette opération on a agité la solution afin d'éviter l'entraînement de ^{65}Zn. L'activité entraînée avee Cu était environ 6,8 % de l'activité totale.

Électrolyse de ^{65}Zn. — On évapore à sec la solution et l'on ajoute SO_4H_2 concentré en quantité suffisante pour convertir complètement le nitrate en sulfate, et on l'évapore à sec. On a constaté que cette opération est très importante pour minimiser la quantité de matière résiduaire finale et pour avoir un bon rendement. Dans ces conditions Zn ne précipite pas facilement sur l'électrode de Pt s'il n'est pas à l'état de sulfate.

On électrolyse ^{65}Zn dans un milieu neutre ($pH = 7$), en ajoutant un peu d'acétate d'ammonium, de chlorure d'ammonium et très peu d'acide acétique. Garder la solution en milieu neutre ou légèrement alcalin est également très important pour un bon rendement de l'électrolyse.

On maintient la différence de potentiel des électrodes au-dessous de 4,5 volts afin d'éviter de faire déposer éventuellement Pt colloïdal.

En 4 h,5 on a pu faire déposer 460 μC de ^{65}Zn avec un rendement de 92 %.

On a mesuré la masse résiduaire qui était d'environ 1 mg. On a ajouté un peu d'ammoniaque pour faire déposer le Fe qui aurait pu tomber au cours des opérations et l'on a centrifugé la solution. La masse résiduaire est devenue inférieure à 100 μg et l'activité était de l'ordre de 400 μC.

Nous comparons ci-dessous nos résultats avec ceux de Irvine et al.

	Résultats obtenus par Irvine et al.	Nos résultats.
Activité initiale.................	65 mC	0,5 mC
Poids de Cu irradié correspondant à cette activité................	3 g (estimé par nous)	300 mg
Activité spécifique finale.........	130 mC/mg	4 mC/mg
Facteur de concentration.........	$6,0.10^3$	$2,4.10^3$
Rendement final	90 %	80 %

D'après ces résultats, nous pouvons dire que notre méthode n'est pas meilleure que celle utilisée par Irvine et al., à peu près équivalente, mais elle a l'avantage d'être simple, et elle peut encore être améliorée. Elle serait utilisable pour la séparation d'autres métaux radioactifs à longue vie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la constante d'équilibre* K *en solution.* Note de M. **Paul Sakellaridis**, présentée par M. Jean Cabannes.

La méthode des « variations continues » de P. Job ([1]) reste l'une des méthodes les plus générales et les plus efficaces pour l'étude de la formation et de l'équilibre des complexes en solution.

Sous sa forme primitive, elle permet de calculer la constante d'équilibre K d'après l'étude des mélanges non équimoléculaires. On sait qu'elle repose en pratique sur la localisation du maximum d'une courbe représentative d'une propriété choisie en fonction de la concentration du complexe.

Dans le cas de complexes peu stables cette localisation devient très difficile, parce que le maximum en question se présente comme très aplati; en conséquence, on ne peut pas arriver à une détermination précise de la constante K.

P. Hagenmuller ([2]) a proposé deux transformations de la méthode de P. Job; la première repose sur la comparaison de deux courbes d'écarts en solution équimoléculaire en faisant appel, comme celle de P. Job, au maximum; la seconde repose sur l'étude de la forme d'une seule courbe d'écarts; ces méthodes sont simples mais dans les cas où elles sont applicables ne peuvent donner une précision meilleure que celle de P. Job.

Afin d'obvier à cet inconvénient nous proposons ici une méthode générale pour la détermination de la constante K.

Considérons la réaction



$$(1) \qquad mA + nB \rightleftharpoons A_mB_n$$

Préparons une solution de concentration Γ en mol. de A/lit et une solution de concentration $\Gamma' = p\Gamma$ en mol. de B/lit. Mélangeons un volume x de la seconde avec $(1 - x)$ volume de la première. Les concentrations C_A et C_B du mélange s'expriment par les relations :

$$(2) \qquad C_A = \Gamma(1 - x) - mC_{A_mB_n}$$
$$C_B = p\Gamma x - nC_{A_mB_n}.$$

En appliquant la loi d'action de masse et posant $C_{A_mB_n} = z$, nous avons

$$(3) \qquad K = \frac{[\Gamma(1 - x) - mz]^m[p\Gamma x - nz]^n}{z}$$

équation qui donne la valeur de la constante K en fonction de z et x. Expérimentalement, nous pouvons obtenir les valeurs d'une fonction $I = f(z)$ lorsque I est une propriété additive. La courbe représentative de cette fonction passe par

---

([1]) *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 928; *Ann. Chim.*, 9, 1928, p. 113.

([2]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2190; *Thèse*, Paris, 1950.

un maximum lorsque $z' = 0$. Pour deux points de la courbe où I a la même valeur, mais qui correspondent à deux solutions de compositions x et x', nous avons aussi la même valeur de z. Les valeurs de x et x' étant mesurables expérimentalement, le système

$$(4)\quad Kz = [\Gamma(1-x) - mz]^m [p\Gamma x - nz]^n \qquad Kz = [\Gamma(1-x') - mz]^m [p\Gamma x' - nz]^n$$

nous permet de calculer la valeur commune z et la constante K.

De cette manière, on peut travailler sur une région quelconque de la courbe

$$I = f(z) = f(z(x)).$$

On peut mesurer x et x' avec une grande précision même dans le cas des complexes peu stables pour lesquels le maximum de la courbe $I = f(z(x))$ se présente comme très aplati et impossible à situer.

On peut faire plusieurs estimations de K pour la même série d'expériences (même Γ, p).

En dehors du cas où m égale n, on peut travailler avec des solutions équimoléculaires ($p = 1$). Dans la plupart des cas la solution du système (4) conduit à des formules très simples. Pour les relations plus compliquées qui correspondent à des équations d'ordre élevé, on peut recourir à une méthode de résolution graphique.

Nous traitons ci-dessous les cas $m = n$ et $n/m = 2$. Dans le premier ($m = n$) le système (4) nous donne

$$[\Gamma(1-x) - nz][p\Gamma x - nz] = [\Gamma(1-x') - nz][p\Gamma x' - nz],$$

d'où l'on tire la valeur de z

$$z = \frac{p\Gamma}{n(p-1)}[1 - (x + x')] \qquad \text{et} \qquad K = \frac{\big[[\Gamma(1-x) - nz][p\Gamma x - nz]\big]^2}{z}.$$

Dans le cas où $m = 1$ $n = 2$ (équivalent à $m = 2$ $n = 1$) et pour des mélanges équimoléculaires ($p = 1$), nous avons

$$[\Gamma(1-x) - z][\Gamma x - 2z]^2 = [\Gamma(1-x') - z][\Gamma x' - 2z]^2$$

qui nous donne

$$z = \Gamma\frac{\left(x + x' - \frac{1}{2}\right)^2 - \left(\frac{1}{4} + xx'\right)}{3(x + x') - 4} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{[\Gamma(1-x) - z][\Gamma x - 2z]^2}{z}.$$

Il est facile de voir qu'on obtiendrait les mêmes résultats si la réaction (1) n'était pas une réaction d'addition mais de double décomposition avec la formation de plusieurs corps à partir de A et B.

Nous donnons ci-après les résultats obtenus pour différents complexes, dont la constante a déjà été mesurée par la méthode de P. Job. On constate

que les valeurs trouvées par la méthode proposée et celles déjà données sont concordantes. De plus les écarts des valeurs trouvées sont plus petits.

Complexes	K. Par méth. P. Job.	K. trouvée.
$2HgCl_2.NH_2CH_2COONa$ (*).....	$0,74.10^{-4}$	$0,70.10^{-4}$
	0,53 »	0,75 »
	0,56 »	0,73 »
$[Pb(NH_2CH_2COO)]^{++}$ (**).....	$2,4.10^{-1}$	$2,55.10^{-1}$
	2,1 »	2,40 »
	1,9 »	2,29 »
	2 »	
$[WO_3C_2O_4]^{--}$ (***).............	10^{-6}	10^{-6}

(*) Valeurs données par S. Dubois; *Thèse*, Paris 1949.

(**) Valeurs données par O. Vartapetian, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 648.

(***) Valeurs données par O. Vartapetian et P. Sakellaridis, *Comptes rendus*, 230, 1952, p. 2190.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la diffusion intermétallique dans les laitons.* Note de M. **André Accary**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Nous avons étudié la diffusion dans le cas du couple cuivre-laiton. Nos mesures ont porté sur des échantillons qui étaient obtenus en soudant une plaque de laiton à 37,4 % de zinc entre deux plaques de cuivre électrolytique. Cette soudure était obtenu d'une manière rigoureuse par chauffage sous vide à 700°. L'échantillon était ensuite découpé perpendiculairement au plan de soudure de manière à former deux éprouvettes identiques. Sur l'une d'elles on contrôlait la qualité des soudures, et sur l'autre on effectuait les expériences de diffusion par chauffage en tube de silice scellé. La durée du traitement thermique était de 785 h à $710° \pm 5°$ C.

Après diffusion, nous avons déterminé la concentration C en zinc en fonction de la distance x à un plan fixe parallèle à l'interface primitive. Nous avons mesuré par la méthode des rayons X en retour le paramètre réticulaire de chaque petite couche superficielle obtenue après un polissage électrolytique. On utilisait le rayonnement $K\alpha_1$ $K\alpha_2$ du cuivre. Connaissant le paramètre par cette méthode de précision, on en déduisait la composition de la fine couche superficielle au moyen de la loi de Végard relative aux laitons.

Nous avons alors déterminé le coefficient de diffusion en utilisant la deuxième loi de Fick sous la forme

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right)$$

qui ne suppose pas le coefficient de diffusion indépendant de la concentration ; t étant la durée de diffusion.

Boltzmann (¹) et Matano (²) ont montré que pour la valeur C_1 de la concentration d'un métal diffusant à partir d'un alliage de concentration initiale C_0, le coefficient de diffusion a pour expression

$$D_{(C=C_1)} = \frac{1}{2t}\frac{dx'}{dC}\int_{C=C_1}^{C=C_0} x'\,dC,$$

où x' est la distance à l'interface de Matano déterminée par la condition

$$\int_{C=0}^{C=C_0} x'\,dC = 0.$$

Nous avons évalué x' et dx'/dC graphiquement sur la courbe $C = f(x)$.

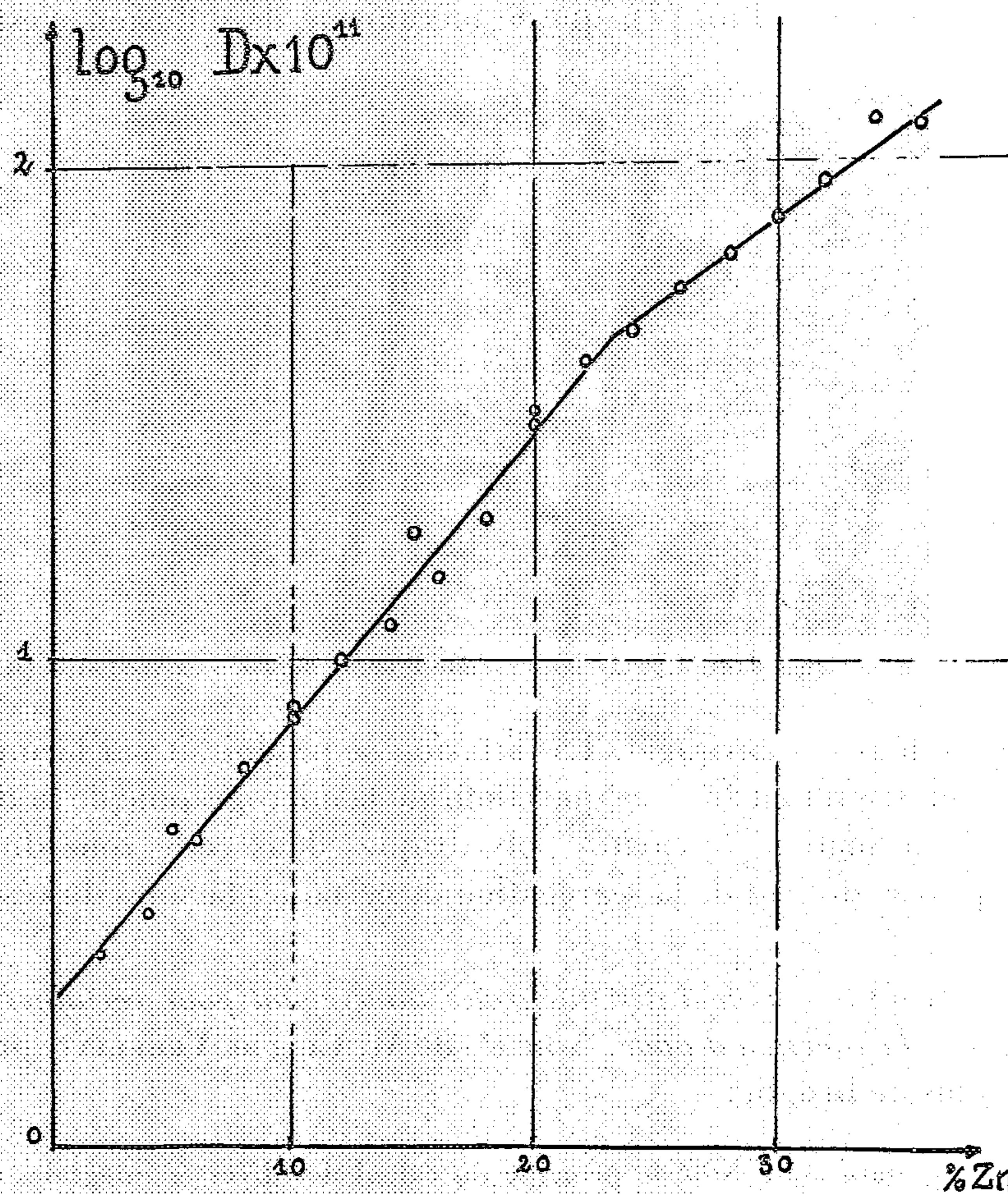


Fig. 1. — Variation du logarithme du coefficient de diffusion en fonction de la composition.

La figure 1 représente la variation du logarithme de D en fonction de la concentration C. La courbe se décompose en deux droites qui, aux erreurs

(¹) *Ann. Phys. Lpz.*, 53, 1894, p. 959.
(²) *Jap. J. Phys.*, 8, 1933, p. 109.

d'expérience près, se coupent pour la concentration $C = C_M$ qui est celle à l'interface de Matano. La valeur de D peut être exprimée par les relations suivantes :

$$D = D_M . 10^{\alpha(C-C_M)} \quad \text{pour} \quad C < C_M.$$
$$D = D_M . 10^{\alpha'(C-C_M)} \quad \text{pour} \quad C > C_M,$$

avec

$$C_M = 23,5 \% \text{ Zn}, \quad \text{on a} \quad D_M = 4,8 . 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s},$$

on a alors

$$\alpha = 0,058 \quad \text{et} \quad \alpha' = 0,034.$$

La relation exponentielle qui lie le coefficient de diffusion à la concentration est donc valable pour les laitons. L'existence de deux droites montre, comme l'ont suggéré Buckle et Blin ([3]), que le mécanisme de diffusion n'est pas le

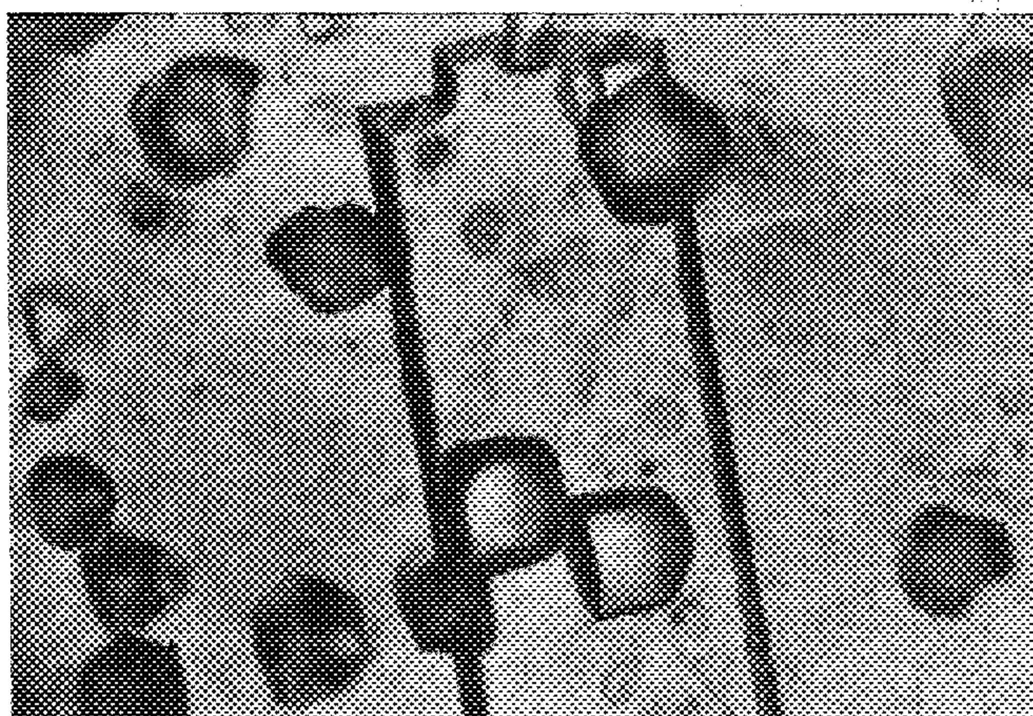


Fig. 2. — Cavités polyédriques dans la partie laiton d'une zone de diffusion cuivre-laiton (G = 525).

même dans les deux cas envisagés. La diffusion se produirait par lacunes dans la zone s'appauvrissant en zinc, ce que confirme la micrographie de la figure 2, qui montre la formation de cavités polyédriques dans cette zone du métal. Ces cavités proviendraient de la ségrégation de certaines lacunes du réseau.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Calcul des intégrales intervenant pour certaines formes approchées de la fonction d'onde.* Note (*) de M. CLAUDE VROELANT, présentée par M. Louis de Broglie.

Il est donné dans cette Note le principe du calcul des diverses intégrales intervenant dans les calculs moléculaires pour des fonctions d'onde approchées de la forme $\Psi = \sum_k f_k(\ldots, x_i, \ldots) e^{-g_k(\ldots, x_i, \ldots)}$, les f_k étant des polynomes et les g_k étant des polynomes du second degré assujetti à certaines conditions.

([3]) *J. Inst. Met.*, 80, 1952, p. 1358.

(*) Séance du 1er juin 1953.

On peut chercher des fonctions d'onde approchées des systèmes électroniques moléculaires de la forme

$$\Psi = \sum_k f_k(\ldots, x_i, y_i, z_i, \ldots)\, e^{-g_k(x,\ldots, x_i, y_i, z_i, \ldots)},$$

où les f_k sont des polynomes et les g_k des polynomes du second degré :

dont les termes x_i^2, y_i^2, z_i^2 ont le même coefficient;

dont les termes en $x_i y_i$, $y_i z_i$, $z_i x_i$ sont nuls.

g est alors de la forme

$$g = \sum_i \alpha_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + \sum_{(ij)} (\beta_{ij}^1 x_i x_j + \beta_{ij}^2 y_i y_j + \beta_{ij}^3 z_i z_j) + \sum_{(ij)} (\gamma_{ij}^1 y_i z_j + \gamma_{ij}^2 z_i x_j + \gamma_{ij}^3 x_i y_j).$$

On peut dans ce cas calculer toutes les intégrales intervenant dans le calcul des énergies. Les seules qui présentent des difficultés sont de la forme

$$\int \frac{\Psi^2}{r_{ij}}\, d\tau \quad \text{et} \quad \int \frac{\Psi^2}{r_{Ai}}\, d\tau,$$

A : noyau de coordonnées x_A, y_A, z_A,

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j^2)} \quad \text{et} \quad r_{Ai} = \sqrt{(x_i - x_A)^2 + (y_i - y_A)^2 + (z_i - z_A)^2}.$$

En effet, les autres intégrales peuvent se ramener sur chaque coordonnée à des intégrales de la forme

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x_i^n\, e^{-(x_i - a)^2}\, dx_i = \int_{-\infty}^{+\infty} (x_i + a)^n\, e^{-x_i^2}\, dx_i$$

qui sont faciles à intégrer.

Les intégrales du type $\int (\Psi^2/r_{ij})\, d\tau$ peuvent toutes se ramener au type d'intégrales $\int (\Psi^2/r_{Ai})\, d\tau$ en transformant les variables x_j, y_j, z_j en $x_j - x_i$, $y_j - y_i$, $z_j - z_i$ car ceci conserve à Ψ^2 la forme en fe^{-g}, g demeurant du type défini ci-dessus.

Si l'on intègre sur toutes les coordonnées sauf x_i, y_i, z_i, il reste des sommes d'intégrales du type

$$\int \frac{f(x_i, y_i, z_i)\, e^{-(x_i-a)^2-(y_i-b)^2-(z_i-c)^2}}{r_{Ai}}\, d\tau_i.$$

Si l'on prend de nouveaux axes, le centre de coordonnées étant (a, b, c) et tel que A soit sur Oz, on est ramené à une intégrale de la forme

$$\int \frac{x^\alpha y^\beta z^\gamma\, e^{-(x^2+y^2+z^2)}}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_A)^2}}\, dx\, dy\, dz.$$

En passant en coordonnées polaires

$$r_{Ai} = \sqrt{r^2 + z_A^2 - 2 r z_A \cos\theta},$$
$$x = r \sin\theta \cos\varphi,$$
$$y = r \sin\theta \sin\varphi,$$
$$z = r \cos\theta$$

et l'intégrale devient

$$\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{r=0}^{\infty} \frac{\cos\gamma \sin^{\alpha+\beta}\theta}{\sqrt{r^2 + z_A^2 - 2 r z_A \cos\theta}} \cos^\alpha\varphi \sin^\beta\varphi \, r^{\alpha+\beta+\gamma} e^{-r^2} r^2 \, dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi.$$

L'intégration en φ est facile; elle n'est différente de zéro que si α et β sont tous les deux pairs.

Pour intégrer sur θ, on peut, comme $\alpha + \beta$ est pair, poser $\cos\theta = u$, ce qui donne

$$\int_{+1}^{-1} \frac{u^\gamma (1 - u^2)^{\frac{\alpha+\beta}{2}}}{\sqrt{A - Bu}} du,$$

en posant

$$A - Bu = t^2, \qquad u = \frac{A - t^2}{B}, \qquad du = \frac{2t\,dt}{B},$$
$$|A - B| \leqq t \leqq (A + B).$$

L'intégrale devient

$$2\int_{|A-B|}^{A+B} \left(\frac{A - t^2}{B}\right)^\gamma \left[\frac{B^2 - (A + t^2)^2}{B^2}\right]^{\frac{\alpha+\beta}{2}} dt.$$

Comme $(A - B) = r - z_A$ et $(A + B) = r + z_A$, on a finalement à intégrer

$$\int_{r=0}^{\infty}\int_{t=|r-z_A|}^{r+z_A} r^m t^n e^{-kr^2} dr\,dt = \int_0^\infty r^m \left[(r + z_A)^{n+1} - |r - z_A|^{n+1}\right] e^{-kr^2} dr$$
$$= \int_0^{z_A} \frac{1}{n+1} r^m \left[(r + z_A)^{n+1} - (z_A - r)^{n+1}\right] e^{-kr^2} dr$$
$$+ \int_{z_A}^{\infty} \frac{r^m}{n+1} \left[(r + z_A)^{n+1} - (r - z_A)^{n+1}\right] e^{-kr^2} dr.$$

Enfin on se ramène à des intégrales $\int_0^a e^{-kr^2} dr$ et $\int_0^a r e^{-kr^2} dr$ par des intégrations par parties. La seconde est immédiate et nous avons des tables de la première (fonction d'erreur) et le calcul peut ainsi être mené jusqu'au bout.

Ce cas est exceptionnel et donne un grand intérêt, en dehors de raisons théoriques, à l'utilisation de telles fonctions d'onde.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Application du modèle métallique à l'étude des colorants polyméthines*. Note (*) de MM. **Jean Barriol** et **Ghassem Khodadadi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les résultats obtenus par l'emploi du modèle métallique dans l'étude des colorants polyméthines se raccordent à ceux fournis par la méthode classique des orbitales moléculaires, à condition d'envisager une chaîne comportant un atome en plus.

La méthode dite du modèle métallique ([1]), ([2]) constitue une approximation particulièrement intéressante dans le traitement des niveaux excités des colorants polyméthines. Nous avons essayé de raccorder les résultats obtenus par cette voie à ceux fournis par la méthode des orbitales moléculaires.

Nous considérons à cet effet une chaîne carbonée de n atomes, et désignons par $a_1, \ldots, a_n$, les orbitales $2p_z$ attachées respectivement à chacun d'eux. La détermination des orbitales moléculaires du type $\psi = \Sigma C_r a_r$ par la condition classique de l'énergie minimum, conduit au système d'équations linéaires homogènes

(1) $$tC_r - C_{r-1} - C_{r+1} = 0 \qquad (\text{de } r = 2 \text{ à } r = n-1),$$

(2) $$tC_1 - C_2 = tC_n - C_{n-1} = 0.$$

Le paramètre t représente avec les notations classiques $(E - Q)/\beta$. La solution générale du groupe (1) de relations est donnée par

$$C_r = Ax^r + Bx^{-r}, \qquad \text{avec} \quad t = x + x^{-1}.$$

Les constantes A et B sont déterminées par les conditions (2) qui s'écrivent simplement $C_0 = C_{n+1} = 0$, et il en résulte

$$x^{2(n+1)} = 1, \qquad \text{soit} \quad x = e^{i\varphi}, \qquad \text{avec } \varphi = \frac{k\pi}{n+1}.$$

Les niveaux d'énergie des diverses orbitales moléculaires sont alors donnés par

$$E = Q + 2\beta \cos \frac{k\pi}{n+1}.$$

Pour n grand, il est intéressant de vérifier que la loi de distribution des niveaux est approximativement donnée, pour les plus profonds, par

$$E = E_0 - \frac{\beta k^2 \pi^2}{2(n+1)^2},$$

soit, à un facteur numérique près, la loi de distribution prévue par le modèle

(*) Séance du 22 juin 1953.

([1]) H. Kuhn, *H. C. A.*, 31, 1948, p. 1443.

([2]) Nikitine, *Journ. Chimie Phys.*, 48, 1951, p. 37.

métallique, à cette réserve près qu'il devrait correspondre à une chaîne à $n+1$ atomes, fait déjà empiriquement constaté.

Il est même intéressant de remarquer que la formule obtenue prend la forme même prévue par le modèle métallique, si l'on prend l'expression de β que nous avons obtenue ([3]) dans un calcul approché concernant les électrons π de l'éthylène, soit :

$$\beta = -\frac{h^2}{4\pi^2 m R^2}\left[\frac{1+S}{1-S}\left(\frac{R^2}{R^2+24\frac{r_0^2}{Z^2}}\right)^2\right]$$

avec les notations : (S, intégrale de recouvrement; r_0, rayon de l'orbitale $1s$ de l'hydrogène; Z, nombre atomique apparent, R, distance C — C).

Le facteur entre crochets est numériquement très voisin de l'unité. On obtient de ce fait pour l'énergie E, la formule prévue par le modèle de l'état métallique qui représente donc bien les niveaux les plus profonds, là même où son emploi semblerait *a priori* peu fondé.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Compléments sur les facteurs déterminant l'existence de l'activité cancérogène dans les hydrocarbures aromatiques.* Note de Mme **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons précisé récemment ([1]) les conditions électroniques auxquelles doivent obéir les hydrocarbures polybenzéniques afin d'être cancérogènes. Notre étude antérieure se limitant aux molécules à cinq noyaux accolés, nous l'avons étendue maintenant aux homologues supérieurs et, en particulier, aux molécules à six noyaux. Le tableau I présente les énergies d'orthopolarisation (E. O. P.) de la région K et les énergies de para-polarisation (E. P. P.) de la région L dans les molécules qui furent examinées au point de vue de l'activité physiopathologique. Les résultats, évalués par la méthode L. C. A. O., sont en unités β.

Ces résultats rendent compte immédiatement de l'inactivité des composés I-X : en effet, I-VI sont inactifs par l'absence d'une région K appropriée, VII-X par l'existence d'une région L défavorable.

Le cas des composés XI et XII, cancérogènes, présente des difficultés. En effet, les calculs ne rendent pas compte de l'activité de XII et attribuent à XI une activité trop forte. La raison de ces divergences réside probablement dans le fait que nous n'avons considéré jusqu'ici que les E. O. P. de *la liaison* de la région K et négligé les énergies de polarisation des *carbones* (E. P. C.) situés à l'extrémité de cette liaison. Or, bien qu'un

([3]) J. Barriol et J. Régnier, *Communication au Congrès de Spectrographie moléculaire de Paris* (Juin 1953).

([1]) A. Pullman, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2318.

certain parallélisme existe entre ces deux grandeurs, il n'est pas absolu et des divergences apparaissent souvent dans les grandes molécules.

TABLEAU I.

N°	Molécule.	Région K. Liaison.	Région K. E. O. P.	Région L. Carbones.	Région L. E. P. P.	Activité cancérogène.
I......	Anthanthrène	1-2	1,062	–	–	—
II.....	Tribenzo-1.2-3.4-5.6 anthracène	7-8	1,061	9-10	3,578	—
III.....	Dibenzo-1.2-6.7 pyrène	–	–	–	–	—
IV.....	Dibenzo-3.4-6.7 pyrène	1-2	1,198	–	–	—
V	Anthra-1'.2'-1.2 anthracène	3-4	1,096	9-10	3,384	—
VI.....	Anthra-2'.1'-1.2 anthracène	3-4	1,111	9-10	3,384	—
VII....	Naphto-2'.3'-3.4 pyrène	6-7	1,002	1'-4'	3,337	—
VIII...	Phénanthra-2'.3'-1.2 anthracène	3-4	1,032	9-10	3,438	—
IX.....	Dibenzo-1.2-9.10 naphtacène	3-4	1,028	6-11	3,374	—
X	Dibenzo-1.2-7.8 naphtacène	3-4	1,028	6-11	3,374	—
XI.....	Dibenzo-1.2-3.4 pyrène	6-7	1,016	–	–	+
XII....	Dibenzo-3.4-8.9 pyrène	6-7	1,075	–	–	+

Le tableau II présente les E. P. C. de la région K [en unités β, évaluées par le procédé d'approximation de Dewar ([2])] pour tous les hydrocarbures cancérogènes exempts d'effets stériques.

TABLEAU II.

Molécule.	Carbone.	E. P. C.	Carbone.	E. P. P.	Σ E. P. C. région K.	Activité cancérogène.
Dibenzo-1.2-7.8 anthracène......	3	1,71	4	1,70	3,41	+
Dibenzo-1.2-5.6 anthracène.....	3	1,66	4	1,71	3,37	++
Dibenzo-1.2-3.4 pyrène.........	6	1,59	7	1,60	3,19	++
Benzo-3.4 pyrène...............	6	1,55	7	1,55	3,10	+++
Dibenzo-3.4-8.9 pyrène.........	6	1,33	7	1,64	2,97	+++

On constate que la prise en considération des E. P. C. de la région K aurait certainement pour effet d'améliorer l'accord entre les prédictions théoriques et les observations expérimentales relatives à l'activité cancérogène. En réalité il conviendrait de définir dans ce but pour la région K un indice électronique complexe, consistant en une combinaison de l'E. O. P. et des E. P. C., ou de l'une des E. P. C. (la plus faible) ([3]). Cela aurait

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3357.

([3]) Il ne paraît pas y avoir de risque que l'introduction d'un tel indice perturbe les résultats relatifs aux hydrocarbures non cancérogènes par l'absence d'une région K suffisamment active, les E. P. C. de tels hydrocarbures étant, dans l'ensemble, plus élevées que celles du tableau II (sauf pour le pyrène pour lequel Σ E. P. C. de la région K = 3,36.

d'ailleurs l'avantage d'unifier l'étude des hydrocarbures et de leurs dérivés substitués, un tel indice complexe étant probablement indispensable pour ces derniers. Les données disponibles relatives à l'E. O. P. et aux E. P. C. de la région K ayant été obtenues avec des approximations de calcul différentes, nous préférons attendre les résultats de calculs plus homogènes, actuellement en cours, pour définir la valeur minimum d'un tel indice, nécessaire pour l'apparition du pouvoir cancérogène.

Les résultats relatifs aux molécules à cinq et à six noyaux permettent de comprendre facilement la raison de l'absence d'activité dans les molécules plus complexes. Celles-ci risquent en effet souvent de posséder une région L défavorable [cas des molécules allongées, par exemple du type di-(naphto-1'.2')-4.5-10.11 chrysène) et quelquefois de manquer de région K favorable (cas de molécules trop condensées, par exemple du type naphtodianthrène). Seuls les dérivés peu développés de certains systèmes privilégiés, probablement du type des homologues du benzo-3.4 pyrène, risquent d'être actifs. Il serait intéressant d'étudier à ce point de vue, par exemple le benzo-3.4 anthanthrène.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Introduction des interactions lointaines dans l'étude du naphtalène, de la quinoléine et de l'isoquinoléine.* Note de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Principe du calcul. — Partant du déterminant séculaire du naphtalène tenant compte des intégrales de recouvrement des atomes éloignés, nous avons obtenu l'équation séculaire par la méthode des polygones ([1]).

On remarque que les polygones à transformer pour obtenir d'une part les équations séculaires nécessaires au calcul des barrières de potentiel des atomes de carbone du naphtalène, d'autre part les équations séculaires des quinoléines sont exactement les mêmes.

Les deux problèmes ont donc été résolus par les mêmes opérations mathématiques. En adoptant les paramètres ci-après on a obtenu les résultats suivants :

Paramètres utilisés (Notation de Mulliken). — 1° Relatifs aux liaisons C—C d'après l'étude de Parr et Crawford ([2]) et celle de Mulliken ([3])

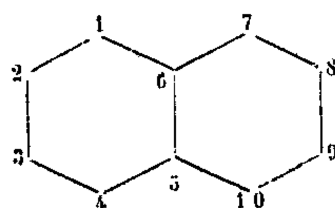
$$S_{C-C}\begin{cases}\text{ortho}\ldots\ldots\ldots\ldots & 0{,}26\\ \text{méta}\ldots\ldots\ldots\ldots & 0{,}04\\ \text{para}\ldots\ldots\ldots\ldots & 0{,}02\end{cases}\quad \frac{\beta}{s}=\frac{1}{0{,}26}$$

([1]) Samuel, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1236.
([2]) *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 1049.
([3]) *J. Chim. Phys.*, **46**, 1949, p. 536.

2° Introduits par l'atome N d'après l'étude de Mmes Roux et Odiot (4),

$$\alpha_N = \alpha_C + 0,75\beta,$$
$$\beta_{C-N} = \beta_{C-C},$$
$$\frac{S_{C-N}}{S_{C-C}} = \frac{5}{7}.$$

Numérotage des atomes :



CONTRIBUTIONS DES ÉLECTRONS π.

Barrières de potentiel des réactions de substitution sur les carbones du naphtalène (en unités β_{C-C}).

N° de l'atome.	Cas d'un réactif nucléophile.	radicalaire.	électrophile.
1	0,71	1,21	1,72
2	0,89	1,36	1,83
3	1,19	1,55	1,92

Tableau des charges dans la quinoléine (N en 1) *et* 1', *isoquinoléine* (N en 2).

N° de l'atome.	Quinoléine.	Isoquinoléine.
1	1,273	0,87
2	0,865	1,274
3	1,024	0,94
4	0,924	1,028
5	0,949	0,936

N° de l'atome.	Quinoléine.	Isoquinoléine.
6	0,947	0,954
7	1,022	0,988
8	0,998	1,016
9	1,008	0,982
10	0,992	1,014

Remarque. — En dérivant l'étude de la pyridine du déterminant séculaire du benzène nous avons obtenu les résultats suivants qui sont sensiblement en accord avec ceux de Mmes Roux et Odiot (4).

Tableau des charges de la pyridine (N *en* 1). — Les numéros des atomes sont ceux du noyau de gauche du naphtalène :

N° de l'atome.	Charges.
1	1,27
2 et 6	0,896
3 et 5	1,002
4	0,933

(4) *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, p. 141.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combinaison de dérivés halogénés organiques avec quelques terpènes sous l'influence des radiations ultraviolettes.* Note de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et Mlle **Geneviève Clément**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait (1) que l'on peut provoquer, à l'état liquide, les réactions attribuables à des radicaux libres par deux méthodes principales : l'action catalytique des produits de décomposition des peroxydes diacylés et l'irradiation par la lumière ultraviolette. Ces deux méthodes conduisent souvent à l'amorçage de réactions en chaîne entre les corps en présence. Dans le cas particulier de la condensation des composés halogénés avec les terpènes, on peut penser que la lumière agit soit en activant la double liaison du terpène, soit en scindant en deux radicaux libres le composé halogéné (2).

Nous avons déjà obtenu certaines de ces réactions d'addition par l'intervention initiatrice des peroxydes (3) et (4). Ces peroxydes étant des produits explosifs et dangereux à manipuler, nous avons cherché à obtenir les mêmes résultats par l'action activante de rayons ultraviolets.

Nos essais ont été effectués avec une lampe à vapeur de mercure, type Gallois (2,5 A, 80 V) placée devant le ballon à réaction en quartz.

Tous les produits employés sont absolument exempts de peroxydes et des tests ont été effectués avant et après chaque réaction pour contrôler l'absence de traces de produits peroxydés. Enfin, pour éviter l'autoxydation des terpènes pendant la durée de l'irradiation, chaque essai a été exécuté sous atmosphère d'azote, sec et exempt de traces d'oxygène.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Combinaison du nopinène et du tétrachlorure de carbone* (5). — *a.* Les premiers essais ont été faits en portant la solution de carbure dans le tétrachlorure de carbone à l'ébullition sous pression normale dans un ballon de quartz. Après 5 h d'irradiation, le rendement est de 25 % en produit brut (I). Après 24 h d'irradiation, il atteint 85 %.

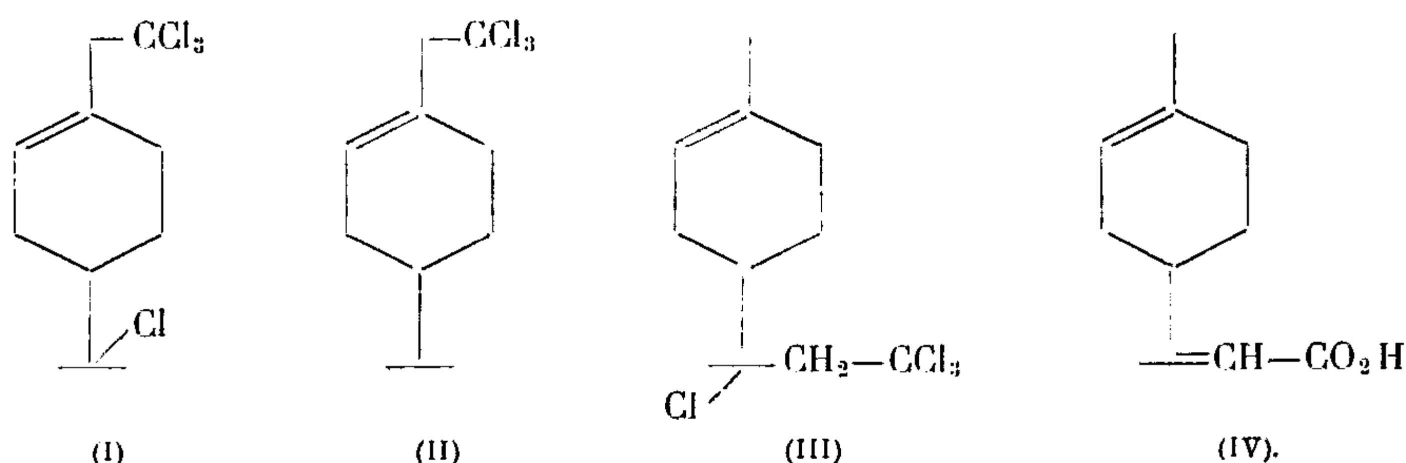
Si l'on supprime le chauffage, la lampe à vapeur de mercure maintient néanmoins le mélange réactionnel à 70°, et après 45 h d'irradiation le

---

(1) W. A. Waters, *The Chemistry of Free Radicals*, Oxford, 1946.
(2) Kharasch, Jensen et Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.
(3) Mlle G. Clément, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2106.
(4) G. Dupont, R. Dulou et Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1115.
(5) G. Dupont, R. Dulou, et Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1056.

rendement est de 85 %. Le tétrachlorure de carbone seul, irradié dans les mêmes conditions, donne un résidu d'environ 0,5 % d'hexachloréthane.

b. Nous avons identifié le produit d'addition obtenu (I) par ses constantes F 45°, $[\alpha]_D - 63°$. Le point de fusion du mélange de cet échantillon avec celui que nous avions mentionné dans une autre Communication ([4]) ne donne pas de dépression.



2° *Autres essais.* — *a.* Le nopinène se combine avec le chloroforme; on obtient après 60 h d'irradiation, le dérivé trichloré huileux (II) avec un rendement de 25 % donc nettement inférieur à celui obtenu en employant les peroxydes comme catalyseurs ([7]). Le pinène α, par contre, irradié dans les mêmes conditions, ne fixe pas le tétrachlorure de carbone sur sa double liaison intranucléaire.

b. On peut fixer une molécule de CCl_4 sur la double liaison isopropylidénique du limonène (III). Le rendement est de 75 % après 50 h d'irradiation, alors que Israelashvili et Diamant ([6]) obtiennent seulement 60 % de rendement en utilisant le peroxyde de benzoyle comme catalyseur. Après hydrolyse suivant la technique indiquée par ces auteurs, nous obtenons l'acide (IV); F 95-96°; $[\alpha]_D + 100°$.

c. Le camphène et le tétrachlorure de carbone irradiés dans les mêmes conditions donnent de 6 à 10 % d'un produit noir de haut poids moléculaire que nous n'avons pas étudié ([8]).

Nous pouvons ainsi affirmer que dans tous les cas où la réaction a lieu, il se forme un produit identique à celui que l'on obtient en employant les peroxydes organiques comme catalyseurs mais qu'avec les radiations fournies par le type de lampe utilisé, il n'est pas possible de fixer des dérivés halogénés sur une double liaison endocyclique.

([6]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3185.

([7]) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 257.

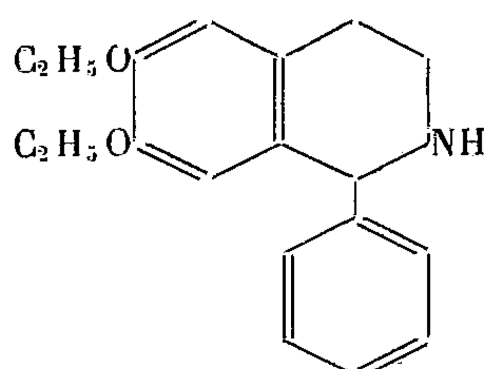
([8]) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 1002.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyanométhylation à l'azote des tétrahydroisoquinoléines.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

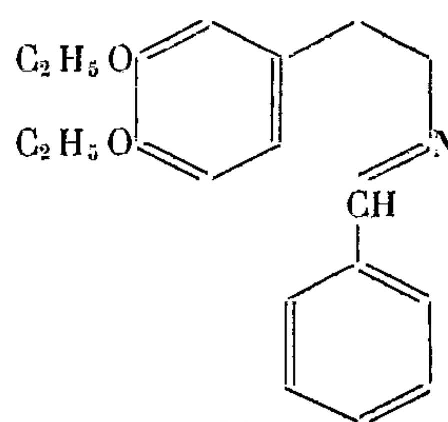
Par action d'un mélange de trioxyméthylène et de cyanure de sodium sur les chlorhydrates de tétrahydroisoquinoléines en solution alcoolique on obtient des dérivés cyanométhylés à l'azote dépourvus de toute basicité appréciable et facilement isolables. La réaction n'est pas appliquable aux tétrahydroisoquinoléines disubstituées en I.

La réaction de cyanométhylation que nous allons envisager consiste essentiellement en la fixation d'un radical acétonitrile sur l'azote d'une fonction amine secondaire sous l'action du formol et de l'acide cyanhydrique.

Cette réaction a été appliquée à des tétrahydroisoquinoléines (A) préparées selon la méthode décrite par M. Lepape ([1]) qui utilise l'action cyclisante de l'acide phosphorique concentré sur les aldimines (B) de la diéthoxy-3.4 phénéthylamine et d'aldéhydes benzoïques diversement substituées.

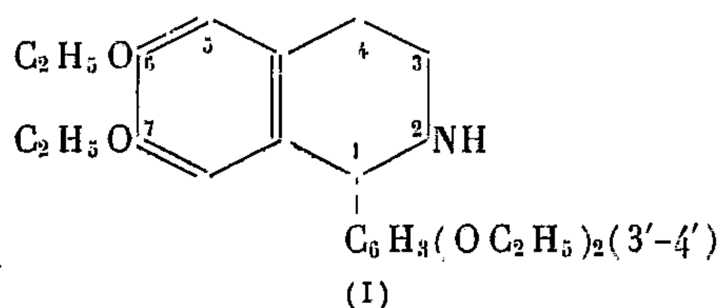


(A)

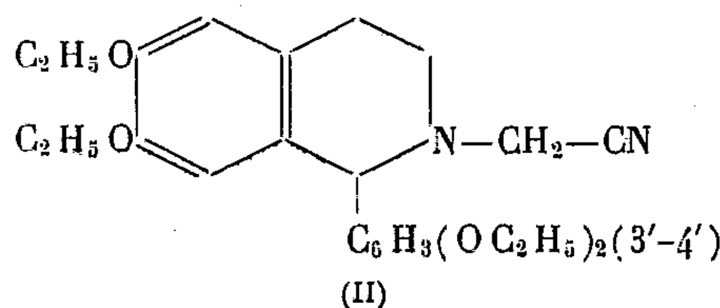


(B)

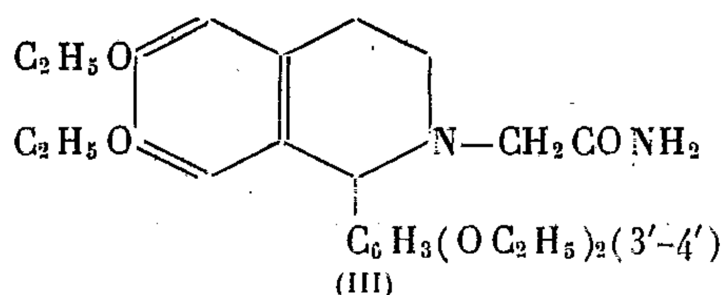
Les études ont surtout porté sur la diéthoxy-3'-4' phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine (I)



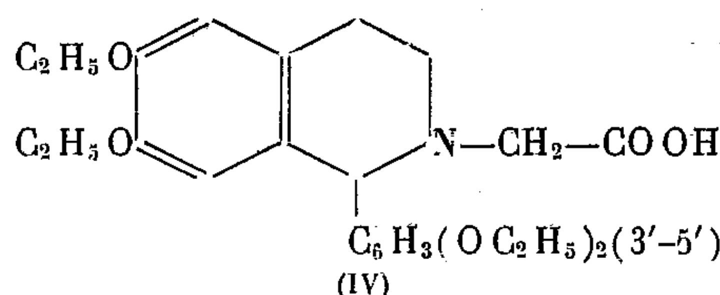
(I)



(II)



(III)



(IV)

On met en présence au sein d'alcool à 90°, à froid, le chlorhydrate de tétrahydroisoquinoléine, du cyanure de sodium, du trioxyméthylène et

([1]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1175.

on agite jusqu'à dissolution totale. Au bout de 30 mn à 1 h il se fait un début de cristallisation et au bout de 24 h, le milieu s'est transformé en une masse cristallisée. Celle-ci est essorée à la trompe à vide et lavée à l'alcool. On obtient ainsi des cristaux lamellaires légers blancs, auxquels le mode de formation, le dosage d'azote et le mode d'hydrolyse permettent d'attribuer la formule d'un dérivé cyanométhylé à l'azote (II). Le rendement est de 95-97 % de la théorie.

Il est nécessaire d'opérer en présence d'un très léger excès de cyanure par rapport aux proportions stoechiométriques ceci afin d'assurer au milieu une légère alcalinité indispensable à la bonne marche de la réaction.

Le dérivé cyanométhylé obtenu F 137° est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool à froid, beaucoup plus à chaud, il est soluble dans l'éther. Il est insoluble dans les alcalis et les acide dilués. Ceci conduit à remarquer la perte de toute basicité appréciable liée à la substitution de l'hydrogène de la fonction amine secondaire par un radical acétonitrile. Notons cependant que le produit est rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Sous l'action de la potasse alcoolique à l'ébullition ce dérivé cyanométhylé conduit successivement à la N-acétamide (III) F 184-185°, à l'acide N-acétique (IV) F 116-117° puis à la régénération de la tétrahydroisoquinoléine initiale.

Par hydrolyse acide on ne peut isoler que l'acide N-acétique.

En denors du dérivé cyanométhylé dont il vient d'être question ont été préparées la N-cyanométhyl nitro-3′ phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine F 124° et la N-cyanométhyl méthoxy-2′ phényl-1 diéthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine F 131°.

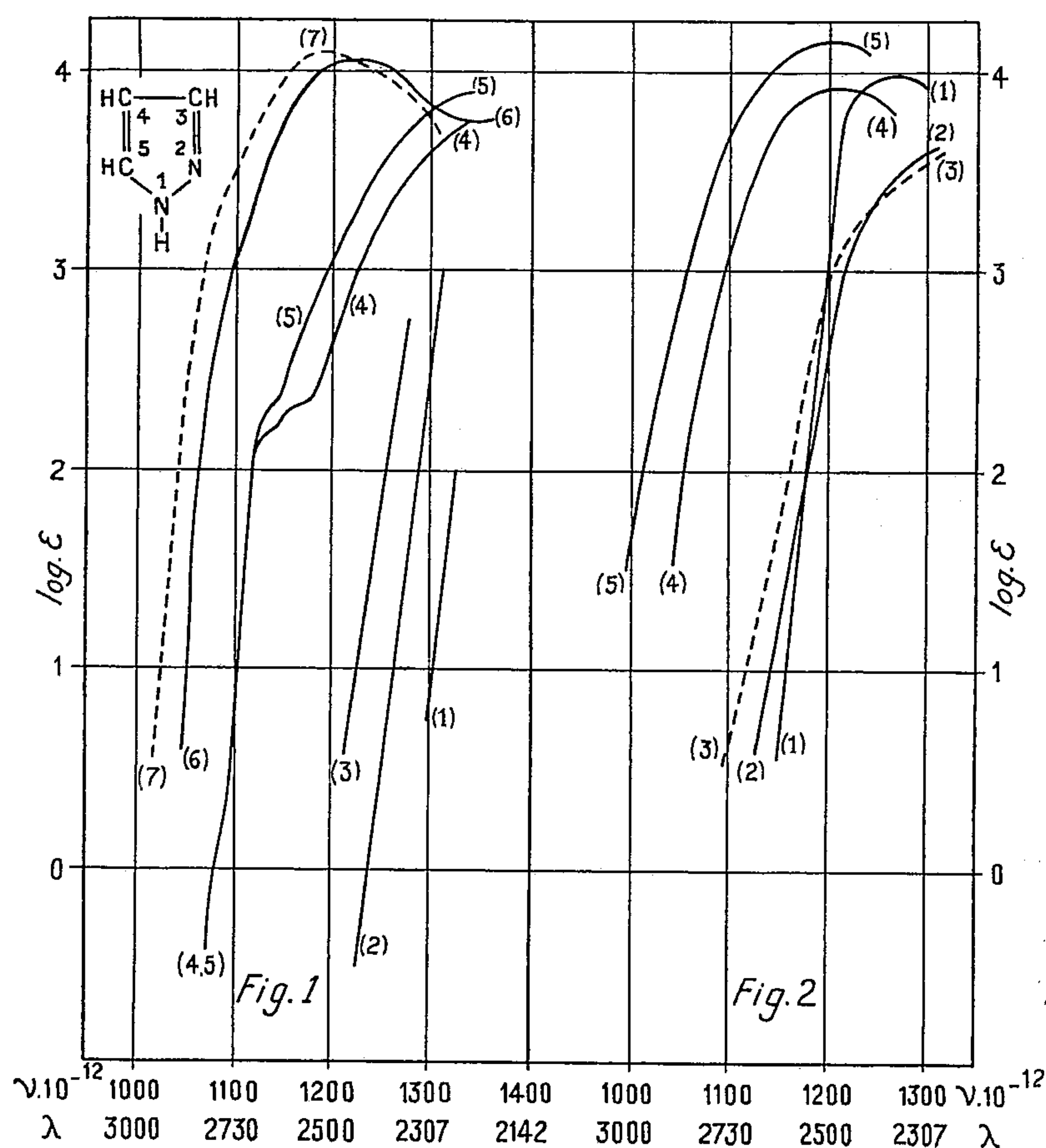
La cristallisation aisée, l'absence de caractères basiques des dérivés cyanométhylés permettent d'envisager l'utilisation de ces composés pour la séparation et l'identification des tétrahydroisoquinoléines dans des mélanges comportant soit des dihydro-3.4-isoquinoléines soit des isoquinoléines vraies.

Toutefois, la réaction ne s'est pas montrée aussi générale que nous l'espérions car des essais de cyanométhylation effectués sur des tétrahydroisoquinoléines disubstituées en I ont échoué. Il semble dans ce cas qu'il faille envisager un empêchement stérique rendant la réaction impossible.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques pyrazols dérivés des corps β-dicarbonylés.* Note de M. **Peter G. Dayton**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'effet bathochrome des substituants sur l'absorption du pyrazol croît dans l'ordre suivant : pyrazol $<$ alcoyl-pyrazols $<$ acides pyrazol carboxyliques $<$ phényl-pyrazols $<$ acides phényl-pyrazol carboxyliques.

L'étude de l'absorption dans l'ultraviolet moyen du pyrazol et de certains de ses dérivés a été déjà faite qualitativement par Rosanow ([1]). Au cours d'un travail sur l'absorption de certains hétérocycles pentatomiques j'ai ([2]) repris les recherches citées d'une manière quantitative. Le pyrazol et les alcoyl-pyrazols sont très transparents dans l'ultraviolet moyen et leur maxima se trouvent dans l'ultraviolet lointain. L'introduction d'un groupement chromo-



phore provoque un effet bathochrome tout à fait conforme à ce qui a été observé dans d'autres séries. Sur la figure 1 sont tracées les courbes d'absorption du pyrazol (courbe 1) et de ses dérivés : méthyl-3 (5) ([3]) (courbe 2); triméthyl-1.3.5 (courbe 3); phényl-1 tert. but.-5 (3), $C_{13}H_{16}N_2$ F 75-6° (éther de pétrole) $É_{760}$ 268°, $É_{18}$ 152° (courbe 4); phényl-1 méthyl-3 (5) tert. but.-5 (3),

---

([1]) *J. Russ. physiol. ch. Ges.*, **48**, 1915, p. 1221; *Zentr.*, **3**, 1923, p. 1080.

([2]) *Thèse de Doctorat*, 1953, Paris.

([3]) Par méthyl-3 (5) ... il faut entendre la double numérotation de Knorr, en raison de la tautomérie possible du pyrazol.

$C_{14}H_{18}N_2$, F 85° (⁴) (éther de pétrole), $É_{758}$ 272°, $É_{14}$ 153° (courbe 5); phényl-1 diméthyl-3.5 (courbe 6); phényl-3 (5) (courbe 7).

Les dérivés : diméthyl-3.5; tert. but.-3 (5) $C_7H_{12}N_2$ F 53-55°; $É_{760}$ 214°; $É_{15}$ 115° et le méthyl-3 (5) tert. but.-5 (3) $C_8H_{14}N_2$ F 169-171° (alcool dilué), $É_{760}$ 225° ont tous la même absorption que le méthyl-3 (5) pyrazol. Le phényl-1 triméthyl-3.4.5 pyrazol absorbe de la même façon que le phényl-1 diméthyl-3.5 pyrazol.

Le mode de formation et le spectre d'absorption des phényl-1 tert. but.-5 (3) pyrazols sont plutôt en accord avec la forme alcoyle-5.

Sur la figure 2 sont tracées les courbes d'absorption des dérivés suivants du pyrazol : diméthyl-3.5 carbonamide-1 (courbe 1); ester diméthyl-3.5 carboxylique-4 (courbe 2); acide carboxylique-3 (5) (courbe 3); acide phényl-1 diméthyl-3.5 carboxylique-4 [5] (courbe 4); ester phényl-3 (5) carboxylique-5 (3) (courbe 5).

La tert. but.-5 (3) carbonamide-1 $C_8H_{13}ON_3$ F 93° (éther et éther de pétrole) et la méthyl-3 (5) tert. but.-5 (3) carbonamide-1 $C_9H_{15}ON_3$ F 113-114° (éther de pétrole) ont la même absorption que la diméthyl-3.5 pyrazol carbonamide-1.

Ces spectres montrent que les mesures de Rosanow ne sont pas exactes et que les spectres d'absorption ultra violets peuvent être utilisés pour l'étude de la structure du pyrazol et de ses dérivés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du cuivre sur l'oxydation permanganique des acides aminés; ses variations avec la réaction du milieu : cas de deux diacides monoaminés.* Note de M. **Georges Martin**, transmise par M. Maurice Javillier.

Dans une Note précédente (¹), j'ai décrit l'effet des ions cuivre sur l'oxydation de quelques *monoacides monoaminés* simples par MnO_4K N/240 *à l'ébullition.*

1° Pour des rapports cuivre/acide aminé < 1 (exprimés en molécules d'acide aminé et en équivalents de cuivre), le cuivre *exerce un effet inhibiteur* sur l'oxydation permanganique, aussi bien à pH 3,2 qu'à pH 7,8.

2° Pour des rapports cuivre/acide aminé > 1, un supplément de cuivre se traduit différemment suivant le milieu : *en milieu acide* (pH 3,2), *il n'y*

(⁴) Couturier et Vignon, *Comptes rendus*, 150, 1910, p. 928, décrivent ce produit comme étant la monophénylhydrazone de l'acétylpinacoline ; cette structure doit être écartée.

(⁵) Contrairement à ce qui a été indiqué par Knorr, *Ber.*, 20, 1887, p. 1096, l'ester de cet acide peut être obtenu à partir du diacétylacétate d'éthyle avec un bon rendement et à l'état pur en opérant en milieu acétique à 10-20°, extrayant à l'éther et distillant sous vide ; E_{16} 235°-240°.

(¹) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1213.

a aucun changement dans l'oxydation. En milieu alcalin (pH 7,8), *il y a un accroissement de la quantité de permanganate consommé*, laquelle était à son minimum pour un rapport à peu près égal à l'unité. Or à pH 3,2, la fonction acide n'est pratiquement pas dissociée.

Il était intéressant de rechercher quelles sont les particularités d'oxydation des *diacides monoaminés* en présence de cuivre. Les expériences ont porté sur l'acide aspartique et l'acide glutamique.

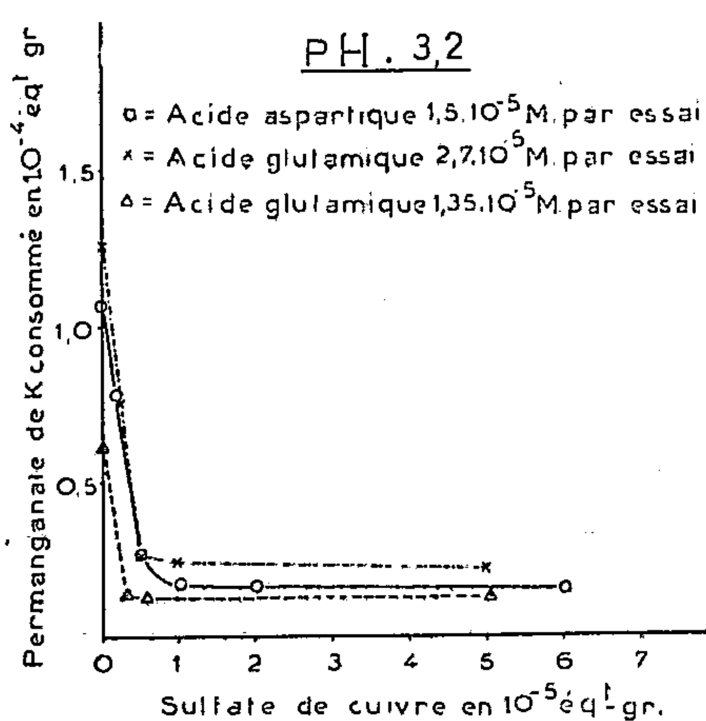


Fig. 1.

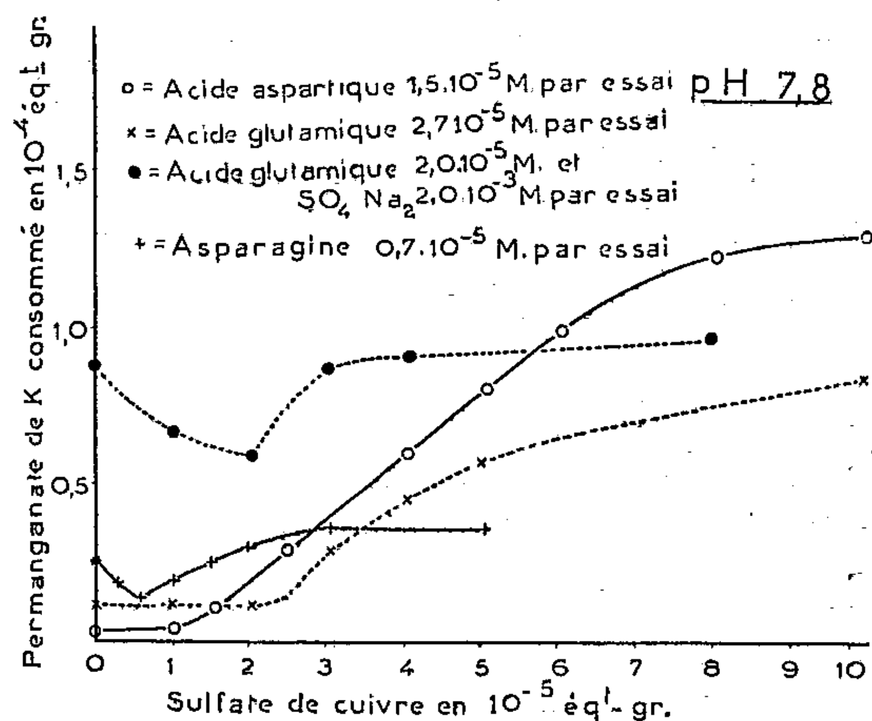


Fig. 2.

Oxydation à pH 3,2. — Quelle que soit la quantité apportée dans le milieu, *les ions cuivre ont un effet inhibiteur* (*fig.* 1). Les quantités de permanganate consommé vont rapidement en décroissant quand augmente la concentration en cuivre. Le minimum d'oxydabilité est certainement atteint lorsque le rapport cuivre/acide aminé est égal à l'unité.

Oxydation à pH 7,8. — En absence de cuivre et pour des proportions cuivre/acide aminé comprises entre 0 et environ 1, *l'oxydabilité est constante et très faible* (*fig.* 2).

Pour des rapports cuivre/acide aminé > 1, l'oxydabilité croît d'abord proportionnellement aux quantités de cuivre ajoutées, puis tend vers un maximum (qui ne semble pas dépasser, pour l'acide aspartique, 10 équivalents par molécule). L'action d'un excès de cuivre se traduit donc en milieu alcalin, de la même manière que pour les monoacides monoaminés, mais elle est plus importante dans le cas des diacides monoaminés, du fait que ceux-ci sont pratiquement inoxydables sans cuivre dans les conditions décrites. La résistance à l'oxydation des diacides monoaminés à pH 7,8 doit être attribuée à la présence d'une seconde fonction acide dissociée. *En effet, lorsque cette seconde fonction acide est bloquée sous la forme d'amide* (acide aspartique), *la courbe d'oxydation en fonction du cuivre est tout à fait comparable à celle des monoacides monoaminés* (*fig.* 2). Si l'on ajoute au

milieu un excès de sulfate de sodium, l'acide glutamique devient oxydable en absence de cuivre (*fig.* 2), comme le sont les monoacides monoaminés. Il est donc permis de penser que les ions cuivre et les ions sodium agissent de la même manière (2). *Cette action paraît bien consister en un recul d'ionisation des groupements carboxyles*, en particulier de celui qui est le plus éloigné de la fonction amine.

Les sels de sodium des acides organiques étant plus dissociés que les sels de cuivre correspondants, il n'est pas surprenant que les ions cuivre agissent à des concentrations plus faibles que les ions sodium.

L'existence d'un palier au début des courbes d'oxydation des diacides monoaminés s'explique si l'on admet que les premières fractions des ions cuivre introduites se fixent d'abord sur les fonctions amine et α carboxylique avant de salifier la seconde fonction carboxylique.

On doit admettre aussi que par le même mécanisme, les ions cuivre, pour des rapports cuivre/acide aminé > 1, peuvent faciliter en outre l'attaque des produits intermédiaires d'oxydation possédant des fonctions acides (3).

En résumé, l'action positive exercée par le cuivre au cours de l'oxydation permanganique des acides aminés résulte d'un recul d'ionisation des fonctions carboxyle, des effets analogues pouvant être obtenus avec des ions alcalins. Étant données les fortes concentrations de cation à mettre en œuvre, la possibilité d'une action catalytique par changement de valence du cuivre semble bien devoir être exclue.

Comme pour les monoacides monoaminés, le cuivre peut, dans certaines conditions, exercer un effet inhibiteur au cours de l'oxydation permanganique des diacides monoaminés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de la théophylline et de la théobromine avec les α-halogéno-cétones*. Note de MM. **Michel Polonovski**, **Marcel Pesson** et **Raymond Zelnik**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

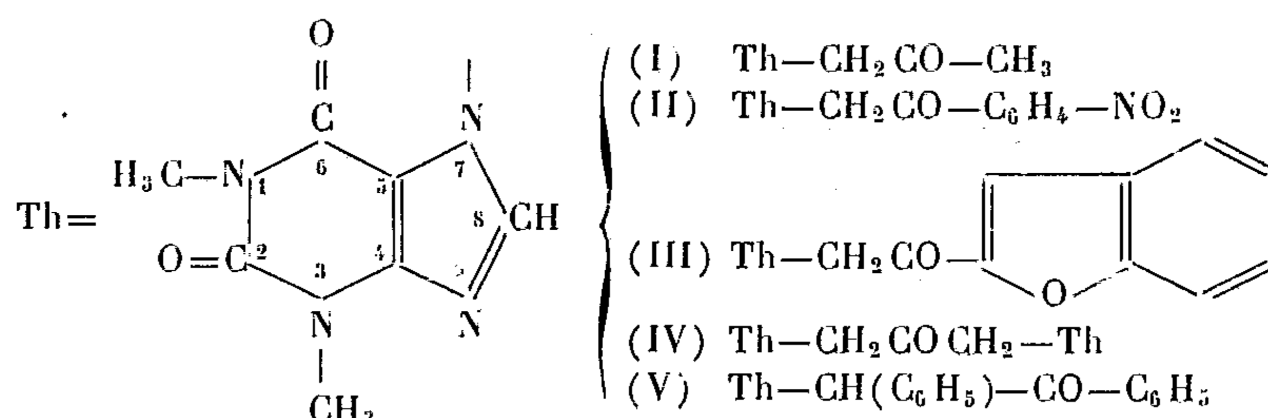
Depuis les travaux de Mannich et Kroll (1), qui ont condensé les sels de sodium de la théophylline et de la théobromine avec les bromures de phénacyle et de diméthoxy-3.4-phénacyle, les réactions de ce type n'ont fait, à notre

(2) J'ai montré ailleurs que des métaux lourds autres que le cuivre peuvent exercer une action positive semblable au cours de l'oxydation permanganique de substances organiques possédant des fonctions acides (acides humiques). Parmi ces métaux figure le cadmium qui ne semble pas posséder plusieurs degrés d'oxydation (*Thèse d'Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers*, Paris, 1951).

(3) G. Martin, *Thèse d'Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1951.

(1) *Berichte der deutschen pharmazeutichen Gesellschaft*, 31, 1921, p. 291.

connaissance, l'objet d'aucune recherche. En raison de l'intérêt que peuvent présenter les produits de la réaction comme matières premières pour la préparation de dérivés physiologiquement actifs, nous avons d'abord étudié les conditions de la condensation de quelques α-halogéno-cétones primaires et secondaires, avec le sel de sodium de la théophylline



1. Avec la chloracétone, en milieu acétonique ou alcoolique, la réaction, lente et d'un rendement faible, est avantageusement catalysée par KBr. On obtient ainsi (rendement 75 %) l'acétonyl-7-théophylline (I) [2] (F 162°) [3] (trouvé %, C 50,81, H 5,04, N 23,69; calculé %, C 50,82, H 5,12, N 23,73); oxime F 215°, semicarbazone F 264°, phénylhydrazone F 207° En milieu alcoolique, deux molécules de la cétone réagissent avec une molécule d'hydrate d'hydrazine pour donner une azine $C_{20}H_{24}O_4N_{10}$ (trouvé % C 51,05, H 5,34, N 29,56; calculé % C 51,25, H 5,16, N 29,91) qui existe sous deux formes : la première (F 235°) obtenue par recristallisation dans l'alcool, mise en suspension dans l'alcool à l'ébullition, fournit la deuxième (F 243°), également observée en chauffant la substance vers 200°.

2. Avec les dérivés bromés, la réaction s'effectue assez rapidement et les rendements sont satisfaisants : *a*. Le bromure de *p*-nitrophénacyle conduit à la *p*-nitrophénacyl-7 théophylline (II) (F 183°) (trouvé %, C 52,34; H 3,79; N 20,39; calculé %, C 52,46; H 3,82; N 20,41); *b*. L'ω-bromoacétyl-2 benzofurane engendre l'ω-(théophyllyl-7)-acétyl-2 benzofurane (III) (F 197°) (trouvé %, C 60,12; H 4,34; N 16,64; calculé %, C 60,33; H 4,17; N 16,57; oxime [4] F 246°, phénylhydrazone F vers 230°; *c*. En partant de la chloro-1 bromo-3 propanone-2, on obtient la bis-(théophyllyl-7).1-3 propanone-2 (IV) (F au-dessus de 325°) (trouvé %, C 49,50; H 4,47; N 26,66; calculé %, C 49,25; H 4,38; N 27,05); oxime [4] F 272° avec décomposition.

---

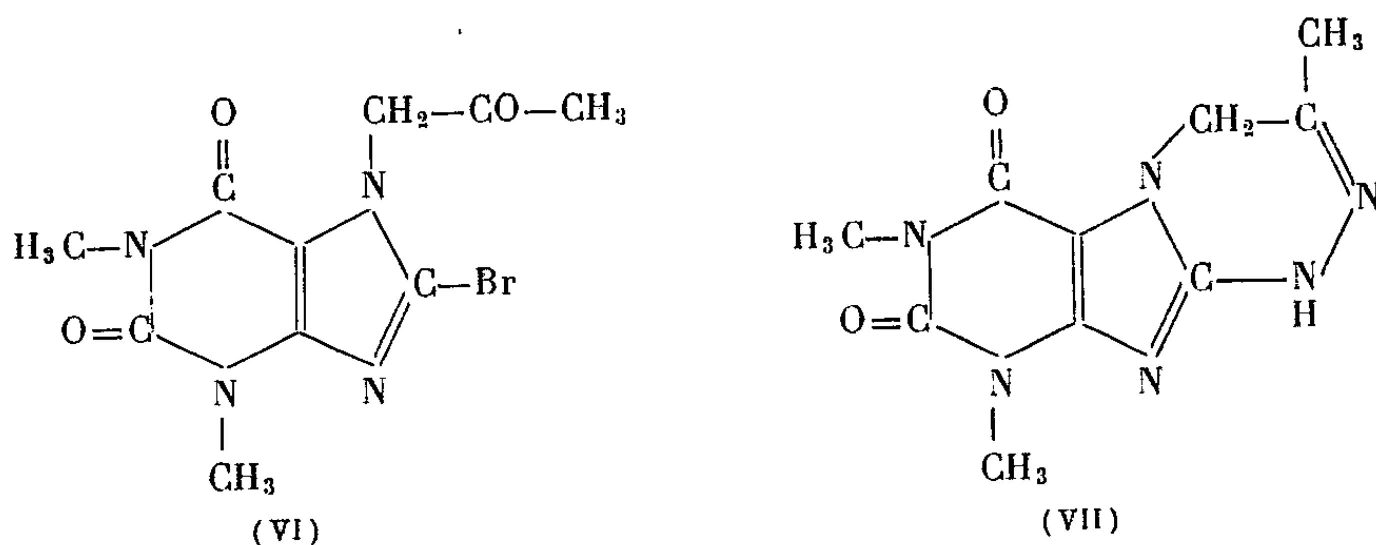
(2) Ce produit est identique par ses propriétés physiques à celui trouvé récemment par McMillan et Wuest (*J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1998) et obtenu par action de l'anhydride acétique sur l'acide théophyllyl-7-acétique, en milieu pyridinique (F 160-161°).

(3) Les points de fusion sont pris au bloc Maquenne.

(4) Les oximes de (III) et (IV) ont été obtenues par oximation en milieu pyridinique (Bryant et Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 57), les méthodes usuelles étant inefficaces. Ces difficultés sont probablement dues à des empêchements d'ordre stérique.

3. Dans le cas du chlorure de désyle, la réaction catalysée par KBr, fournit la désyl-7 théophylline (V) (F 177°) (trouvé %, C 67,34; H 4,90; N 15,25; calculé %, C 67,50; H 4,86; N 15,01).

Dans les mêmes conditions expérimentales, le sel de sodium de la bromo-8 théophylline donne avec la chloracétone, l'acétonyl-7 bromo-8 théophylline (VI) (F 203°) (trouvé %, C 37,80; H 3,70; N 17,00; calculé %, C 38,09; H 3,52; N 17,78); oxime F vers 175° (décomposition), phénylhydrazone F 225° (décomposition). Avec l'hydrate d'hydrazine en excès, en milieu alcoolique, cette cétone fournit une substance ne contenant plus d'halogène. L'analyse (trouvé %, C 48,50; H 5,04; N 33,62; calculé %, C 48,35; H 4,87; N 33,86) est en bon accord avec la structure d'une triazino-purine (VII), dont l'étude est en cours.



(VI) (VII)

Le sel de sodium de la théobromine réagit moins bien que le sel de sodium de la théophylline; la réaction conduit le plus souvent à des substances visqueuses, fortement colorées, d'où il n'a pas été possible d'obtenir des produits définis. Cependant, dans le cas de la chloracétone, toujours en présence de KBr, nous avons obtenu l'acétonyl-1 théobromine F 167° (trouvé %, C 51,06; H 5,21; N 23,56); oxime F 241°.

GÉOLOGIE. — *Sur la discordance du « flysch » numidien, en Tunisie septentrionale.* Note de M. **Charles Gottis**, présentée par M. Paul Fallot.

En l'absence de conglomérat de base, l'origine de la discordance, en Tunisie, du Numidien à faciès Flysch a fait l'objet de discussions. L'auteur montre qu'elle est avant tout d'ordre stratigraphique et qu'elle s'explique sans avoir à invoquer des phénomènes de charriage.

Lorsqu'on suit les contours du Numidien, on est frappé par la discordance qui le sépare des terrains sous-jacents. La base argileuse du Flysch, où l'on n'a jamais relevé de poudingues à éléments empruntés aux roches qu'elle recouvre, repose sur des strates d'âges différents. Ce contact s'effectue souvent par l'intermédiaire d'une surface de décollement irrégulièrement injectée de Trias bréchique. Enfin la structure du Néonummulitique paraît

plus simple que celle de son substratum et les directions des plis des deux systèmes diffèrent dans le détail. On conçoit, dans ces conditions, que la nature de cette discordance ait donné lieu à diverses hypothèses.

Si les premiers géologues tunisiens se sont contentés de la signaler, M. Solignac (1), qui n'avait cependant pas observé le fréquent liséré de Trias, y vit une « transgression d'origine tectonique ». Plus tard, J. Flandrin (2), se basant sur ce qu'il connaissait en Algérie et sur des observations effectuées dans la région d'Aïn Draham, concluait à une discordance stratigraphique. Récemment j'ai signalé (3) l'auréole de Trias qui souligne l'apparent chevauchement du Flysch et j'en ai proposé une explication qui n'implique pas de notables déplacements relatifs des deux systèmes. Depuis, j'ai fait dans les Nefza et dans la région de Bizerte, en des points distants de 85 km, les observations suivantes :

1° La Kroumirie se termine, au Nord-Est, dans la région du Djebel Abiod, par les massifs jumeaux des Djebel Kreroufa et El Msid, séparés par la vallée de l'Oued Melah. Le Néonummulitique du premier, presque entièrement cerné de Trias semble reposer anormalement sur un substratum dont l'âge s'échelonne du Campanien à l'Éocène. Par contre, à 3 km de là, au Msid, on ne trouve plus trace de Trias. A l'Ouest de cette deuxième montagne, le contact entre les premières couches numidiennes et les marnes daniennes sous-jacentes est peu visible. On peut simplement remarquer, vers la base, aux environs de l'Oued Tabouba, sous le point 232, la présence de conglomérats à dragées de quartz, contenant quelques galets de calcaires bitumineux et de calcaires glauconieux, arrachés à l'Éocène de la région. Le diamètre de certains de ces galets atteint 2 ou 3 dm.

Sur le flanc Est, on a, de haut en bas, la coupe ci-dessous :

a. Les bancs de grès du Numidien qui culminent et forment falaise.

b. 300 m d'alternances argilo-gréseuses, très argileuses.

c. Un niveau argileux de quelques mètres, renfermant des galets, plus ou moins roulés et des blocs plats, quelquefois très volumineux, empruntés aux calcaires bitumineux à polypiers et aux glauconites éocènes. Parmi les galets recueillis, certains présentent à leur surface des perforations dues à des lithophages ; l'un d'eux est couvert de serpules. Cet horizon dans lequel galets et blocs sont toujours rares, se poursuit sur près de 5 km.

d. 650 m d'argiles noires, avec petites passées gréseuses sur les 200 premiers mètres.

e. L'Éocène, épais de 300 m, et formé de marnes emballant de grosses lentilles de calcaire et de glauconite.

2° Le Numidien forme, près de Bizerte, le Djebel Sebaa, petit promontoire au centre d'une cuvette structurale à bords éocènes. Une coupe faite en compagnie de G. Castany du Djebel Sebaa au Kef el Kebir, sur la bordure Sud du synclinal, a donné la succession suivante :

a. Grès numidiens (50 m) : deux gros bancs souvent conglomératiques séparés par un intervalle non visible. A la base du banc inférieur on peut distinguer, au milieu de dragées de quartz dont le grand axe peut atteindre 5 cm, des galets de calcaire éocène mesurant jusqu'à 40 cm dans leur plus grande dimension. Ici comme dans les Nefza, ces

---

(1) *Étude géologique de la Tunisie septentrionale*, *Thèse*, 1927, p. 518.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 19, 1948, p. 304.

(3) Ch. Gottis, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1059.

galets sont rares, le conglomérat étant essentiellement constitué par les dragées. Les éboulis de ce banc se retrouvent jusqu'au fond de la cuvette.

b. Des marnes, dont il est difficile d'apprécier l'épaisseur et dont la base doit être éocène (entre 300 et 600 m).

c. Les calcaires éocènes du Kef el Kebir.

Ainsi, il existe, en certains points, vers la partie inférieure du Numidien, des traces d'une faible érosion ayant atteint les calcaires de l'Eocène moyen (Yprésien-Lutétien inférieur). Si nous essayons de nous représenter la manière dont cette érosion a pu se produire, nous sommes amené à penser qu'elle a été sous-marine et a résulté, non d'une transgression, mais plutôt du rabotage momentané de haut-fonds par de violents courants, courants capables d'entraîner depuis une région éloignée, d'énormes masses de quartz grossièrement détritique. Ces courants ont dû s'attaquer à des rides, nées des diastrophismes pyrénéens, tandis qu'ils accumulaient les sédiments en d'autres points. Le sommet de l'Éocène moyen étant marneux, on comprend que les galets calcaires ne se trouvent pas à la base du Flysch, l'érosion n'ayant atteint les calcaires qu'au bout d'un certain temps. Ce phénomène a d'ailleurs été relativement court, puisque les galets se trouvent localisés dans un horizon très peu épais. Il marque peut-être, uniquement, le résultat d'une petite phase orogénique contemporaine des dépôts du Flysch. On notera surtout que le phénomène est étendu et que, dans les régions où l'Éocène renferme, en outre, des glauconites, ces dernières sont représentées dans les galets. Cela prouve bien que le Numidien s'est déposé à l'emplacement qu'il occupe aujourd'hui et que, malgré les apparences, sa discordance est essentiellement d'origine stratigraphique.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de plagioclases de haute température dans les roches volcaniques d'Auvergne.* Note de M. **Robert Brousse**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les feldspaths des roches volcaniqnes de l'Auvergne ont été déterminés jusqu'ici, et notamment dans les travaux fondamentaux de Aug. Michel-Lévy [1], A. Lacroix, Ph. Glangeaud, Y. Bentor [2], en tenant compte uniquement de leurs angles d'extinction et non de l'angle des axes optiques, ces derniers étant en général aberrants par rapport aux anciennes courbes de détermination.

Les distinctions que l'on peut faire actuellement d'une série de plagioclases de haute température et d'une série de basse température, permettent de faire

---

(1) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 17, 1889-1890, p. 688.

(2) *Thèse* « La chaîne des Puys (Massif central Français); Recherches géologiques et pétrographiques », Paris, 1952.

correspondre ces deux modes de détermination. Nous avons utilisé comme base de nos comparaisons les valeurs suivantes ([3]) :

	Basse température.		Haute température.	
	ε.	2V.	ε.	2V.
Albite An_0	17°	+76°	14°	−46°
Oligoclase An_{10}	11°	+84°	7°	−56°
Oligoclase An_{20}	0°	−86°	5°	−66°
Oligoclase An_{25}	7°	−82°	12°	−70°
Andésine An_{35}	18°	+90°	22°	−85°
Labrador An_{50}	27°	+73°	33°	+75°
Bytownite An_{80}	50°	−83°	49°	−86°

Comme le montre ce tableau, la différence entre plagioclases de haute température et de basse température est surtout sensible pour les feldspaths de basicité inférieure à celle de l'andésine. Jusqu'à présent, tous les feldspaths pour lesquels on avait $-2V < 82°$ avec $0° < \varepsilon < 12°$ étaient déterminés comme anorthose, ce feldspath semblant être un constituant banal des laves d'Auvergne. En fait, dans les nombreuses plaques minces de ces roches que nous avons examinées jusqu'ici, nous avons pu constater qu'il ne s'agit jamais d'anorthose, mais bien d'oligoclase acide.

Cette révision dans la détermination des feldspaths conduit à définir maintenant comme suit la composition minéralogique de deux trachytes d'Auvergne, la dômite et la sancyite.

Dômite micacée (*Puy de Dôme*). — ε et 2V correspondent aux feldspaths de haute température ainsi que le montre le tableau ci-dessous, dans lequel nous avons également indiqué les proportions relatives des différents feldspaths dans la roche.

Nouvelle détermination.

	ε.	2V.	Phénocristaux (%).	Microlites (%).
Andésine An_{30}	7°	−74°	6,7	0
Oligoclase An_{10}	8°	−54°	8,0	29
Sanidine	0°	−48°	5,5	35

Ancienne détermination (Bentor, 1952) : andésine An_{40}, anorthose, orthose.

Sancyite (*sommet du Sancy*). — Les feldspaths calcosodiques sont identiques aux précédents, et seuls diffèrent les feldspaths sodipotassiques :

Nouvelle détermination.

	ε.	2V.	Phénocristaux (%).	Microlites (%).
Andésine An_{30}	18°	−74°	20,65	0
Oligoclase An_{13}	3°	non mesurable	0	33,5
Sanidine	0°	0°	12,52	15,0

([3]) W. E. Tröger, *Tabellen zur optischen Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale*, 1952.

Les courbes de détermination des plagioclases de haute température permettent également de rectifier les anciennes descriptions des grands phénocristaux de sanidine des trachy-andésites du Mont-Dore. D'après A. Lacroix ([4]), cette sanidine serait toujours faculée d'anorthose, cette dernière fournissant la plus grande partie du sodium indiqué par les analyses ([5]). Ces petits cristaux inclus sont en réalité de l'oligoclase An_{20} ($\varepsilon = 5^\circ$, $2V = -64^\circ$), allongés les uns suivants l'axe *a*, d'autres suivants l'axe *b*, et d'autres encore suivant l'axe *c*, Dans les cassures, on trouve en outre de petites quantités de tridymite, cristobalite, diopside et de pâte du trachyandésite. Le tableau suivant donne la composition centésimale de l'un de ces cristaux de sanidine provenant du trachyandésite de la Grande Cascade.

Sanidine		85,00 %
Oligoclase	allongé selon *a*	11,28
	» *b*	1,44
	» *c*	2,08
		100,00

Les différences entre les caractères optiques des feldspaths de haute et de basse température étant peu importantes dans le cas des plagioclases basiques, les déterminations relatives aux andésites et basaltes d'Auvergne ne subissent pas de changement notable.

GÉOLOGIE. — *La grande faille limitant au Sud la chaîne numidique.* Note de M. **Paul Deleau**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Le substratum primaire du géanticlinal des Kabylies et sa chaîne calcaire bordière méridionale, la Chaîne numidique, sont en contact anormal sur plus de 30 km avec le Crétacé supérieur du Tell constantinois. Les grès oligocènes sont à la fois transgressifs sur le socle et sur le Crétacé et, en écailles, entre le Crétacé et les schistes primaires.

La préparation de la seconde édition de la carte géologique au 1/500 000e m'a amené à revoir la Chaîne numidique. De nouvelles observations, rendues possibles par un déboisement intense ayant provoqué des ravinements, permettent de préciser les points suivants.

Au pied du revers Sud du Djebel Ayata, sur les pentes couvertes d'éboulis de marnes et de grès du « Numidien » (Oligocène), les marnes schisteuses du Coniacien-Maestrichtien apparaissent en quelques points. Elles sont en contact anormal avec les schistes métamorphisés primaires du géanti-

([4]) *Min. de la France*, 2, p. 100.

([5]) *Analyse de Berthier*, Lacroix, *op. cit.*

clinal des Kabylies [1]. Ceci, ajouté à nos observations précédentes [2], permet de dire que le long du bord Sud de la Chaîne numidique, d'Ouest en Est, du Djebel Sidi Dris au Djebel Ayata, aux Toumiet d'El Kantour et au Djebel Bou Aded (30 km), le Sénonien marno-schisteux est en contact avec les schistes primaires suivant une grande fracture limitant au Sud le substratum primaire et la couverture secondaire du géanticlinal des Kabylies. Les schistes primaires, qui disparaissent sous l'épaisse sédimentation du Crétacé constantinois, ont tendance à se déverser sur ce Crétacé (Toumiet d'El Kantour). Le prolongement occidental de cette grande fracture a été étudié par M. Durand-Delga [3] entre le Djebel Sidi Marouf et Texenna, où la série métamorphique kabyle chevauche le Mézoïque.

D'autre part, les grès et argiles de l'Oligocène sont transgressifs à la fois sur le Sénonien et sur les schistes primaires et leur chaîne calcaire liasico-lutétienne. La faille précédente a été ébauchée lors de la première orogénèse tertiaire, anté-oligocène (phase pyrénéenne). En outre, les grès oligocènes sont, en bien des endroits, au Sud du Djebel Ayata et des Toumiet d'El Kantour, broyés et pincés entre les schistes primaires et le Sénonien. La grande faille limitant au Sud le géanticlinal des Kabylies a donc rejoué fortement après l'Oligocène (phase alpine).

A l'Est des Toumiet d'El Kantour, la Chaîne numidique comprend deux chaînons : un *chaînon Nord* du Djebel Rhedir au Djebel Chbébik et un *chaînon Sud* dont le premier relief est le Djebel Bou Aded.

Au Djebel Bou Aded, le déboisement permet maintenant d'observer les schistes primaires entre les affleurements de la couverture secondaire et tertiaire, très disloquée et très mince. Le synclinal que j'avais signalé au Sud de la cote 821 [4] se réduit en réalité à une série de « copeaux » de dolomies, de calcaires à Entroques, à Rhynchonelles, de calcaires cristallins oolithiques du Lias inférieur et moyen, de calcaires marneux et de marnes du Domérien et du Lias supérieur, de calcaires zoogènes à Lithothamnium, à *Nummulites atacicus* du Lutétien inférieur, à *N. aturicus* du Lutétien supérieur A, de brèches calcaires du Lutétien supérieur B [5]. Les grès du Priabonien et de l'Oligocène sont transgressifs sur toutes les formations précédentes et sont souvent redressés contre l'ensemble des calcaires et de leur substratum primaire. Ici encore, la phase orogénique

(1) L. Glangeaud, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 8, 1932 et *Actes S. Linnéenne de Bordeaux*, 35, 1933.

(2) *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938.

(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1952.

(4) P. Deleau, *Bull. Serv. carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938, p. 319.

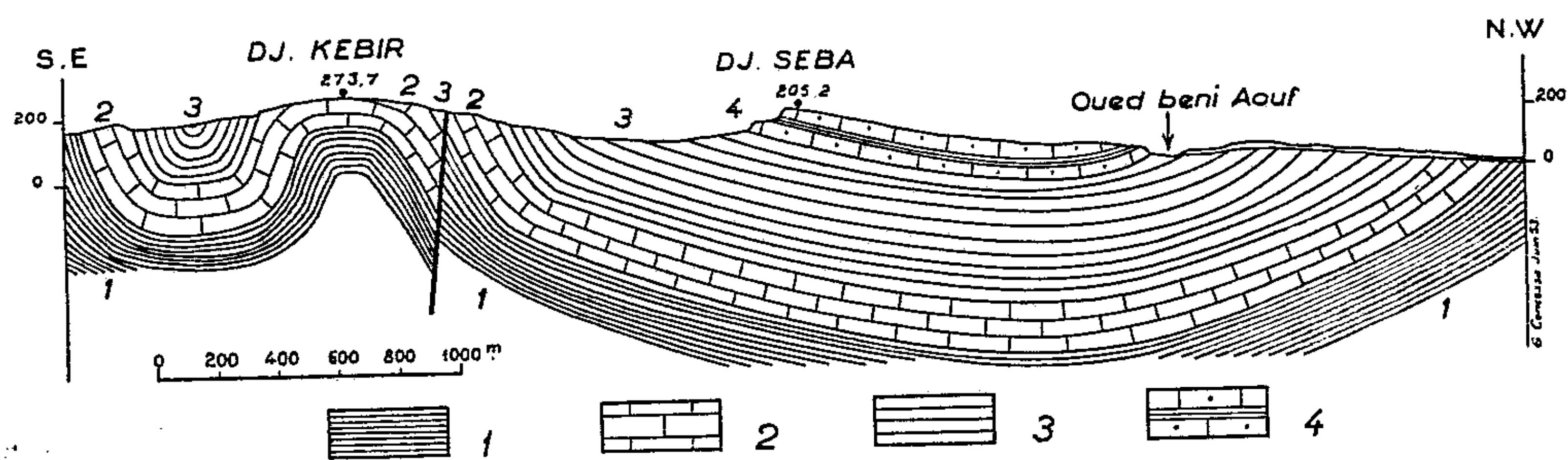
(5) Termes définis dans le *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 1938, p. 195.

postoligocène a fortement rajeuni le relief et a fait rejouer la faille limitant au Sud le géanticlinal numidique.

A l'Est du Djebel Bou Aded, le chaînon Sud de la Chaîne numidique se continue, toujours faillé sur son bord Sud. Il passe au barrage des Zerdezas, puis dans l'Oued Achmis, à la Mechta Mokta, et sur la feuille de Jemmapes au Koudiat Mzara et au Guelaa Melila. Il est formé d'une suite d'affleurements de schistes primaires sur le bord méridional desquels se dressent des lames isoclinales très étirées de dolomies, de calcaires massifs du Lias inférieur et moyen, de calcaires sublithographiques du Domérien, de calcaires zoogènes du Lutétien inférieur et supérieur à *N. atacicus* et *N. aturicus*, de brèches calcaires à *N. aturicus* du Lutétien supérieur B. Les conglomérats, les grès calcaires du Priabonien à *N. fabiani* sont toujours transgressifs sur les formations précédentes et redressés à la verticale sur le trajet de la grande faille Sud qui établit ainsi une solution de continuité entre le géanticlinal des Kabylies au Nord et le Tell constantinois au Sud.

GÉOLOGIE. — *Le style des plis de la région de Bizerte (Tunisie). Ses relations avec la tectonique régionale et la zone du « flysch numidien ».* Note de M. **Gilbert Castany**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La région de Bizerte située à la bordure Est de la zone du « flysch numidien » de M. Solignac [1] était considérée par celui-ci comme représentant la terminaison orientale de sa « zone des plis isoclinaux ». Sa structure « en écailles imbriquées » était, pour cet auteur, la preuve d'un charriage de « la nappe du flysch » dont elle aurait représenté le front.



Djebel Kebir et synclinal du Djebel Seba. — 1, Dano-Montien : 2, calcaires (Yprésien-Lutétien inf.) ; 3, marnes du Lutétien supérieur-Priabonien ; 4, grès oligocènes.

Des études poursuivies récemment dans cette région nous ont permis d'en préciser la structure (*fig.* 1). En affleurement, une barre de calcaires éocènes (Yprésien-Lutétien inférieur) à Globigérines et Polypiers est inter-

(1) *Étude géologique de la Tunisie septentrionale, Thèse*, 1927, p. 524-531.

stratifiée entre deux puissantes séries marneuses constituées par les assises du Dano-Montien (plus de 800 m) et les marnes du Lutétien supérieur-Priabonien (400 m). Dans le grand synclinal du Djebel Seba, une centaine de mètres de grès couronnent la série. Ils représentent le faciès numidien de l'Oligocène dont c'est l'affleurement le plus oriental. Les deux puissants niveaux plastiques ont provoqué des structures disharmoniques et des coffrages. Les accidents locaux de la barre calcaire qui en résultent ont donc une origine superficielle. Les unités tectoniques les plus importantes sont, du Sud-Ouest au Nord-Est, les Djebels Meslem, Kebir et Nador. Des levés sur fond topographique au 1/5 000e et 1/2 000e, des vues aériennes, des forages et des centaines de mètres de galeries ont donné une idée précise du style de ces plis.

Le *Djebel Kebir est un anticlinal coffré* typique affecté d'un réseau de failles dont la plus importante, directionnelle et subverticale, affecte le versant Nord-Ouest (voir *fig.*). Le « coffrage » est très net en profondeur, dans les travaux souterrains. Vers le Nord-Ouest, cet accident se raccorde à une vaste cuvette à fond plat de 3 km de largeur, le synclinal du Djebel Seba. Vers le Sud-Est une seconde cuvette à fond plat, plus étroite, succède à l'anticlinal du Kebir.

La structure du *Djebel Meslem*, au Sud-Ouest, est identique avec toutefois un coffrage moins accentué. La faille directionnelle du Kebir s'y prolonge sur le versant septentrional. Le flanc Sud montre trois écailles de calcaires éocènes dues à des fractures inverses à pendage Nord, sans relations avec les assises profondes.

Le *Djebel Nador*, dernier pli vers le Nord-Est, et dont la terminaison nord-orientale constitue le cap Blanc, est aussi un *dôme coffré* à voûte plate ondulée accidentée d'une fracture directionnelle.

Les plis de la région de Bizerte avec anticlinaux coffrés et vastes synclinaux à fond plat caractérisent ainsi un *style jurassien* typique. Cette zone montre une structure identique à celle des Hedil (2) dont elle est le prolongement vers le Nord-Est. A. Bizerte, comme dans les Hedil, aucune observation ne permet de supposer la présence d'écailles imbriquées ou de plis isoclinaux intéressant à la fois la couverture et le socle profond. Lorsque les failles aboutissent à la formation d'*écailles*, de dimensions très limitées (Flanc Sud du Meslem), *celles-ci n'affectent que les assises superficielles*. Les faits observés viennent confirmer les conclusions de nos travaux sur les Hedil quant à la tectonique du flysch (2) et notamment l'absence de charriage important. Dernièrement Ch. Gottis (3) a montré que la discordance observée en Kroumirie et dans les Nefza, à la base de la zone du flysch,

(2) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 728.
(3) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1059.

était d'origine stratigraphique. C'est elle qui a favorisé des décollements superficiels, d'ampleur limitée et qui sont à l'origine des déplacements locaux observés.

L'étude de la région de Bizerte montre que l'Atlas tunisien, prolongement de l'Atlas saharien d'Algérie, se poursuit au Nord jusqu'au littoral. *Il n'y a ainsi plus de place pour la terminaison de l'Atlas tellien du Constantinois.*

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Observations sur les îles basses de l'Archipel des Tuamotu (Océanie française).* Note de M. **Gilbert Ranson**, transmise par M. Théodore Monod.

Les îles basses des Tuamotu ne sont ni des récifs, ni des atolls actuels. Ce sont d'anciens atolls, soulevés. Ils ont dû émerger à la fin du Quaternaire, car des Mollusques actuels, *Tridacna* et *Turbo*, sont consolidés avec des blocs de Coraux, également les mêmes que ceux vivant actuellement sur la pente extérieure. La couche de blocs coralliens consolidés, datant du Quaternaire, n'est pas très épaisse : 1,50 à 3 m. On arrive aussitôt, en profondeur, à une dalle calcaire de Coraux et sédiments beaucoup plus fortement consolidés, devant dater du Miocène-Pliocène.

Le soulèvement de la fin du Quaternaire a affecté une très large partie du Pacifique central et occidental. On y trouve des récifs coralliens soulevés à divers niveaux, jusqu'à plus de 1000 m [1]. Les Tuamotu sont environ à 3 ou 4 m au-dessus du niveau de la mer. Seules Niau est à 5 m et Makatea à 100 m. Dans aucun cas, ici, le socle sous-jacent n'a été mis à nu. La portion émergée nous livre néanmoins quelques renseignements sur la biologie des récifs. Les Coraux constructeurs se développaient sur les côtes au vent, c'est-à-dire à l'Est et au Sud-Est. Il faut noter cependant que de novembre à mars-avril, le vent dominant est Nord-Ouest, venant de l'Équateur. Un examen rapide des cartes marines permet de se rendre compte que la forme des anciens atolls était en relation avec celle des socles qu'ils ceinturaient et non pas modelée par les vents dominants. Quelques îles sont orientées Nord-Est Sud-Ouest : elles avaient des récifs sur leurs deux côtes : Takaroa, Takapoto, Manihi, Ahe. Sur les côtes sous le vent, étaient rassemblés les sédiments, sables et morceaux de Coraux roulés. Toutefois cette règle n'est pas absolue. Des sédiments consolidés peuvent se trouver aussi bien sur une côte que sur l'autre. Il en est de même des blocs coralliens consolidés, témoins des anciens récifs; on en trouve de fort majestueux sur la côte Sud-Ouest de Kaukura par exemple, ainsi que de bien d'autres îles.

(1) Davis, *The Coral reef problem* (*Amer. Geogr. Soc.*, spec. publ., n° 9, 1928).

Immédiatement après leur émersion, la mer s'est attaquée à ces nouveaux continents et les a falaisés. Tout au début, la mer déferlait presque jusqu'au sommet de ces terres peu élevées et elle a constitué, presque sur le sommet, une première plage avec digue (rempart) de morceaux de Coraux roulés. On retrouve partout dans les îles basses, cette première plage avec digue naturelle actuellement sub-fossile.

Mais, en même temps, à la limite du bas d'eau sur le bord du continent se développaient rapidement les Algues calcaires (Lithothamniées). Elles ont créé là une formation de près de 5 m de hauteur par endroits. Je l'ai observée en me baignant par beau temps avec un masque à glace, sur de grandes distances à Hikueru et Takume. Sa puissance et son efficacité me sont apparues lors d'une grosse houle du Sud. D'énormes vagues venaient frapper cette falaise vivante d'Algues Lithothamniées, et étaient projetées perpendiculairement jusqu'à 15 et 20 m de haut. Les vagues, ainsi amorties, viennent déferler sur la nouvelle plage qui se trouve de quelques mètres à une centaine de mètres de cette bordure, selon les conditions locales. Une digue actuelle de sable ou de morceaux de Corail roulés, haute de 1,50 m, y a été constituée. Ce ne sont pas les Coraux, vivant sur la pente plus au large, qui préservent ces îles de la mer, mais bien cette digue ou « trottoir » à Lithothamniées.

La falaise de 2 ou 3 m de haut, au plus, a reculé sans cesse, laissant entre elle et la bordure initiale, un plateau plus ou moins large, résultant de l'abrasion du continent, au niveau de la basse mer. Ce n'est pas un plateau récifal. C'est un plateau comme la mer en fait sur tous les bords des continents qu'elle attaque. Ici c'est une masse de Corail fossile consolidée qu'elle détruit, achevant, en fait, l'œuvre d'organismes vivants rongeurs de pierre. Des blocs, en continuité avec le substratum, y subsistent, témoins de l'ancien niveau.

La masse formée sur cette bordure, par les Lithothamniées, n'est pas homogène dans l'espace. Elle est coupée d'anfractuosités, de chenaux plus ou moins étroits, jamais bien larges. Vue d'avion cette bordure du continent, à marée basse, ou par transparence à travers l'eau très claire, apparaît formée d'encoches et de promontoires, véritable feston. C'est le reflet, très exagéré par les masses d'Algues calcaires, de l'irrégularité de la paroi de la pente sous-marine extérieure (comme j'ai très bien pu m'en rendre compte). Les caps et baies de cette paroi sous-marine sont le fait de l'hétérogénéité de la masse corallienne consolidée présentant des zones plus ou moins résistantes à l'action marine.

Le récif actuel de Coraux vivants se trouve sur la pente extérieure, de 0 à 40 m. C'est un récif frangeant. J'ai pu l'observer, les eaux étant assez claires, parfois jusqu'à 40 m. A partir de 30 m les individus coralliens

sont de moins en moins volumineux et de plus en plus rares, puis la pente apparaît sans Coraux ou avec des débris morts seulement.

Le récif sous-marin est constitué de blocs de Coraux isolés séparés par des espaces vides plus ou moins grands. Seuls les Acropores en éventail, les blocs de Millépores, atteignent de grandes dimensions (2 et 3 m). Les autres sont de taille moyenne, ou très petits. On voit parfaitement le rocher sous-jacent sur de grands espaces, assez fréquemment. De telle sorte qu'on peut dire que le récif frangeant est extrêmement peu développé. Il ne forme pas un amas compact d'individus enchevêtrés comme j'ai pu en observer dans le lagon de Nouvelle-Calédonie, par exemple, où la richesse des fonds en Coraux est bien plus grande.

Depuis le soulèvement quaternaire, les Coraux vivants n'ont présenté qu'un très faible développement sur les pentes sous-marines des îles Tuamotu. Ils n'ont absolument pas constitué de véritable formation spéciale nouvelle. Cela tient à plusieurs causes. D'abord, les Tuamotu sont à la lisière orientale de la Mer de Corail et l'action des eaux froides, venant de l'Est, s'y fait sentir en hiver. Ensuite, depuis le soulèvement, il doit y avoir stabilisation d'où équilibre corallien. Une subsidence faible, mais continue, imposerait sans doute aux Coraux une croissance plus importante, tout au moins en hauteur.

La mer a abrasé assez rapidement les zones de sédiments consolidés et par là pénètre journellement dans le lagon, par dessus le plateau. Les blocs récifaux consolidés ont résisté davantage et ce n'est que très lentement qu'ils sont abrasés. Il en subsiste des îlots. La mer, aussi bien du côté lagon que du côté océan, accumule sur eux du sable et des pierres de Corail. La végétation s'y installe. Ce sont les îlots plantés de cocotiers, dont un ou deux sont habités dans chaque ensemble ou île.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Stimulation de la croissance d'un* Hansenula *par certains acides organiques*. Note de M. **Philippe-Jacques Luteraan**, présentée par M. Roger Heim.

Hansenula ellipsoidospora Luter. est une levure haute qui forme précocement un voile persistant. Comme d'autres levures nitratophiles, elle ne peut utiliser le nitrate de sodium comme seule source d'azote en anaérobiose; la fermentation est alors pratiquement nulle ou très tardive et faible. Par contre, en aérobiose, le nitrate de sodium convient d'autant mieux pour la croissance que les conditions d'aération sont meilleures et nous avons cherché si l'addition de certains acides organiques au milieu de culture pouvait encore augmenter cette croissance.

On ensemence une anse d'une culture récente (sur milieu Gorodkova

gélosé incliné) dans 100 cm³ de milieu contenus dans une fiole d'Erlenmeyer de 300 cm³. Au départ, la concentration en glucose est M/2,4, en nitrate de sodium de M/18,75, en phosphate monopotassique de 2,25 ‰ avec un rapport P/Mg égal à 3,6; enfin, le milieu contient tous les éléments minéraux oligodynamiques nécessaires. C'est là notre milieu témoin de référence auquel nous ajoutons les différents acides organiques à des concentrations qui seront indiquées.

Le tableau I résume les résultats obtenus après une culture de trois jours, lorsque sont ajoutées des quantités variables d'acide malonique au milieu. Les valeurs portées sont des moyennes obtenues au cours d'essais répétés dans un but de contrôle, la concordance étant voisine de 5 %.

TABLEAU I.

	Poids sec (mg).	$\frac{\text{Glucose consommé}}{\text{Poids sec}}$.	Azote total du poids sec (%).
Témoin	266	8,1	6,6
+ acide malonique M/150	587	4,8	5,6
» M/300	555	4,9	5,5
» M/600	568	5,7	5,6
» M/1200	496	5,8	5,4
» M/3000	451	7,9	7,0

Dans le tableau II figurent les résultats obtenus en prolongeant à quatre jours la durée de culture et en utilisant deux concentrations différentes en glucose :

TABLEAU II.

Concentration en glucose.	Poids sec (mg).	$\frac{\text{Glucose consommé}}{\text{Poids sec}}$.	Azote total du poids sec (%).
M/3,6 témoin	420	7,7	6,5
+ acide malonique M/150	891	5,6	4,5
M/2,4 témoin	306	8,6	6,5
+ acide malonique M/150	745	7,0	5,1

L'acide malonique ajouté au milieu de culture indiqué, en aérobiose, stimule considérablement la croissance, même s'il se trouve en quantité très faible (4,33 mg pour 100 cm³ de milieu à M/2 400); il restreint la consommation de glucose et fait diminuer la teneur en azote de la levure. Pourtant, il ne hâte pas la formation du voile qui apparaît, aussi bien sur les témoins, au bout de 24 h à 28° C. C'est seulement lorsque le voile est ébauché qu'on constate cette action stimulante sur la croissance et elle se traduit finalement par un voile plus épais et plus plissé. Notons que le pH initial compris entre 3,9 et 4,4 est peu modifié en fin de culture.

D'autres acides organiques ont une action similaire à celle de l'acide

malonique; le tableau III montre les résultats obtenus avec eux dans les mêmes conditions que celles du tableau I :

TABLEAU III.

	Poids sec (mg).	Glucose consommé / Poids sec.	Azote total du poids sec (%).
Témoin	266	8,1	6,6
+ acide succinique M/150	602	5,7	5,3
» tartrique M/150	599	5,2	6,1
» citrique M/150	671	4,7	6,1
» lactique M/150	410	5,0	5,6

L'acide oxalique, au contraire, freine la croissance et retarde la formation du voile; il n'y a pas avec lui abaissement du rapport glucose consommé/poids sec.

Torulopsis utilis est une levure zymatique et nitratophile, mais qui ne se développe pas en voile; dans les conditions de milieu et de culture indiquées ici, sa croissance, déjà faible, est encore diminuée par l'addition d'acide malonique au milieu.

En résumé, si l'on ajoute certains acides organiques à un milieu contenant du glucose et du nitrate de sodium comme source d'azote, on constate, en aérobiose, que le voile produit par un *Hansenula* est beaucoup plus épais que d'ordinaire. Par rapport au témoin, la croissance pondérale est accrue de 50 à 150 % suivant l'acide organique ajouté, la durée de la culture, la concentration initiale en glucose du milieu. Cette action est encore nette avec une dilution considérable de l'acide. Enfin, l'abaissement du rapport glucose consommé/poids sec et de la teneur en azote témoigne d'une modification profonde à la fois du comportement métabolique et de la composition de la levure.

PHYTOGÉOGRAPHIE. — *Sur la végétation des salines de Mwashya (Katanga).* Note de M. **Jean-Jacques Symoens**, présentée par M. Roger Heim.

En 1952, nous avons eu l'occasion de visiter les salines de Mwashya, à environ 110 km d'Elisabethville (Katanga). Ces salines sont situées sur une sorte de plate-forme séparant la rivière Lufira de collines peu élevées qui bordent sa vallée du côté droit. La plate-forme elle-même comprend deux étages, dont la limite correspondrait à une faille : l'étage inférieur, voisin de la Lufira, ne dépasse que de peu le niveau d'étiage de la rivière; la terrasse supérieure surmonte la précédente d'environ 2 à 3 m et paraît être mieux à l'abri des inondations. Des fissures et des joints de stratification des couches du sous-sol sort, sur une grande partie de la

plate-forme, une eau à température de 35-45° C, très salée (environ 20 g NaCl par litre d'eau).

Les salines de Mwashya apparaissent comme une sorte de clairière dans la forêt claire; vers le Nord, la clairière touche à la galerie forestière bordant la Lufira. En saison des pluies, la clairière est en grande partie inondée; en saison sèche, au contraire, elle est recouverte d'une nappe à peu près uniforme d'un beau sel blanc.

Dès 1906, J. Cornet [1] avait déjà noté la présence d'une flore particulière aux salines de Mwashya. Nous-même avons pu y reconnaître une association végétale bien caractéristique, l'association à *Juncus maritimus* Lam. et *Sporobolus virginicus* (L.) Kunth :

Juncus maritimus Lam.	2-2 (dt)
Sporobolus virginicus (L.) Kunth	2-2 (ldt)
Sphæranthus salinarum Symoens nov. sp.	2-2 (ac)
Disperma aff. *angolense* C. B. Cl	+
Cf. *Cyperus* sp.	+

Dans la partie Nord de la saline, plus déprimée et voisine de la rivière, *Sporobolus virginicus* (L.) Kunth constitue une consociation exclusive :

Sporobolus virginicus (L.) Kunth	3-3

De ci de là, surtout parmi les rochers qui affleurent dans la partie Sud de la saline, se trouvent des flaques d'une eau fort salée. Malgré la concentration très élevée de leur eau, ces flaques contiennent une végétation algale assez abondante : ici ce sont des touffes de Chlorophycées filamenteuses, là les plaques un peu gluantes de la Cyanophycée, *Anacystis æruginosa* (Zanard.) Dr. et Daily, là encore des revêtements de Cyanophycées incrustantes, principalement *Rivularia Biasolettiana* Menegh. et *Petalonema densum* (A. Br.) Mig.

Le Jonc de Mwashya, *Juncus maritimus* Lam., est une plante cosmopolite des prés salés littoraux; il vit également sur les terrains salés intérieurs d'Afrique du Nord, du Sahara central, de Rhodésie et d'Afrique australe. *Sporobolus virginicus* (L.) Kunth est fréquent le long des côtes d'Amérique et d'Afrique; on le connaît également des salines intérieures d'Afrique du Sud. Toutefois il n'a pas encore été trouvé, à notre connaissance du moins, dans les salines intérieures d'Afrique tropicale. *Juncus maritimus* Lam. et *Sporobolus virginicus* (L.) Kunth doivent provenir de stations très éloignées, peut-être même des rives du continent africain. Pour expliquer ce transport à longue distance, la seule explication qui nous vienne à l'esprit est un transport involontaire par des Oiseaux migrateurs effectuant des déplacements considérables.

(1) *Ann. Soc. Géol. Belg.*, 33, 1906, p. M 41-M 48.

Au contraire, *Sphæranthus salinarum* Symoens est une espèce nouvelle, voisine d'un autre *Sphæranthus* de l'Est africain portugais, et caractérisée immédiatement, dans le genre, par la succulence de ses feuilles; l'accumutation d'eau paraît surtout importante dans la portion centrale de la feuille, formée d'un parenchyme aquifère à grandes cellules dont le diamètre atteint 50 μ (²). Ce *Sphæranthus* doit être une espèce différenciée localement au sein d'un genre de la flore centre-africaine. De même, le *Disperma* trouvé à Mwashya appartient à un genre africain bien représenté dans la flore des régions sèches, notamment en Afrique orientale, en Rhodésie, en Angola, au Nyasaland et au Transvaal. L'espèce dont il se rapproche, *D. angolense* C. B. Cl., est connue de Huilla, de Humpata et de la région du fleuve Cunene. Cette fois encore, la plante de Mwashya semble bien être un élément appartenant à la flore régionale.

CHIMIE AGRICOLE. — *Bilan de l'azote dans des cultures de* Trifolium subterraneum *L. et de* Trifolium pratense *L.* Note de M. **Désiré Leroux**, présentée par M. Albert Demolon.

La culture du trèfle souterrain, *Trifolium subterraneum* L. ayant pris une grande extension en Australie, en Nouvelle-Zélande, aux États-Unis, en raison des qualités fourragères (productivité, richesse en protides) attribuées à cette légumineuse (¹) et de l'intérêt qu'elle présente pour la protection des sols contre l'érosion, je me suis proposé, par une expérience de végétation en vases, de dresser et d'étudier comparativement le bilan de l'azote dans une pareille culture et dans celle d'un trèfle très commun en France, *Trifolium pratense* L. (trèfle violet) soumise aux mêmes conditions (²). Les nombres trouvés, en exprimant la teneur en azote des récoltes et la quantité d'azote atmosphérique fixée dans les cultures, me paraissaient, en effet, susceptibles de renseigner sur la valeur tant nutritive qu'améliorante de chacune des deux espèces.

Les essais effectués en double ont porté sur deux terres (I et II) de Chaussy (S.-et-O.) maintenues pendant toute la durée de l'expérience à une humidité de 20 %, taux voisin de

(²) La diagnose de *Sphæranthus salinarum* Symoens est en cours de publication dans le *Bull. Soc. Roy. Bot. Belg.*, 86, 1953.

(¹) E. J. Underwood, *Journ. of the Austral. Inst. of Agric. Sc.*, 14, 1948, 3, p. 122.

(²) On rencontre aussi *T. subterraneum* L., qui serait d'origine méditerranéenne, dans presque toute la France notamment sur les côteaux arides siliceux (Nord-Ouest, environs de Paris, etc.). Mais cette plante annuelle y reste chétive et n'offre en cet état aucun intérêt fourrager. Elle pourrait être sélectionnée comme dans les pays précités où elle n'est qu'importée (A. Chevalier, *C. R. Acad. Agric.*, 34, 1948, p. 606). Plus de 40 lignées y auraient été isolées (H. H. Rampton, *Agr. Expér. Stat. Orégon*, Bull. 432, oct. 1945).

l'optimum. L'une (I) était constituée essentiellement par un sable calcaire (pH 7,7); l'autre (II), était un limon sableux enrichi en matières organiques (pH 7,2). Choisies en raison de leur pauvreté en P_2O_5 assimilable (afin d'éliminer sinon de réduire l'intervention éventuelle des Azotobacter [3] dans la fixation de l'azote), elles renfermaient respectivement 1,26 (I) et 3,09 (II) de N total pour 1000 de terre sèche et étaient bien pourvues en K_2O assimilable. *Un soin particulier a été apporté à leur échantillonnage.* Afin de limiter encore des variations pouvant être dues à ce dernier, lesdits essais qui seront exposés ailleurs en détail ont été réalisés avec un matériel réduit (600 g de terre dans chaque vase). Le dispositif permettait en outre le dosage de l'azote sur la totalité de chaque récolte.

Pendant toute la durée de la végétation, du 30 mars au 19 juillet (début de la floraison) des lots identiques (600 g) de chacune des terres précitées sont restés sans culture.

Les tableaux ci-après résument les résultats *moyens* obtenus, *les écarts entre les essais et les nombreux dosages de même nature ne dépassant pas* 1 %.

Poids et teneur en azote des récoltes (parties aériennes).

	Matière sèche à + 100° pour un vase (g).		N total % de matière sèche (g).	
	terre I.	terre II.	terre I.	terre II.
Trifolium subterraneum L. [4]	1,343	1,870	3,63	3,91
Trifolium pratense L.	1,248	1,456	4,27	4,35

Bilan de l'azote (pour un vase).
Sols non cultivés.

	Terre I. de l'expérience (g).		Terre II. de l'expérience (g).	
	au début	à la fin	au début	à la fin
N organ. et ammon.	0,752	0,720	1,824	1,770
N nitrique	0,007	0,041	0,033	0,091
N total	**0,759**	**0,761**	**1,857**	**1,861**

Sols cultivés.

	T. subterraneum L.		*T. pratense L.*	
	I (g).	II (g).	I (g).	II (g).
Avant culture N : dans sol + graines	0,802	1,900	0,773	1,871
Après culture N : dans sol + plantes (*)	0,820	1,918	0,828	1,932
N fixé entre le 30 mars et le 19 juillet	**0,018**	**0,018**	**0,055**	**0,061**

(*) Parties aériennes + racines lavées (dans tous les lots ces dernières portaient des nodosités).

---

(3) Recherchés dans ces deux terres, au moyen de la technique de S. Winogradsky, ils n'ont pu être mis en évidence.

(4) Var., *Late Tallarook*. Les graines sélectionnées ont été fournies par la station expérimentale d'Agriculture de l'Orégon (États-Unis).

Diverses conclusions peuvent être déduites de la confrontation de ces résultats :

1° La quantité de matière sèche produite a été, sur chacune des terres considérées et pour la même densité de plantes (29 dans chaque vase) plus importante avec *T. subterraneum* qu'avec *T. pratense* (excédent de 28,6 % sur terre II);

2° par contre, la teneur en N total de cette dernière espèce a été nettement plus élevée, ce qui lui confère vraisemblablement une plus grande valeur alimentaire;

3° dans les conditions de l'expérience, les sols nus n'ont pas fixé d'azote atmosphérique en quantité vraiment mesurable;

4° la fixation symbiotique de cet azote par les plantes cultivées a été pour chaque espèce, du même ordre dans les deux terres, d'une richesse initiale en N cependant très différente; ce qui confirme la moins grande activité du phénomène dans les sols bien pourvus;

5° cette fixation a été toujours plus intense avec *T. pratense* pour une quantité de matière végétale moindre, ce qui laisse pressentir l'utilité d'une inoculation des graines de *T. subterraneum* avec des bactéries bien adaptées si cette espèce venait à être cultivée dans notre pays.

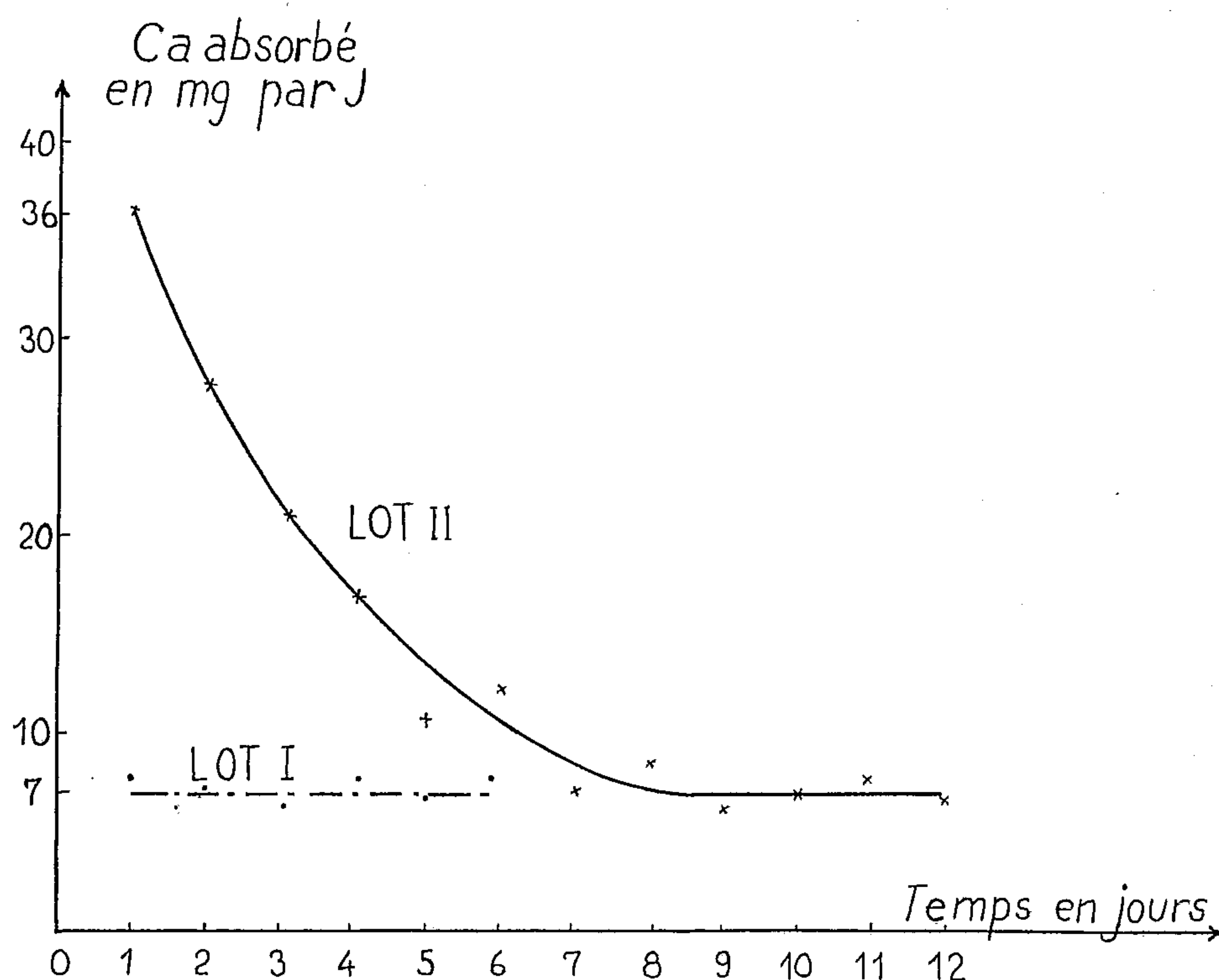
PHYSIOLOGIE. — *L'absorption du calcium chez le Rat adulte*. III. *Influence de l'état initial de l'animal*. Note de M. **Paul Fournier**, transmise par M. Léon Binet.

Au cours d'études relatives à l'absorption intestinale du Ca, il nous est apparu que la durée d'action d'un régime a, sur le taux de l'absorption, une influence plus grande que celle de la teneur du régime en cet élément (1). Ainsi, succédant à l'ingestion, pendant plusieurs jours, d'un régime à peu près dépourvu de Ca, l'administration d'un régime renfermant 0,48 % de Ca provoque l'absorption de quantités de Ca très fortes initialement, puis diminuant de façon régulière pour devenir minimes après une semaine. Nous pensions que ce phénomène traduisait une accoutumance de l'animal à son régime (2). A l'encontre des résultats précédents, nous avons pu constater, au cours d'autres expériences réalisées au moyen du même régime, que dès le début l'animal n'absorbait qu'une faible quantité de Ca. L'expérience suivante a pour but d'expliquer ces contradictions.

Des Rats albinos mâles adultes de 7 mois, pesant environ 300 g, sont répartis en deux lots I et II de six animaux. Au début de l'expérience, chaque animal reçoit 16 g par jour d'un régime particulièrement pauvre

(1) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1593.
(2) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1769.

en Ca dont voici la composition centésimale : caséine purifiée, 18; amidon purifié, 73; huile d'arachide, 6; mélange salin, 2; mélange vitaminique, 1. Les Rats reçoivent tous les quatre jours deux gouttes d'huile de foie de morue. Les mélanges salin et vitaminique ont été décrits précédemment, ainsi que les procédés utilisés pour priver de Ca la caséine et l'amidon ([3]). Ce régime, dont la teneur en Ca n'est que de 0,01 %, est donné pendant deux jours aux Rats du lot I, pendant trois semaines à ceux du lot II. A ce régime très pauvre en Ca succède un second régime différant du précédent par l'introduction de 1 % de CO_3Ca et de 1 % de O_2Ti à la place de proportions équivalentes d'amidon.



Dès l'administration de ce régime qui renferme 0,41 % de Ca, les fèces de 24 h sont recueillies et analysées. La présence d'O_2Ti, substance inerte et inabsorbable, permet, après dosage du Ca et de O_2Ti dans une prise quelconque du régime et des fèces, de calculer le coefficient d'absorption du Ca au moyen de la formule :

$$\frac{\text{Ca}/O_2\text{Ti du régime} - \text{Ca}/O_2\text{Ti des fèces}}{\text{Ca}/O_2\text{Ti du régime}} \times 100 \quad (^3).$$

([3]) P. Fournier et H. Susbielle, *J. Physiologie*, 44, 1952, p. 123.

Le produit de cette dernière valeur par la quantité de Ca ingéré donne la quantité de Ca absorbé. Les valeurs moyennes de l'absorption quotidienne de Ca sont portées sur le graphique.

Les Rats du lot I qui ont reçu le régime sans Ca pendant très peu de temps (2 jours), n'absorbent, aussitôt après l'ingestion du régime riche en Ca, que de faibles quantités de cet élément, en moyenne 7 mg par jour. La valeur de l'absorption reste pratiquement inchangée les jours suivants. Le comportement des Rats du lot II qui ont reçu le régime sans Ca pendant un temps beaucoup plus long (3 semaines), est tout différent. Dès l'administration du régime calcique, la quantité de Ca absorbé est très élevée : 36 mg le premier jour, soit environ cinq fois plus que la quantité absorbée par les Rats du lot I. Puis l'absorption journalière diminue graduellement pour s'établir à partir du septième jour à une valeur sensiblement égale à la quantité de Ca absorbée d'emblée par les Rats du lot I.

La différence de comportement des animaux des deux lots tient à leur état initial. A 7 mois, le Rat n'a pas complètement terminé sa croissance et retient environ 5 mg de Ca par jour. Chez les animaux du lot II, pratiquement privés pendant trois semaines d'apport de Ca, cette rétention n'a pu se faire. Les besoins se sont alors accumulés, besoins que l'administration du régime calcique tend à combler rapidement.

Du point de vue de l'état du squelette, on doit se demander quelle est la signification de cette absorption de Ca, forte, mais vite amortie. Elle peut sembler correspondre à une reminéralisation rapide d'os insuffisamment calcifiés. Mais cette interprétation s'opposerait aux nouvelles théories relatives aux modifications de l'os, théories d'après lesquelles les changements d'état osseux correspondraient à des phénomènes de résorption ou de réfection totale d'une partie de l'os [4].

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *L'absorption du cristallin dans l'infrarouge.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Becquerel.

L'absorption infrarouge du cristallin est due essentiellement à l'eau qu'il contient dans une proportion d'environ 74 %, avec trois bandes d'absorption des constituants organiques à 1,2 μ, 1,7 μ et au-dessus de 2 μ.

L'absorption du rayonnement infrarouge par les milieux oculaires est un problème important pratiquement puisque cette absorption serait responsable

---

[4] G. Ellinger, J. Duckworth, A. Dalgarno et M. Quenouille, *Brit. J. Nutr.*, 6, 1952, p. 235.

(*) Séance du 22 juin 1953.

de la « cataracte des verriers »; or le calcul de l'énergie absorbée dans les diverses couches de l'œil n'a pu être fait jusqu'ici qu'en les assimilant à la même épaisseur d'eau ([1]), par suite du manque de renseignements exacts relatifs aux coefficients d'absorption des milieux oculaires.

En particulier les études sur le cristallin se heurtent à la difficulté créée par sa convergence qui interdit de le placer simplement, suivant la méthode habituelle, devant la fente d'un spectromètre; aussi en dehors des mesures récentes de Godlmann, König et Mäder ([2]) dans la région 0,7 à 1,4 μ, il n'existe guère de résultats valables.

Nous avons repris des mesures d'absorption du cristallin avec un spectromètre infrarouge à prisme de fluorure de lithium, dans la région 1 à 2,4 μ. Pour éliminer la difficulté de convergence du cristallin, on avait ajouté, entre la fente d'entrée du spectromètre et le miroir concave formant sur elle l'image de la source, un système de deux lentilles additionnelles calculé pour ne modifier ni l'image de la source, ni l'ouverture du faisceau; entre les lentilles se forme une petite image réelle de la source; le cristallin, légèrement comprimé par deux lames de quartz, est placé entre les lentilles de façon que l'image de la source soit à peu près en son centre; on constate que, dans ce cas, l'introduction du cristallin ne modifie pas les données géométriques du faisceau. Nous avons comparé directement l'absorption du cristallin à celle d'une épaisseur équivalente d'eau bi-distillée et nous avons déduit les coefficients d'absorption du cristallin des coefficients donnés pour l'eau par Curcio et Petty ([3]).

λ (μ).	γ_c (cm⁻¹).	$\gamma_c - 0,74\gamma_t$ (cm⁻¹).	λ (μ).	γ_c (cm⁻¹).	$\gamma_c - 0,74\gamma_t$ (cm⁻¹).
0,95	0,14	0,00	1,70	2,3	0,7
1,00	0,105	0,000	1,75	2,6	0,5
1,05	0,048	0,000	1,80	2,7	0,2
1,10	0,066	0,000	1,85	2,9	0,0
1,15	0,27	0,00	1,90	18	0
1,20	0,37	0,05	1,95	38	0
1,25	0,30	0,00	2,00	25	0
1,30	0,37	0,00	2,05	14,5	1,5
1,35	0,79	0,00	2,10	9,3	1,4
1,40	4,0	0,0	2,15	7,4	1,4
1,45	8,9	0,0	2,20	7,1	1,6
1,50	6,0	0,0	2,25	7,6	1,8
1,55	3,3	0,0	2,30	8,9	1,6
1,60	2,1	0,0	2,35	11,8	1,5
1,65	1,8	0,2	2,40	15,9	1,7

([1]) Y. LE GRAND, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2228.

([2]) *Ophtalmologica*, **120**, 1950, p. 198.

([3]) *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 1951, p. 302.

Le tableau ci-dessus donne les valeurs du coefficient décimal d'absorption du cristallin γ_c en cm^{-1}, d'après la moyenne des mesures sur six cristallins de lapin, avec une précision relative de quelques centièmes, ainsi que la différence $\gamma_c - 0,74\gamma_E$, où γ_E est le coefficient décimal d'absorption de l'eau.

On constate que l'absorption du cristallin est causée essentiellement par l'eau qu'il contient dans une proportion d'environ 74 %, avec trois bandes d'absorption due aux constituants organiques à 1,2 μ, 1,7 μ et au-dessus de 2 μ.

HISTOLOGIE. — *Note préliminaire sur la structure du système neurosécréteur du pédoncule oculaire de* Lysmata seticaudata *Risso* (*Crustacea*). Note de M. **David Carlisle**, présentée par M. Louis Fage.

Le système neurosécréteur du pédoncule oculaire de *Lysmata* consiste en grandes cellules neurosécrétrices situées dans la *medulla terminalis* du cerveau; les unes groupées et constituant la « partie ganglionnaire » de l'organe X, les autres dispersées une à une dans le reste de la *medulla*. Les axones de ces cellules mènent à deux organes « neurohaemaux », la partie distale de l'organe X et la glande du sinus, où le matériel neurosécrété est stocké et libéré ensuite. Quelques fibres issues du cerveau et de la masse ganglionnaire thoracique se terminent également dans ces deux organes « neurohaemaux ».

La partie ganglionnaire de l'organe X comprend environ 60 cellules d'environ 30 μ de diamètre. Le noyau contient un grand nucléole phloxinophile et le cytoplasme est rempli de petits granules qui se colorent intensément en bleu avec l'hématoxyline chromique de Gomori. A l'état vivant les cellules sont d'une couleur blanc opaque qui tranche avec la plus grande transparence de la *medulla terminalis*. De la partie ganglionnaire de l'organe X naît le tractus qui va de l'organe X à la glande du sinus. Il est composé approximativement de 45 axones de 3-4 μ de diamètre. A l'état vivant ils sont de la même couleur blanc opaque due à leur contenu en matériel neurosécrété. Ce matériel se colore comme celui des cellules. Le tractus contourne la *medulla terminalis* par un trajet en forme de S, se réunit d'une part aux axones nés des autres cellules neurosécrétoires de la *medulla terminalis* et d'autre part au tractus de fibres venant du cerveau. Ces fibres réunies forment le tractus qui va à la glande du sinus. La glande du sinus est composée seulement des terminaisons élargies de ces fibres. C'est un organe annulaire de 70 μ de diamètre et 15 μ d'épaisseur. Il est situé à la surface de la *medulla externa* et entoure la jonction d'un vaisseau avec le sinus sanguin externe du pédoncule oculaire. Entrées dans la glande du sinus les fibres se ramifient. Les terminaisons élargies en forme de massue se rangent perpendiculairement à la surface de la glande, leur côté épaissi au contact du vaisseau. Elles contiennent beau-

coup de gouttelettes phloxinophiles et osmiophiles. A l'état vivant, la glande a une couleur blanc bleuâtre opaque due à l'abondance de ces gouttelettes neurosécrétées. De la « partie ganglionnaire de l'organe X » naît également le tractus qui rejoint la « partie distale » (« connectif de l'organe X »). Plus court que le tractus qui va à la glande du sinus, il est formé approximativement de 12 fibres ayant chacune 5-8 μ de diamètre. Avant d'arriver à l'organe le connectif se réunit à quelques fibres, en général trois qui viennent des cellules neurosécrétoires du cerveau ou du ganglion thoracique. En examinant les pédoncules disséqués de *Lysmata* ou de *Dromia* à l'état frais il est possible d'observer une migration lente des gouttelettes intra-axonales le long des fibres du connectif vers la partie distale de l'organe X. La vitesse de ce transport est de 100-150 μ/h.

La « partie distale de l'organe X » est formée de trois éléments principaux : les terminaisons corpusculaires des fibres du « connectif de l'organe X », des cellules d'apparence épithéliale, et des cellules sensorielles du pore sensoriel. Tout l'organe est entouré d'une gaine de tissu conjonctif et accolé à un sinus sanguin. Les cellules sensorielles sont bipolaires et forment une couche complète à la surface externe de l'organe. Les fibres de ces cellules se réunissent en formant un nerf qui se dirige vers la *medulla terminalis*, quelquefois tout à fait indépendamment du « connectif de l'organe X » et parfois partiellement ou entièrement le long de celui-ci. On trouve à l'intérieur de cette couche de cellules sensorielles des cellules de nature épithéliale. Ces dernières possèdent des noyaux qui se colorent intensément et un cytoplasme contenant des granules basophiles. Dans la partie la plus interne de l'organe, ces cellules alternent irrégulièrement avec des groupes de terminaisons corpusculaires des fibres du « connectif de l'organe X ». Toutes les fibres de ce « connectif » se ramifient chacune en 10-15 branches environ grandes ou petites, dont les plus grandes possèdent quatre fois le diamètre de l'axone. Les terminaisons d'un seul axone sont généralement situées dans une masse plus ou moins sphérique. En section transversale, chaque terminaison montre une structure lamellaire, très comparable à une coupe au travers d'un oignon, et contient des granules osmiophiles et phloxinophiles.

L'hormone qui empêche le développement ovarien d'après Panouse [1] est contenue dans des extraits de la glande du sinus et de la partie ganglionnaire de l'organe X. L'hormone accélératrice de la mue [2] se trouve dans la partie ganglionnaire et dans la partie distale de l'organe X [3].

---

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 553.

(2) D. B. Carlisle et P. F. R. Dohrn, *Publ. Staz. zool. Napoli*, 24, 1953, p. 69.

(3) Des détails plus complets de la structure et de l'endocrinologie du système neurosécrétoire des pédoncules oculaires de *Lysmata seticaudata* seront publiés dans les *Pubblicazioni della Stazione zoologica di Napoli*.

NUTRITION. — *Les facultés anabolisantes des femelles gestantes.* Note de M. **Pierre Rombauts**, Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot**, présentée par M. Robert Courrier.

Les bilans d'azote, de phosphore et de calcium associés à l'analyse de l'utérus et de son contenu montrent que les femelles gestantes convenablement alimentées emmagasinent beaucoup plus de matériaux que n'en exigent la construction du fœtus et la couverture de l'entretien.

Des études assez nombreuses ont été consacrées au métabolisme des femelles gestantes. Terroine [1] souligne le caractère disparate des résultats obtenus. D'après certains, la gestation s'accompagne de bilans fortement négatifs, ce qui semblerait confirmer la notion déjà ancienne selon laquelle la mère « donne sa propre chair » pour faire face aux exigences du développement embryonnaire. A l'inverse, d'autres auteurs trouvent des bilans nettement positifs et en déduisent que la gestante emmagasine plus de matériaux qu'elle n'en consacre aux produits de la conception. Le débat n'est toujours pas tranché et la question se pose encore de savoir si la gestation se solde par un bénéfice pour la mère, ou, au contraire, par un déficit. Pour tenter de la résoudre nous avons poursuivi les essais suivants :

Douze rates albinos en fin de croissance (poids moyen : 232 g) sont mises à un régime contenant : 22 % de caséine supplémentée en cystine, 25 % de saccharose, 26 % d'amidon de maïs, 20 % de lipides mixtes, 4 % de sels, 2 % de cellulose et 1 % de mélange vitaminique complet. Les animaux mangent *ad libitum.* Après un mois de prépériode, neuf rates sont présentées au mâle alors que les trois autres servent de témoins. Le moment de l'accouplement est précisé par examen des frottis vaginaux et la fécondation vérifiée par le signe placentaire. La veille du part prévu on sacrifie les animaux en prélevant les fœtus, les annexes avec l'utérus, le foie, les reins et le fémur. Du début de la prépériode au sacrifice, on établit les bilans d'azote, de phosphore et de calcium chez tous les animaux. Des dosages sont également faits sur les fœtus, les annexes et les organes prélevés. Les bilans effectués au cours de la prépériode et chez les trois témoins permettent de calculer la part de l'entretien. L'analyse de l'utérus et de son contenu renseigne sur le pourcentage des métabolites affectés à la conception. On peut ainsi décomposer en ses éléments la rétention globale des gestantes et voir ce qui revient à la mère et ce qui va à l'enfant.

Au cours de la prépériode et chez les trois témoins, le poids reste pratiquement stationnaire. Les gestantes accusent un gain de 41 % de leur

---

[1] *Le Métabolisme de l'azote*, 1er vol., Paris, 1953, Presses Universitaires.

poids initial. Ce gain est constant quel que soit le nombre de fœtus (de 7 à 14). En déduisant le poids de l'utérus et de son contenu global, le gain moyen des mères reste de 20 % du poids initial. La masse du foie augmente chez elles de 48 %. Les courbes de poids vont de pair avec l'augmentation de l'appétit.

Malgré l'équilibre pondéral, on note une certaine rétention de N, P et Ca au cours de la prépériode et chez les trois témoins. Il est difficile d'atteindre chez le Rat, même adulte, un équilibre métabolique parfait. Si l'on ne peut parler ici d'entretien *sensu stricto*, on est en droit de considérer cette rétention comme compatible avec le maintien du poids vif. Les gestantes, qui prennent du poids, accusent naturellement une rétention très supérieure. C'est ce que montre le tableau suivant qui rapporte les moyennes des résultats analytiques très homogènes :

	Rétention des		Fœtus	Gains propres
	témoins.	gestantes.	et annexes.	des gestantes.
	A.	B.	C.	D = B — C.
N (mg)...........	1110	2486	746	1740
P (mg)...........	230	425	78	347
Ca (mg)..........	340	655	97	558

La gestante retient en moyenne 32 % de N absorbé (déduction faite de la perte fécale), respectivement 32,6 et 37,4 % du Ca et du P ingérés. Ces matériaux se répartissent ainsi : 30 % de l'azote, 18 % du phosphore et 15 % du calcium vont aux fœtus et à leurs annexes. La mère conserve à son seul bénéfice plus des deux tiers des métabolites retenus. Où stocke-t-elle les matériaux qu'elle n'utilise pas pour le développement embryonnaire ? Les gains de poids vifs, déduction faite de l'utérus et de son contenu, montrent une reprise générale de la croissance. Pesées et bilans donnent ici une concordance satisfaisante : le gain moyen des gestantes en éliminant fœtus et annexes est de 47 g. Le calcul à partir de N retenu au seul profit de la mère (1740 × 6,25 × 4) montre une formation de 43,5 g de tissus protéiques nouveaux. Existe-t-il un organe privilégié de stockage ? On connaît la plasticité du foie à cet égard. De fait, le rapport Poids du foie/Poids vif est significativement plus élevé chez les gestantes (0,375) que chez les témoins (0,299). La concentration en azote reste constante dans tous les cas (3,22 à 3,31 % du poids frais). Néanmoins, par unité de poids vif, le potentiel azoté du foie, que l'on sait très labile et mobilisable, est accru au cours de la gestation. Par contre, on ne note aucun enrichissement de l'os en Ca et en P, ni aucune variation du rapport Poids du fémur/Poids vif. Les éléments phosphocalciques participent à la reprise générale de croissance.

En résumé, chez les animaux convenablement nourris, la gestation

entraîne des processus anaboliques qui dépassent très largement les besoins propres du développement embryonnaire. La mère emmagasine beaucoup plus de matériaux que n'en exigent la construction du fœtus et la couverture de l'entretien. Il reste à savoir si l'on peut accorder à l'anabolisme des gestantes un sens finaliste de mise en réserve en vue de besoins ultérieurs, notamment de la lactation, ou n'y voir simplement que la marge de sécurité de tout processus physiologique. Mais, quelle que soit l'hypothèse, l'existence d'un anabolisme propre de la mère interdit de prendre comme base théorique du besoin de gestation les seules exigences du fœtus et de ses annexes.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les phases du développement post-embryonnaire chez les* Lumbricidæ *à diapause. Un cas de réversibilité.* Note de M. **Jean Michon**, présentée par M. Maurice Caullery.

J'ai rencontré la diapause décrite par Avel [1] pour deux gros *Lumbricidæ* chez six représentants de cette famille, dont cinq des espèces et variétés les plus communes du genre *Allolobophora : A. terrestris* Savigny *f. typica* et *f. longa* Ude, *A. caliginosa* Savigny *f. typica* et *f. trapezoides* Dugès, *A. chlorotica* Savigny, auxquelles il faut ajouter *Eisenia rosea* Savigny *f. typica.*

J'ai étudié leur développement post-embryonnaire à partir d'élevages de deux sortes, les plaçant dans les conditions particulières de milieu que j'ai établies antérieurement [2] et qui m'ont permis d'obtenir expérimentalement, soit la suppression, soit le déclenchement à volonté de la diapause.

Dans la première catégorie, je suis parvenu, par un excès permanent d'humidité, à empêcher totalement l'apparition de la diapause pendant toute la vie de centaines d'individus en expérience, nourris très abondamment. En même temps, j'ai supprimé le caractère cyclique de l'évolution du clitellum et de l'activité génitale. J'ai réalisé ainsi, pour la première fois, par seule modification du milieu, d'une manière complète et constante, de profondes transformations biologiques dans tout un groupe de *Lumbricidæ.* J'y ai fait apparaître en outre, entre la diapause et certaines variations cycliques, des rapports inconnus susceptibles d'expliquer le déterminisme, resté obscur jusqu'ici, de ces dernières.

L'étude pondérale du développement ainsi obtenu m'a permis d'y retrouver, avec les mêmes caractéristiques, les quatre phases que j'ai mises en évidence dans la courbe de croissance des *Lumbricidæ* sans diapause [3].

---

(1) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 53, 1928, p. 324.
(2) *Comptes rendus*, **228**, 1949, p. 1455.
(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2347.

A chacune d'elles des différences apparaissent encore entre les espèces :

A la phase post-natale, le taux de croissance, qui est égal à 3 pour *Eis. ros.* est plus élevé pour le genre *Allolobophora* (3,4 à 4,5) à l'exception d'*A. terr. f. longa* (2) pour qui la durée est relativement très longue (46 jours au lieu de 7 à 20 jours). Il diffère légèrement pour les deux formes *A. cal. f. typ.* (4,5) et *f. trap.* (4).

A la phase pré-clitellaire, celles-ci ont encore les taux maxima, avec la même différence (2,9 et 2,4). Elles s'opposent ainsi aux autres : *A. chl.* (1,3) et *Eis. ros.* (1,1) d'une part, *A. terr. f. typ.* (0,8) et *f. longa* (0,5) d'autre part. Ces deux dernières, les plus grosses, exigent par ailleurs des durées plus grandes, 208 et 149 jours, au lieu de 104 jours (*Eis. ros.*), 94 jours (*A. chl.*), 68 jours (*A. cal. f. trap.*), 52 jours (*A. cal. f. typ.*).

Au cours de la phase clitellaire dont la durée dépasse 300 jours pour les deux variétés, *f. typica* (310 jours) et *f. longa* (373 jours) de l'*A. terr.*, tandis qu'elle oscille entre 215 et 240 jours pour les autres formes, le taux est très faible et pratiquement constant pour le genre *Allolobophora* (0,1 environ), alors qu'il atteint une valeur double pour *Eis. ros.*

La décroissance de la phase post-clitellaire s'effectue lentement (— 0,1) pour cinq sur six des *Lumbricidæ* étudiés et avec un taux double pour *A. terr. f. longa.*

La comparaison des plans de croissance fait donc ressortir l'identité du nombre des phases pour les espèces de ce groupe et celles du groupe sans diapause, ainsi que la variabilité des taux. Les différences constatées entre les deux formes de l'*A. terrestris* et de l'*A. caliginosa* me paraissent constituer un argument nouveau en faveur de leur séparation discutée par A. Tétry ([1]).

Dans la seconde catégorie, le déclenchement de la diapause chez des individus clitellés, en pleine période d'activité sexuelle, m'a conduit à observer deux phénomènes très importants : d'une part, la régression du clitellum et des autres caractères sexuels somatiques, d'autre part la reprise du développement se faisant, non pas avec le taux de la phase clitellaire interrompue, mais avec celui qui caractérise si nettement la phase précédente, pré-clitellaire. Quand l'animal a atteint dans ces conditions le poids convenable, il acquiert de nouveau un clitellum bien net et reprend son activité sexuelle.

Ces faits me semblent constituer un véritable retour à une phase antérieure et un exemple, peut-être unique, de réversibilité du développement. En outre, la possibilité d'installation successive de plusieurs diapauses, entraînant toujours la régression, suivie de la réapparition des caractères sexuels somatiques, me paraît confirmer l'existence de rapports entre ceux-ci et la diapause. Peut-être celle-ci pourrait-elle s'établir sous l'influence d'une déficience, provoquée par un agent externe, d'un facteur humoral clitellogène qui se reformerait pendant sa durée. La diapause serait alors un phénomène extrêmement complexe, réalisé par suite de

([1]) *Thèse*, Nancy, 1938.

l'interaction de causes externes et internes. Elle ne serait un état de repos qu'en apparence, correspondant en réalité à une période de transformations profondes du métabolisme et d'apparition de propriétés morphogénétiques nouvelles.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Antibiotiques et phénomènes digestifs chez le Ruminant.* Note de MM. **André-C. François**, **André-M. Leroy** et **S. Zelmen Zelter**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

De nombreux auteurs signalent l'influence des antibiotiques sur la microflore du tube digestif des animaux. Bell et collaborateurs (1), entre autres, rapportent, en effet, une dépression de la digestibilité des principes nutritifs chez un bovin ayant ingéré 54 mg d'auréomycine par kilogramme de matières sèches consommées. Or, on connaît l'importance fondamentale des processus microbiens dans la dégradation du bol alimentaire chez le Ruminant.

Ceci nous a suggéré une étude *in vitro* des modifications d'intensité de la dégradation bactérienne d'un substrat de foin de luzerne additionné d'antibiotiques divers : auréomycine, sels de pénicilline, chloramphénicol, dihydrostreptomycine, streptomycine, bacitracine.

Les techniques expérimentales seront décrites ailleurs (2). Précisons que le substrat est constitué par 29 g de foin de luzerne contenant 26,4 g de matière sèche, 6,92 g de cellulose dosée par la méthode de Kurschner et Hoffer (3) et 5,36 g de glucides réducteurs (exprimés en glucose), après hydrolyse à l'ébullition. Il est additionné de 250 cm^3 de liquide de rumen et de 200 cm^3 d'un mélange tampon. L'antibiotique est ajouté à dose variable : 0,25 à 2 mg. Après 48 h d'incubation à 39° en milieu anaérobie, on dose les glucides résiduels et les acides organiques apparus, notamment les acides acétique, propionique, butyrique déterminés par chromatographie de partage selon Elsden (4) et l'acide lactique selon Lepper (5). Ces résultats sont comparés à ceux fournis par un témoin sans antibiotique.

Nos données expérimentales, consignées dans le tableau ci-après, sont exprimées en pour-cent des résultats fournis par le témoin.

(1) M. C. Bell, C. K. Whitehair et W. D. Gallup, *J. Anim. Sc.*, 9, 1950, p. 647.

(2) G. Fauconneau, A. C. François, A. M. Leroy et S. Z. Zelter, *Ann. Zoot.*, 1953 (sous presse).

(3) *Tech. Chem. Paper Zell. Fab.*, 26, 1929, p. 125; 31, 1934, p. 14.

(4) *Bioch. J.*, 40, 1946, p. 252.

(5) *Tierernähr. u. Futtermitt.*, 1, 1938, p. 187.

Comparaison de l'action des différents antibiotiques sur la digestion in vitro *du foin de luzerne* (le témoin est pris égal à 100).

Essai.		Disparus. Cellu-lose.	Disparus. Glucides hydro-lysables.	Disparus. Glucides totaux.	Apparus. Acides volatils totaux.	Apparus. Acide lactique.
Témoin		100.	100.	100.	100.	
		Auréomycine.				
1 *a*	0,25 mg	88,0	99,9	94,2	97,8	Absence
1 *a*	1,00 »	25,9	86,5	59,1	88,2	–
1 *b*	1,00 »	69,9	98,0	87,4	119,5	–
1 *b*	2,00 »	69,9	82,2	77,5	94,0	–
3 *a*	2,00 »	49,3	83,6	69,9	57,6	–
3 *b*	2,00 »	77,0	94,5	87,4	81,5	–
		Pénicilline (sel de K).				
2	0,25 mg	104,5	104,2	104,4	100,8	–
2	0,50 »	95,1	105,0	100,2	96,5	–
2	1,00 »	98,0	104,6	101,5	99,7	–
2	2,00 »	105,0	101,0	103,1	97,6	–
		Pénicilline (sel de Na).				
3 *a*	2,00 mg	80,2	88,7	86,1	83,0	Présence (*)
3 *b*	2,00 »	105,0	103,0	104,7	96,5	–
		Pénicilline (sel de procaïne).				
3 *c*	2,00 mg	122,5	97,1	108,0	98,6	–
3 *b*	4,00 »	107,0	97,2	102,5	105,7	–
		Divers.				
3 *a*. Chloramphénicol	2,00 mg	100,8	97,2	100,0	102,0	–
3 *c*. Didromycine	2,00 »	104,0	98,5	100,2	105,9	Présence (**)
3 *c*. Streptomycine	2,00 »	89,0	97,9	93,2	98,6	–
3 *c*. Bacitracine	2,00 »	106,1	97,1	101,5	109,8	Présence (***)

(*) 9,8 g/kg de matière sèche de substrat.
(**) 15,9 » »
(***) 25,6 » »

Elles montrent que :

a. l'auréomycine aux doses étudiées exerce une action dépressive particulièrement significative sur la dégradation de la cellulose, qui est abaissée en moyenne de 35 %. Les glucides hydrolysables, dont la diminution du taux de digestibilité est de 13 %, semblent moins affectés. Le phénomène se solde par une moindre quantité d'acides volatils totaux formés aux dépens des glucides disparus : 134 g seulement contre 178 g pour le témoin

(exprimé par kilogramme de matière sèche de substrat). Le pH plus élevé enregistré en présence d'antibiotique corrobore par ailleurs cette différence. Ainsi, nos observations *in vitro* s'accordent avec celle *in vivo* de Bell, signalée précédemment;

b. parmi les sels de pénicilline étudiés, seul celui de procaïne paraît stimuler légèrement la cellulolyse, les autres n'exercent pas d'action significative sur les dégradations microbiennes du substrat;

c. le chloramphénicol, la dihydrostreptomycine et la bacitracine n'influent pas significativement sur les processus digestifs *in vitro*;

d. quant à la streptomycine, elle déprimerait légèrement la dégradation de la cellulose, ce qui est en accord avec les conclusions de Wassermann et collaborateurs [6], qui, eux, n'ont pas étudié l'auréomycine.

Ceci indiquerait que ni l'auréomycine ni la streptomycine ne sont inactivées par le liquide du rumen.

Nos observations ne sont, bien entendu, valables que pour les doses expérimentées (au maximum 76 mg/kg de matière sèche de substrat).

Des recherches ultérieures permettront d'étudier l'évolution du milieu de rumen sous l'influence d'une addition répétée d'antibiotique.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité comparée de la vanilline et du dialdéhyde hydroxy-4 méthoxy-5 isophtalique.* Note de M. **Fernand Caujolle**, M[lles] **Denise Meynier** et **Claude Moscarella**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Au cours de la préparation industrielle de la vanilline à partir du gaïacol on obtient un sous-produit, identifié par J. et P. de Kœtschet [1], récemment étudié par C. Favre [2] : le dialdéhyde hydroxy-4 méthoxy-5 isophtalique.

Il nous a paru intéressant de comparer chez un Vertébré supérieur, les effets toxiques immédiats de la vanilline et du produit secondaire de sa fabrication.

Dans le bout central de la saphène de chiens chloralosés ont été administrées, par perfusion lente continue, des solutions de vanilline et du dialdéhyde correspondant; la vitesse de perfusion a été choisie, après quelques essais préliminaires, de manière à ce que la mort survienne en

(6) R. H. Wassermann, C. W. Duncan, E. S. Churchill et C. F. Huffmann, *J. Dairy Sc.*, 35, 1952, p. 571.

(1) *Helv. Chem. Acta*, 13, 1930, p. 482.

(2) *Helv. Chem. Acta*, 3, 1953, p. 19.

des temps voisins de 60 mn. La pression carotidienne et les mouvements respiratoires sont enregistrés pendant toute la durée des essais.

La vanilline a été mise en solution aqueuse à 4 % à la faveur du carbonate de sodium ajouté en quantité théorique; le pH de la solution obtenue est de 8. Sa perfusion détermine une chute lente et progressive de la tension sanguine, une augmentation très considérable du rythme et de l'amplitude respiratoires, une abolition complète du réflexe à l'occlusion des carotides, tandis que le réflexe oculo-cardiaque est légèrement diminué ou conservé.

L'apnée terminale précède de moins de 10 s l'arrêt du cœur. La dose léthale, déterminée sur six chiens, est de 1,32 g/kg.

Le dialdéhyde hydroxy-4 méthoxy-5 isophtalique a été dissout, à 1 %, dans du sérum physiologique, additionné de carbonate de sodium; le pH de la solution obtenue est de 8. La perfusion détermine un abaissement progressif de la tension sanguine, une accélération du rythme et une augmentation de l'amplitude respiratoires (mais ces phénomènes moins accusés qu'avec la vanilline); le réflexe oculo-cardiaque et le réflexe à l'occlusion des carotides ne sont pas modifiés ou augmentent très légèrement.

Dès que le tiers ou le quart de la dose léthale a été administré, une mydriase intense apparaît, puis des crises convulsives se manifestent, accompagnées de brèves remontées de la tension sanguine; ces crises durent de 60 à 90 s, leur violence va croissant jusqu'au terme de l'intoxication.

Des réflexes évacuateurs se produisent constamment (relâchement des sphincters, abondante sécrétion de mucus nasal). Lorsque les trois quarts environ de la dose léthale ont été administrés, de petites apnées transitoires apparaissent; l'apnée terminale précède toujours l'arrêt du cœur de plus de 30 s. La dose léthale, déterminée sur sept chiens, est de 0,37 g/kg.

Le dialdéhyde hydroxy-4 méthoxy-5 isophtalique est sensiblement quatre fois plus toxique que la vanilline. Ce sont surtout les violents phénomènes convulsifs et les apnées qui différencient nettement le dialdéhyde et la vanilline; après curarisation, l'animal étant mis en respiration artificielle, la dose léthale du dialdéhyde est de 0,46 g/kg (moyenne de quatre essais); après atropinisation ou section des vagues, la dose léthale atteint 0,49 g/kg (moyenne de quatre essais), soit sensiblement le tiers de la dose toxique de vanilline.

Ces données mettent en évidence l'important accroissement de toxicité résultant de l'introduction dans la molécule de vanilline d'une seconde fonction aldéhyde en méta.

PHARMACODYNAMIE. — *Action potentialisante des ganglioplégiques sur certains effets de l'intoxication barbiturique aiguë chez le Lapin.* Note de M. **Maurice Bariéty**, Mlles **Denyse Kohler** et **Monique Barbe**, transmise par M. Léon Binet.

Nous avons montré [1] que divers ganglioplégiques (la spartéine moins que les autres) déterminent chez le Lapin une forte vasodilatation pulmonaire et dans un grand nombre de cas protègent l'animal contre l'œdème aigu du poumon provoqué par l'injection endoveineuse d'adrénaline. Par ailleurs deux d'entre nous [2] ont vu que le somnifène et le gardénal sensibilisent le lapin à l'adrénaline et abaissent la dose de drogue nécessaire pour déclencher un œdème pulmonaire aigu rapidement mortel; ils ont aussi montré qu'un antioxygène comme l'acide ascorbique augmente les effets toxiques du somnifène et du gardénal, probablement par un processus enzymatique s'insérant dans le mécanisme chimique des transmissions synaptiques centrales où agissent ces narcotiques.

Dans le cadre de ces recherches, nous étudions aujourd'hui l'action des ganglioplégiques sur la vasodilatation pulmonaire et l'œdème aigu du poumon consécutifs à l'injection endoveineuse de somnifène chez le Lapin. La dose de somnifène déterminant la mort chez les animaux de cette série est de 2 cm³/kg; 1,5 cm³/kg ne l'entraîne pas toujours et 1 cm³/kg ne la provoque qu'exceptionnellement. Des expériences préliminaires nous ayant montré que les ganglioplégiques n'empêchent pas l'œdème pulmonaire aigu dû aux doses mortelles ou prémortelles de somnifène, mais semblent plutôt le favoriser, nous avons systématiquement recherché une action potentialisante de ces corps sur de faibles doses de somnifène, 0,7 et 0,5 cm³/kg, dont l'effet propre est une légère vasodilatation pulmonaire sans œdème, ainsi qu'un endormissement immédiat pour 0,7 cm³/kg, et précédé d'une latence de 3 mn pour 0,5 cm³/kg. Les ganglioplégiques ont été injectés, avec les précautions d'usage, dans la veine marginale de l'oreille, 15 mn avant le somnifène; nous avons employé des doses relativement élevées, pour obtenir une paralysie ganglionnaire totale et durable. Les animaux, morts, ou survivants et sacrifiés 1 h après le somnifène, ont été tous autopsiés. Dans le tableau suivant, qui résume nos résultats, les ganglioplégiques (G) sont désignés par un numéro d'ordre : di-bromure de pentaméthonium, I; di-bromure de pentamétazène, II; chloropromazine, III; nicotine, IV et spartéine, V. Somnifène, Sm. Nous

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2277.
(2) M. Bariéty et D. Kohler, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 182 et 184.

appelons « œdème + » la présence de spume sur la tranche de section du poumon.

G (mg/kg).		Sm (cm³/kg).	Survie.	Œdème.	Observations.
	0	0,5	+	—	Endormissement après 3 mn
		0,7	+	—	
I..........	10	0,5	+	—	Endormissement immédiat
		0,7	+	—	
	15	0,5	+	+	
		0,7	+	+	
II..........	10	0,5	+	—	Endormissement immédiat
		0,7	+	—	
	15	0,5	+	+	Sialorrhée
		0,7	+	+	Sialorrhée
III..........	10	0,5	+	+	
		0,7	+	+	
	15	0,5	+	+	
		0,7	Mort	+	
IV..........	3	0,5	+	+	
		0,7	+	+	
	4	0,5	+	+	
		0,7	Mort	+	
V..........	10	0,5	+	—	
		0,7	+	—	
	15	0,5	+	—	
		0,7	+	+	

L'augmentation de la vasodilatation pulmonaire est constante et croît dans tous les cas avec la dose de ganglioplégique.

Conclusions. — Tous ces ganglioplégiques potentialisent le somnifène, mais ils n'en potentialisent pas au même degré les différents effets. Le di-bromure de pentaméthonium et le di-bromure de pentamétazène, qui ont des formules chimiques voisines et des poids moléculaires dans le rapport de 8 à 9, ont la même action faiblement favorisante sur l'œdème pulmonaire d'origine barbiturique; de plus, ces deux corps, et ces deux-là seulement dans les conditions de nos expériences, suppriment le temps de latence de l'endormissement pour les petites doses de somnifène; un fait de même ordre a déjà été signalé par Barbier et Laville. La chloropromazine et la nicotine ne produisent pas cette potentialisation de l'effet narcotique des faibles doses de somnifène, mais sont plus actives dans le déclenchement des accidents de l'œdème pulmonaire aigu. La spartéine est le moins efficace de tous les ganglioplégiques étudiés. Il est possible que ces substances ne limitent pas leur action paralysante aux synapses ganglion-

naires, mais qu'elles interviennent plus ou moins dans les transmissions synaptiques centrales où se situe le lieu d'action du somnifène. Ces recherches montrent encore que le mécanisme qui donne naissance à l'œdème pulmonaire aigu dans l'intoxication barbiturique ne dépend pas directement et exclusivement de celui de la narcose, puisque les substances qui potentialisent l'un ne sont pas les plus actives vis-à-vis de l'autre.

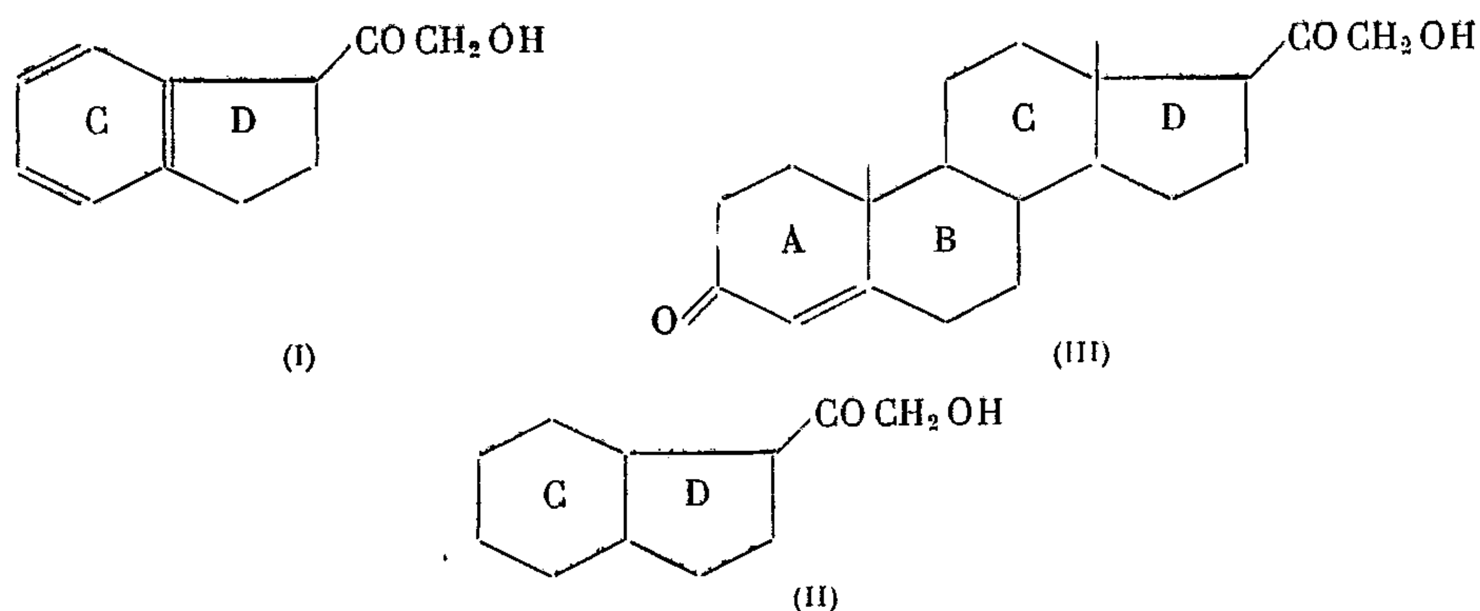
PHARMACODYNAMIE. — *Action hypocholestérolemiante de quelques acides acétiques disubstitués.* Note de MM. **Joseph Redel** et **Jean Cottet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La simplification de la molécule des acides biliaires nous a conduits aux acides phénylalcoylacétiques. Ces derniers corps ont la propriété d'abaisser la cholestérolémie.

Les essais de simplification de la molécule des stérols ont abouti dans certains cas à des corps physiologiquement actifs. Ces corps sont formés d'au moins deux noyaux, pouvant être aromatiques, condensés ou reliés de manière à rappeler le contour de la molécule stérolique.

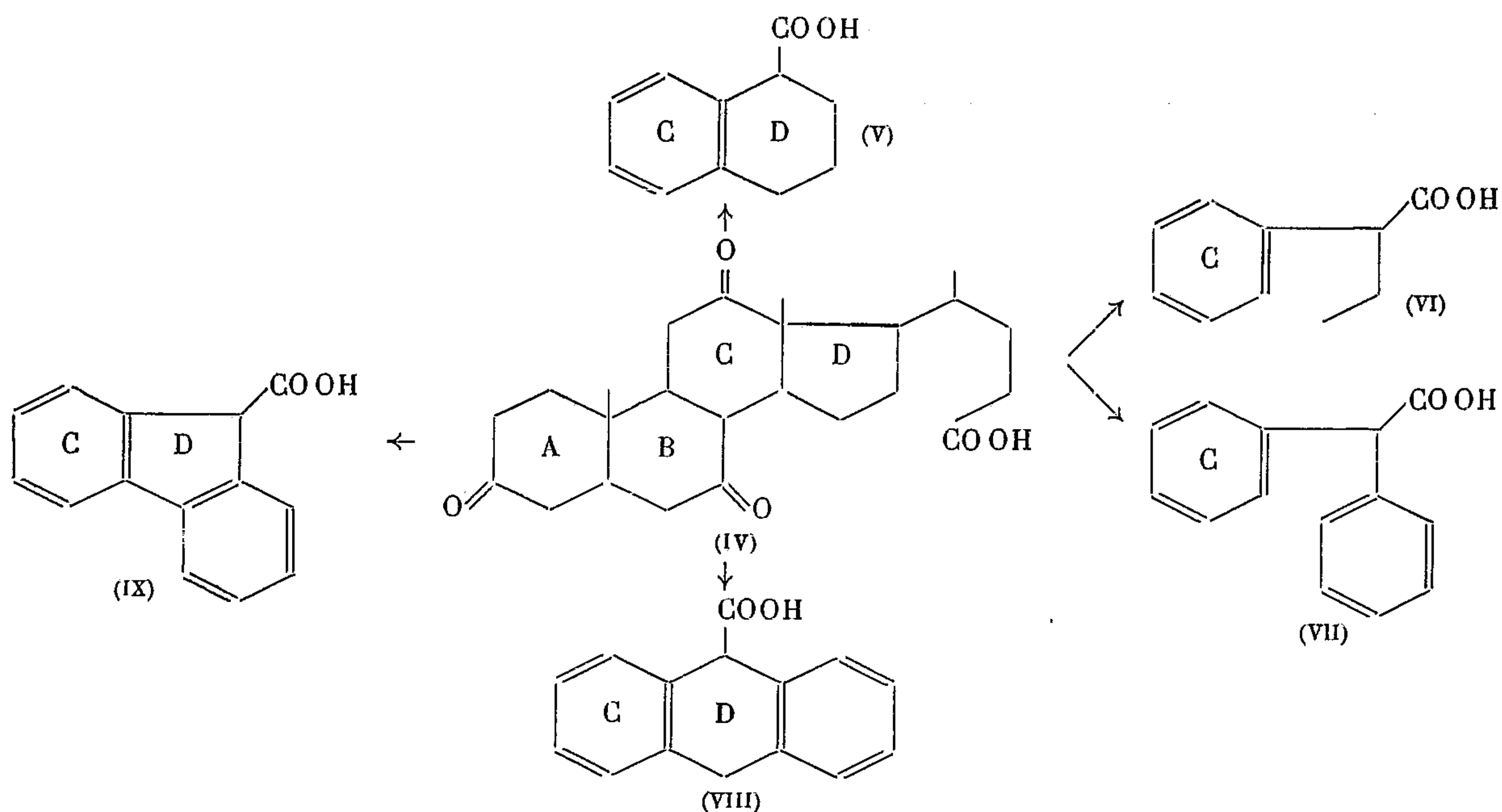
De nombreux corps œstrogènes ont été obtenus en simplifiant la molécule de la folliculine, citons seulement le diéthylstilbœstrol de Dodds [1] et le dihydrodiéthylstilbœstrol (« hexœstrol ») ainsi que les acides doïsynoliques et allénoliques [2]. Peu d'essais ont été faits pour aboutir à des corps synthétiques analogues possédant les propriétés de la testostérone, de la progestérone ou des hormones corticosurrénales.

Linnell, Mathieson et Williams [3] ont synthétisé les corps (I) et (II) qui possèdent à un degré moindre l'activité de la désoxycorticostérone (III), bien qu'ils contiennent seulement les noyaux C et D de cette hormone.



(1) *Proc. Roy. Soc.*, B. **127**, 1939, p. 140.
(2) Miescher, *Chem. Rev.*, **43**, 1948, p. 367.
(3) *Nature*, **167**, 1951, p. 237.

Pour notre part, nous avons essayé de modifier la molécule des acides biliaires en maintenant uniquement les noyaux C et D de l'acide déhydrocholique (IV) et espérant conserver ses propriétés cholérétiques.



Dans nos premiers essais, nous avons rendu le noyau C aromatique, conservé au noyau D son caractère saturé et limité la chaîne acide latérale à un seul carbone. La forme pentagonale ou hexagonale du noyau D a été d'abord maintenue et nous sommes arrivés à des corps du type (V) ou par adjonction d'un noyau supplémentaire du type (VIII) et (IX). D'autre part, nous avons procédé à l'ouverture du noyau D et obtenu des corps de formule (VI) et (VII). Les expériences physiologiques nous ont démontré que les produits préparés sont cholérétiques sur le Rat et dépassent parfois en activité l'acide déhydrocholique. 80 corps environ ont été synthétisés et essayés, appartenant d'une façon générale à la classe des acides acétiques disubstitués. Nous publions ailleurs les résultats obtenus.

Parmi tous les produits expérimentés, une série a retenu particulièrement notre attention. Il s'agit de l'acide phényléthylacétique (VI) et de ses homologues. Expérimenté sur la cholérèse du Rat, il s'est montré environ trois fois plus actif que l'acide déhydrocholique. Il s'agit aussi sur la cholérèse du Chien.

Nous avons par ailleurs étudié l'action de l'acide phényléthylacétique, de ses homologues ainsi que des corps analogues, sur la cholestérolémie, pour deux raisons : premièrement, les relations existant entre la cholérèse

et l'élimination du cholestérol par la bile ont souvent fait dire que les cholérétiques abaissaient la cholestérolémie; deuxièmement, nous nous sommes demandé si les acides acétiques disubstitués ne pouvaient pas jouer dans l'organisme le rôle de faux métabolites en empêchant la synthèse endogène du cholestérol à partir des acétates ([4]). Nous avons observé chez le Rat et chez l'Homme une baisse significative du cholestérol plasmatique après administration orale du phénylméthylacétate, phényléthylacétate et phénylpropylacétate de sodium. Cette baisse peut atteindre 40 % de la cholestérolémie initiale.

Notons d'autre part que d'après M[lle] S. Beaulaton et J. Bonnet ([5]) le phényléthylacétate de calcium a une certaine action sédative que nous n'avons pas constatée chez l'Homme avec le sel de sodium à la dose de 2 g par jour.

MICROBIOLOGIE. — *Une nouvelle méningite humaine due à l'ultra-virus de la stomatite pseudo-aphteuse épizootique des Bovidés.* Note de MM. **Pierre Mollaret**, **Louis Salomon** et M[me] **Léone Salomon**, présentée par M. Georges Guillain.

Il nous paraît d'un réel intérêt d'ajouter aux multiples étiologies déjà connues de méningite lymphocytaire humaine, celle due à la transmission d'une maladie en cours d'étude chez les Bovidés. Nous pouvons actuellement faire état de quatre cas personnels, dont l'un fut étudié très en détail à la Clinique des Maladies Infectieuses (Hôpital Claude-Bernard) en décembre 1952.

Notre analyse paraît pouvoir être résumée dans le schéma d'ensemble suivant :

Après une *incubation* muette (dont la longueur a pu être fixée avec précision à sept jours, dans le cas 3), éclate *un premier épisode fébrile* revêtant l'allure d'une maladie générale sans signes de localisation à un viscère quelconque. Ce premier épisode, d'allure grippale et facilement méconnaissable, peut durer une semaine et doit être interprété comme correspondant à un stade de virémie pure.

Dans un second stade se produit *une rémission* de quelques jours, faisant croire à la guérison.

Dans un troisième stade, se dévoile *une méningite aiguë*, à début très brutal, accompagnée d'une reprise de la fièvre et des autres signes généraux;

([4]) Bloch, *Physiol. Rev.*, 27, 1947, p. 574.

([5]) *Travaux de la Société de Pharmacie de Montpellier*, 12, 1952, p. 14.

la signature essentielle dans le liquide céphalo-rachidien est d'ordre cytologique et consiste en une lymphocytose pure (200 éléments); une constatation, qu'il importera de vérifier parce qu'inhabituelle dans les autres méningites lymphocytaires bénignes, a été celle d'une importante hypotension liquidienne intracranienne. Cette réaction méningée doit être interprétée comme traduisant une localisation seconde du virus, mais nos inoculations ont montré que la virémie n'a nullement disparu au stade de la méningite.

A noter la possibilité d'hypertrophies ganglionnaires et splénique, peut-être de foyers pulmonaires fugaces et, dans le sang, celle d'une leucopénie avec hypogranulopénie et monocytose. Deux faits particuliers doivent encore être soulignés; d'une part l'éventualité de lésions buccales discrètes, à type d'érythème maculeux bucco-pharyngé rencontré vers le cinquième jour du premier épisode fébrile et n'évoluant ni vers la vésiculation ni vers l'ulcération; d'autre part l'existence, dans deux cas sur quatre, de l'antécédent très spécial du nodule dit des trayeurs. A noter, en dernier lieu, la possibilité d'une discrète *rechute* fébrile et méningée.

L'étiologie de cette méningite a été éclaircie par trois séries d'arguments concordants. En premier lieu furent éliminées par la clinique, les cultures, les inoculations et les séro-diagnostics correspondants, toutes les étiologies connues des méningites lymphocytaires, qu'elles soient bactériennes, leptospirosiques ou virales. En second lieu, les données épidémiologiques furent très suggestives, puisque nos quatre cas s'étaient succédé dans l'espace d'une année dans le Laboratoire Central de Recherches Vétérinaires du Ministère de l'Agriculture, et ceci aiguillait d'emblée vers les agents responsables des maladies particulièrement étudiées là à cette époque.

Précisément, et en dernier lieu, nos inoculations devaient aboutir à la mise en évidence d'un ultra-virus à partir du sérum sanguin filtré (filtre Seitz SK 1) de deux malades. Cet ultra-virus, de par son pouvoir pathogène avec identité des lésions (inoculations positives aux lapins, cobayes, souriceaux et ratons nouveaux-nés, comme en embryons de poulets), et de par la réaction de fixation du complément, s'avère identique à un virus isolé à partir d'une épizootie d'une stomatite pseudo-aphteuse des Bovidés, étudiée dans le laboratoire depuis deux ans et dont une prochaine publication fera connaître les premières caractéristiques.

Cette nouvelle étiologie virale de méningite lymphocytaire humaine mérite de faire l'objet de recherches systématiques. Loin de rester l'apanage d'une contamination de laboratoire, elle a toute chance d'être retrouvée chez des vétérinaires, des éleveurs, etc., à l'occasion de morsures, de plaies, d'érosions, etc.; de fait, nous retenons trois cas probables de ce genre déjà recueillis en province. De même, il est logique de réserver

la possibilité de transmission indirecte (par le lait, le beurre, etc.), et de rechercher le virus chez des méningitiques n'ayant pas eu de contact direct avec le bétail. Il n'est même pas interdit de la rechercher dans le domaine encore inexpliqué des méningo-encéphalites post-vaccinales humaines, étant donné que la vaccine est entretenue sur les Bovidés et que la coexistence de ce virus a déjà pu être constatée avec d'autres virus des Bovidés, tel celui de la fièvre aphteuse vraie.

VIROLOGIE. — *Sur l'existence d'un virus dans les sécrétions des Bovidés atteints de coryza gangréneux.* Note de M. **René Dujarric de la Rivière**, Mlle **Geneviève Cateigne**, MM. **Claude Hannoun** et **Pierre Millot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Quelques auteurs ont pensé qu'un virus est à l'étiologie du coryza gangréneux du Bœuf. Mais ils n'ont pas apporté la démonstration expérimentale de cette hypothèse. Depuis trois ans, nous avons eu l'occasion de pratiquer des recherches sur le mucus nasal et les larmes de Bovidés atteints de cette affection.

Pour la recherche d'un virus, les sécrétions prélevées étaient additionnées de pénicilline et de streptomycine puis inoculées à des embryons de poulet âgés de 8 jours, après contrôle de stérilité du point de vue bactérien. Cette inoculation était pratiquée par la voie amniotique et sur membrane chorio-allantoïque. L'inoculation par voie amniotique donnait un liquide virulent; ce liquide, passé sur membrane chorio-allantoïque, provoque des lésions identiques à celles obtenues par passage direct sur membrane chorio-allantoïque. Au septième passage sur membrane chorio-allantoïque, le liquide allantoïque devient virulent et possède une hémagglutinine. Au huitième passage, le liquide de tous les œufs inoculés agglutine les globules rouges humains et les globules rouges de poule, les titres obtenus allant du 1/320e au 1/2560e. La souche a été entretenue par voie allantoïque; les liquides présentent un aspect particulier, ils sont troubles bien que stériles. L'examen microscopique ne montre pas de bactéries (méthodes de Gram, de Macchiavello, de Giemsa).

Type des lésions sur membrane chorio-allantoïque. — On observe généralement un gros foyer de 1 cm de diamètre, opaque et très épais (3 mm) d'où partent des épaississements en traînées ou condensés en foyers granuleux plus petits (1 à 2 mm). Les lésions semblent mesodermiques. L'ectoderme est opaque et se détache par lambeaux découvrant les lésions incrustées dans le mésoderme. La membrane est morte, les vaisseaux obturés et digérés. Ces lésions tuent l'embryon qui est couvert de plaques hémor-

ragiques; la membrane amniotique présente des foyers d'épaississement, le liquide amniotique est hémorragique.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — Le virus examiné au microscope électronique, après purification, montre des particules arrondies de l'ordre de 80 mμ environ.

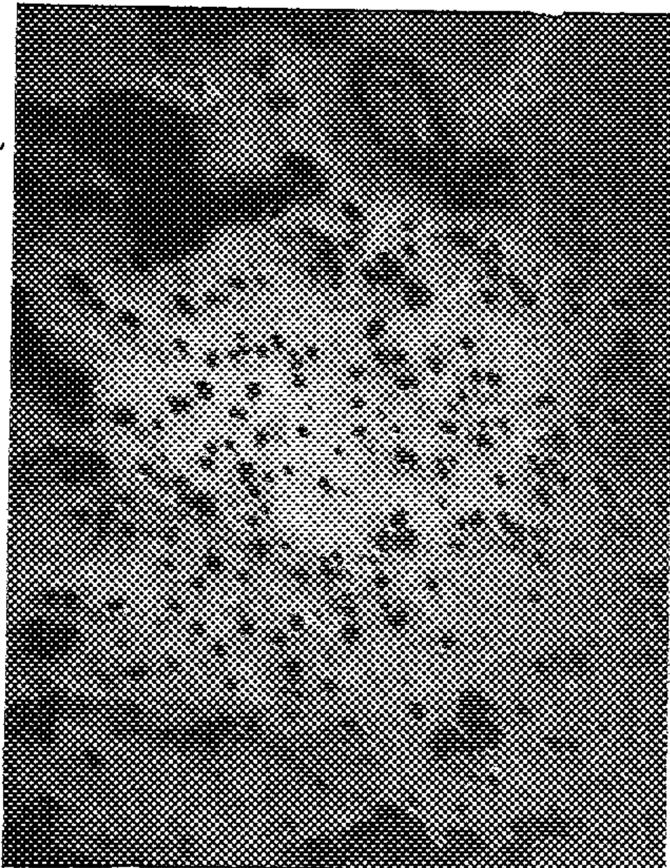


Fig. 1.

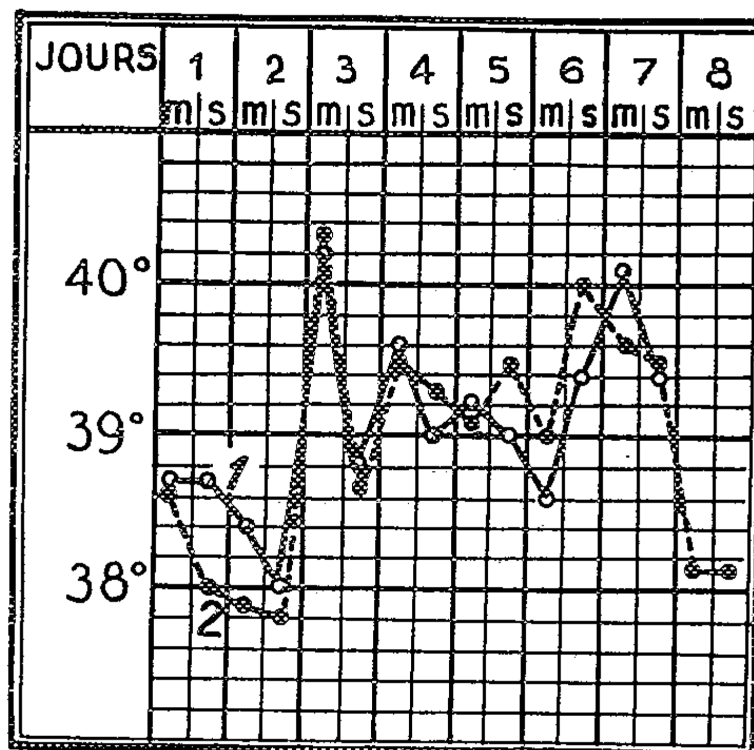


Fig. 2.

Fig. 1. — Photographie au microscope électronique du virus du coryza gangréneux.
Fig. 2. — Courbe de température de furet inoculé avec du mucus de coryza gangréneux.

EXPÉRIMENTATION CHEZ L'ANIMAL. — *Bovidés.* — Quatre vaches de 2 ans appartenant respectivement aux races : Tachetée de l'Est, Maine-Anjou, Hollandaise et Normande, ont été inoculées soit par voie intra-nasale, soit par voie sous-cutanée. Ces animaux ont répondu en une légère réaction thermique; l'un d'eux a présenté, dix jours après l'inoculation, un catarrhe nasal léger, l'état général restant excellent. L'écoulement séro-muqueux était peu abondant, mais on remarquait au bord des narines, quelques croûtes brunâtres de mucus purulent desséché. Le quatrième jour après cette réaction, tout est rentré dans l'ordre.

Ovins. — Deux agneaux de la race Ile-de-France, âgés de 6 mois environ, ont été inoculés par voie intra-nasale avec 0,5 cm³ de liquide virulent. Une réaction thermique fut observée sur l'un d'eux et tous deux présentèrent, 48 h après l'inoculation, une diarrhée profuse qui s'atténua au bout de dix jours environ. Aucun autre signe ne fut observé sur ces animaux qui furent suivis pendant plusieurs mois.

Singes. — Les singes (Cynocéphale et *M. rhesus*) ne semblent pas sensibles à ce virus.

Furets. — Tous les furets inoculés par voie intra-nasale, soit avec des larmes, soit avec le mucus de l'animal malade, ont présenté, 40 h après l'inoculation, une réaction thermique très nette, mais ils n'ont pas manifesté de symptômes cliniques.

Souris. — Les souris ne présentent aucune réaction à la suite de l'inoculation du virus.

Aucun de ces animaux ne possédait, dans son sérum, d'anticorps décelables avant l'inoculation.

ÉTUDE SÉROLOGIQUE ET ANTIGÉNIQUE. — L'étude sérologique pratiquée à partir d'immun-sérums spécifiques de lapin, de sérums de bovidés, d'agnaux, de singes convalescents, ainsi que les réactions croisées avec les immun-sérums de grippe et avec les antigènes appropriés, n'ont pas donné de réponse significative permettant de classer ce virus dans un groupe déjà connu.

Il résulte de ces premiers travaux qu'en inoculant à l'embryon de poulet du mucus de bovidés atteints de coryza gangréneux, nous avons réussi à isoler un virus dont nous avons étudié les caractéristiques. Il s'agit sans doute de l'agent infectieux de la maladie. Mais des recherches restent encore à faire, notamment en ce qui concerne l'étude sérologique et antigénique.

IMMUNOLOGIE. — *Modification expérimentale de la réponse immunitaire normale d'un organisme : obtention chez le Lapin de « l'Anti-corps de la mononucléose infectieuse ».* Note (*) de M. **Roger Laporte**, Mme **Lucienne Hardré de Looze**, MM. **Léon Le Minor** et **Roger Sillard**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une modification de la réaction immunitaire du Lapin est obtenue en associant des toxines microbiennes à des globules de bœuf, injectés dans la veine. Un constituant globulaire thermostable acquiert, alors un pouvoir antigénique qui ne s'exerce pas sur le Lapin normal. L'anticorps dit de la mononucléose infectieuse peut être ainsi obtenu chez un animal qui a pourtant dans ses organes l'antigène homologue.

Stuart [1], puis Tomcsik [2] et leurs collaborateurs ont établi que le lapin immunisé avec des globules rouges de bœuf réagit par des anticorps mais ne peut élaborer celui de la mononucléose infectieuse. Ces auteurs rapportent ce fait à la présence de l'antigène homologue dans le sérum

---

(*) Séance du 22 juin 1953.

(1) C. A. Stuart, A. M. Griffin, K. M. Wheeler et S. Battey, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 34, 1936, p. 212.

(2) H. Scwharzeiss et J. Tomcsik, *Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 69, 1948, p. 558.

(Stuart), le foie et divers organes du lapin (Tomcsik). On sait, en effet, qu'un organisme ne peut pas préparer, dans les conditions normales, un anticorps réagissant avec les antigènes constitutifs de ses tissus.

Rappelons brièvement que l'anticorps dit de la mononucléose est une agglutinine anti-globules rouges de mouton, présente, avec un titre élevé, dans le sérum des hommes atteints de mononucléose infectieuse. Elle est absorbée par des globules rouges de bœuf, frais ou ayant bouilli (antigène « Mo », thermostable), ([3]), mais non par une suspension également bouillie de broyat de rein de cobaye (antigène de Forssman) qui absorbe, par contre, l'agglutinine naturelle anti-mouton du sérum humain normal. Cette agglutinine naturelle n'est pas absorbée par les globules de bœuf et son titre est toujours faible.

Reprenant les expériences de Stuart et Tomcsik, nous avons immunisé 30 lapins par des injections intraveineuses de doses croissantes de globules de bœuf bouillis. Après plusieurs semaines, 26 lapins conservaient le même titre de l'agglutinine naturelle anti-mouton qui est du type Forssman. Seuls 4 lapins avaient un sérum agglutinant 2 à 4 fois plus qu'avant l'immunisation et l'agglutinine n'était plus que partiellement absorbable par le rein de cobaye. Malgré cette légère discordance, qu'explique sans doute la suite de nos recherches, ces résultats confirment ceux déjà cités.

La contamination accidentelle par un germe saprophyte du groupe de *Pseudomonas fluorescens* (souche Px) de la suspension de globules de bœuf injectés à un autre groupe de lapins nous a permis de constater les faits suivants :

Des lapins infectés par ce germe, introduit par voie veineuse en même temps que la suspension globulaire, se comportent tout autrement que les normaux. La plupart acquièrent un taux élevé d'agglutinine anti-mouton qui prend le type anti-« Mo », c'est-à-dire celui de l'anti-corps de la mononucléose. Les germes vivants peuvent être remplacés par un filtrat stérile, sur bougie, de cultures en milieu liquide synthétique âgées de plusieurs semaines. Dans un groupe de 17 lapins traités par des injections d'un mélange extemporané de filtrat pur et de suspension globulaire à 5 % (3 injections par semaine, doses croissantes de 0,5 à 4 cm^3) 12, soit 70 %, ont présenté, après le temps d'immunisation optimum de trois semaines, des propriétés du sérum semblables à celles d'un sérum humain de mononucléose infectieuse : titre d'agglutinine anti-mouton allant de 1/320e à 1/2 560e, cet anticorps non absorbable par le rein de cobaye l'étant totalement par les globules de bœuf.

Dans la suite, d'autres extraits microbiens nous ont donné des résultats

---

([3]) Cet antigène a été préparé à l'état purifié par H. Scwharzeiss et J. Tomcsik (*Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med.*, 72, 1949, p. 693).

de même ordre que ceux obtenus avec le filtrat de culture de *Pseudomonas* « Px ». Il en a été ainsi pour deux antigènes du type « glucido-lipidique », l'un préparé suivant la technique de A. Perrault et M. Shear (4) avec une culture de *Serratia marcescens* (souche Kol., collection I.P.), l'autre avec *Sal. typhi* (souche 0 901) (technique Boivin). Le premier antigène s'est montré plus actif que l'autolysat de *Pseudomonas* (80 % de sérums positifs), l'antigène typhique nous a par contre donné de moins bons résultats (55 % seulement de positifs). Un autolysat de *B. cereus* (souche I. P., 5127) s'est révélé à peu près inactif.

Le mode d'action des extraits microbiens agissant en même temps que les globules de bœuf a pu être précisé :

a. La réaction permettant l'élaboration de l'anticorps de la mononucléose n'est déclenchée que si l'organisme est fortement ébranlé par l'agression toxique des extraits microbiens. Des doses trop faibles d'extrait toxique associées à des doses élevées de suspension globulaire sont inactives, même si les globules injectés ont préalablement adsorbé la toxine.

b. L'extrait toxique agit en modifiant le terrain. Injecté seul, il ne provoque jamais l'apparition d'anticorps de la mononucléose. D'un autre côté, l'addition de toxine à la dose optima floculant un sérum positif (qui contient toujours des précipitines actives anti-toxine) laisse inchangée l'agglutinine anti-« Mo » de ce sérum.

c. La modification de la réaction immunitaire ne paraît pas liée à la réaction intense provoquée par la toxine au niveau des organes que l'on considère actuellement comme le laboratoire des anticorps, en particulier de la rate où s'accumulent les lymphoblastes et les plasmocytes jeunes (5). Des lapins ayant une intense réaction de ce type à la suite d'injections de toxine pure se sont comportés comme des témoins neufs envers les globules injectés ultérieurement.

d. Bien que les résultats varient dans une certaine mesure suivant les sérums, nous avons constaté que l'agglutinine anti-« Mo » de nos lapins était absorbable par des suspensions de foie homologue, dans les mêmes conditions que celles employées par Tomcsik (3) pour les sérums humains de mononucléose. Il s'agirait donc bien de véritables auto-anticorps, au sens immunologique, c'est-à-dire réagissant avec des antigènes de l'organisme qui les a élaborés.

A 16 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 45 m. L. B.

---

(4) *Cancer Research*, 9, 1949, p. 626.

(5) A. Fagreus, *Acta med. scandinavica, suppl.* 204, 1948, p. 1; A. H. Marshall et R. G. White, *Brit. J. Exper. Path.*, 31, 1950, p. 157.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE

DES PUBLICATIONS PÉRIODIQUES REÇUES PENDANT L'ANNÉE 1952.

L'Académie des sciences exprime ses remercîments aux Établissements qui lui ont envoyé leurs Publications.

La cote qui suit le titre de chaque périodique est celle de l'*Inventaire des périodiques scientifiques des bibliothèques de Paris* (1); les cotes du supplément I de cet inventaire portent un indice en chiffres, celles du supplément II, un indice en lettres.

Le titre des périodiques nouvellement créés est inscrit en caractères gras.

Publications des Institutions internationales.

— Académie internationale d'histoire des sciences : *Collection de travaux* (Paris).
— Centre international de l'enfance : *Courrier* (Paris).
— Centre international de synthèse : *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications* (Paris).
— Commission permanente des Congrès séricoles internationaux : **Revue du ver à soie** (Alès).
— Conseil international des Unions scientifiques : *Monthly Bulletin of informations* (Paris); *Quarterly Bulletin of information* (Paris); *Report of the executive Committee.*
— Id. Commission mixte de l'ionosphère : *Compte rendu de la réunion.*
— Conseil pour la coordination des Congrès internationaux des sciences médicales : *Bulletin trimestriel* (Paris).
— Organisation des nations unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) : *Le Courrier; Publications de l'Unesco* (Paris).
— Id. Centre de coopération scientifique du Moyen-Orient : *Liste des travaux scientifiques publiés en Moyen-Orient* (Cairo).
— Organisation météorologique mondiale : *Bulletin de l'OMM* (Genève).
— Organisation mondiale de la santé : *Bulletin; Chronique* (Genève).
— Union astronomique internationale : *Quarterly Bulletin on Solar activity* (Zurich).
— Union des Associations internationales. Centre de service pour les organisations internationales non gouvernementales : *Bulletin Nga-ong* (Bruxelles).
— Union géodésique et géophysique internationale. Association de volcanologie : *Bulletin volcanologique* (Napoli), B 2542^2.

(1) Paris, Masson, 1924-1925; 4 fasc. et 2 suppléments (1929-1939), 23cm.

— Id. Association of terrestrial magnetism and electricity : *Bulletin* (Washington).
— Union internationale de chimie pure et appliquée : *Circular* (Stockholm).
— Union internationale des sciences biologiques : [*Publications*] (*Série* B, *Colloques*).
— Union internationale d'histoire des sciences : *Archives internationales d'histoire des sciences* (Paris).
— Union internationale pour la protection de la nature : *Assemblée générale; Bulletin d'information* (Bruxelles); *Rapport sur les activités* (Bruxelles).
— Union radioscientifique internationale : *Rapport spécial.*
— World meteorological organization : *W M O Bulletin* (Genève).
— *Biochimica et biophysica acta; revue mensuelle internationale de biochimie et biophysique* (Amsterdam, London, Houston, New-York).

EUROPE.

France.

ANGERS. — Facultés catholiques de l'Ouest : *Bulletin trimestriel.*
AUTUN. — Société éduenne des lettres, sciences et arts et Société d'histoire naturelle : *L'Eduen.*
BESANÇON. — *Annales françaises de chronométrie*, A 1096[A].
GRENOBLE. — Université : *Annales de l'Institut Fourier.*
JUVISY. — Observatoire : *Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion*, A 1262.
LE MANS. — Société d'agriculture, sciences et arts de la Sarthe : *Bulletin*, B 1735.
LYON. — Association française d'observateurs d'étoiles variables : *Bulletin.*
— Observatoire : *Publications*, P 832[1B].
— *Encyclopédie vétérinaire périodique.*
MARSEILLE. — École d'application du service de santé des troupes coloniales : *Médecine tropicale.*
— Faculté des sciences : *Annales*, A 310.
MEUDON. — Observatoire de Paris. Section d'astrophysique : *Cartes synoptiques de la Chromosphère solaire et Catalogue des filaments de la couche supérieure.*
MULHOUSE. — Société industrielle : *Bulletin trimestriel*, B 1634.
NANCY. — Académie de Stanislas : *Mémoires*, M 558.
— École nationale des eaux et forêts et Stations de recherches et expériences forestières : *Annales*, A 854[1].
NOGENT-SUR-MARNE. — Ministère de la France d'Outre-mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : *L'agronomie tropicale; Bulletin agronomique* (*Annales du centre de recherches agronomiques de Bambey, au Sénégal*).
PARIS. — Académie d'agriculture de France : *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, B 1861.
— Académie de médecine : *Bulletin*, B 894.
— Académie de pharmacie : *Annales pharmaceutiques françaises.*
— Académie des sciences : *Annuaire*, I 235; *Comptes rendus hebdomadaires des séances*, C 758.
— Association amicale des anciens élèves de l'École centrale des arts et manufactures : *Annuaire*, A 1280.

PARIS. — Association des chimistes et ingénieurs de sucreries, distilleries et industries agricoles de France et des Colonies : *Industries agricoles et alimentaires.*
— Association des Ingénieurs-docteurs de France : *Bulletin.*
— Association générale des syndicats pharmaceutiques : *Annuaire général de la Pharmacie française*, A 2420^A.
— Association technique de l'Industrie papetière : *Bulletin.*
— Bureau des Longitudes : *Annuaire*, A 1370; *Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs*, C 921; *Éphémérides nautiques ou extraits de la Connaissance des temps*, C 921.
— Bureau d'études géologiques et minières coloniales : *La chronique des mines coloniales*, C 378^A.
— Centre d'information du nickel : *Revue du Nickel*, R 1293^A.
— Canoé-club de France : *La Rivière*, R 1629^B.
— Centre national de la Recherche scientifique : Cahiers du Séminaire d'économétrie; *Colloques internationaux.*
— Id. Centre de documentation : *Bulletin analytique.*
— Collège de France : *Annuaire*, A 1499.
— Comité d'études aéronautiques militaire : *Forces aériennes françaises.*
— Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'électricité : *Revue générale de l'Électricité*, L 183.
— Compagnie des lampes : *Mazda contact.*
— École normale supérieure : *Annales*, A 1120.
— Enseignement supérieur et recherche scientifique : *Bulletin mensuel.*
— Institut d'astrophysique : *Contributions.*
— Institut de recherches du coton et des textiles exotiques : *Bulletin analytique; Coton et fibres tropicales.*
— Institut Henri Poincaré : *Annales*, A 870^A.
— Institut national de la Recherche agronomique : *Annales* (Série A : *Annales agronomiques*, A 809; Série B : *Annales de l'amélioration des plantes*; Série C : *Annales des épiphyties*, A 1090).
— Institut océanographique : *Annales*, A 873.
— Institut Pasteur : *Annales*, A 874.
— Institut universitaire roumain Charles Ier : Bulletin scientifique roumain.
— Laboratoire national de Radioélectricité : *Notes préliminaires.*
— Météorologie nationale : *Bulletin annuel de l'Établissement central de la météorologie.*
— Ministère de la France d'outre-mer. Direction de l'agriculture, de l'élevage et des forêts : Voir NOGENT-SUR-MARNE.
— Ministère de l'Éducation Nationale : *Bulletin officiel de l'Éducation nationale; L'Éducation nationale.*
— Ministère des Finances : *Statistiques et études financières.*
— Muséum national d'histoire naturelle : *Mémoires.*
— Observatoire de Paris : *Bulletin astronomique*, B 854.
— Palais de la découverte : *Conférences.*
— Presses universitaires de France : *Bulletin trimestriel : Moisson de l'esprit.*
— Service de santé de l'air : *La médecine aéronautique.*
— Service historique de l'État-major de la marine : *La Revue maritime*, R 1025.
— Service hydrographique de la marine : *Avis aux navigateurs*, A 2647.
— Société astronomique de France : *L'Astronomie*, A 2471.

PARIS. — Société chimique de France : *Bulletin*, S 413.
— Société de biologie : *Comptes rendus des séances*, C 675.
— Société de chimie industrielle : *Chimie et Industrie*, C 342.
— Société de chimie physique : *Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique*, J 368.
— Société de géographie : *Annales de géographie*, A 837.
— Société d'encouragement pour l'industrie nationale : *Comptes rendus et conférences*.
— Société de pathologie exotique et de ses filiales : *Bulletin*, B 1488.
— Société des anciens élèves des écoles nationales d'arts et métiers : *Arts et métiers*, A 1400 et B 2506.
— Société des ingénieurs civils de France : *Bulletin*, B 1537; *Mémoires*, M 583.
— Société des ingénieurs pour la France d'Outre-mer et les Pays extérieurs : *Technique d'Outre-mer*.
— Société française de photographie et de cinématographie : *Bulletin*, B 1608.
— Société française des constructions Babcock et Wilcox : *Bulletin technique*, B 2501[1A].
— Société française des électriciens : *Bulletin*, B 1644.
— Société géologique de France : *Bulletin*, B 1619; *Compte rendu sommaire des séances*, C 767; *Mémoires*, M 535.
— Société mathématique de France : *Bulletin*, B 1658.
— Société philomatique : Voir *Revue générale des sciences pures et appliquées*.
— Union sociale d'ingénieurs catholiques : *Écho* (*Responsables*), E 18.
— Union technique des syndicats de l'Électricité : Voir Comité électrotechnique français et Union technique des syndicats de l'Electricité.
— *Almanach des sciences*.
— *Annales de chimie*, A 832.
— *Annales de physique*, A 832.
— *Annales des ponts et chaussées*, A 1473.
— *Anthropologie* (*L'*), M 129.
— *Bulletin des sciences mathématiques*, B 1843.
— *Laboratoires*.
— *Mémorial de l'artillerie française*, M 677 *bis*.
— *Nature* (*La*), N 52.
— *Progrès médical* (*Le*), P 684.
— *Revue générale des sciences pures et appliquées et Bulletin de la Société philomatique*, R 1362.
— *Technique* (*La*) *moderne*, T 50.

SAINT-LÔ. — Société d'agriculture, d'archéologie et d'histoire naturelle du département de la Manche : *Notices, mémoires et documents*, N 257.

STRASBOURG. — Observatoire : *Annales*, A 775 et A 890 *bis*[1].
— Université. Faculté des sciences : *Annales de l'Institut de physique du globe*.

TOULON. — Académie du Var : *Bulletin*, B 2526.

TOULOUSE. — Observatoire astronomique et météorologique : *Annales*, A 891.

Allemagne.

BAD KISSINGEN. — Deutscher Wetterdienst in der U. S. Zone. Zentralamt : *Witterungsberichte*.

BAMBERG. — Institut für Erdmessung, puis Institut für angewandte Geodäsie : *Veröffentlichungen*.

BERLIN. — Deutsche Akademie der Wissenschaften : *Wissenschaftliche Annalen.*
— Id. Forschungs-Instituts für Mathematik : *Mathematische Nachrichten.*
— Deutsche Aktuarverein : Veroffentlichungen.
— *Zentralblatt für Mathematik*, C 167[A].

GÖTTINGEN. — Akademie der Wissenschaften. Math.-physikalische Klasse : *Nachrichten*, N 5.
— Forschungsfilm (Le film de recherche).

HANNOVER. — Technische Hochschule : *Jahrbuch.*

HEIDELBERG. — Astronomische Rechen-Institut : *Astronomischer Jahresbericht.*

LEIPZIG. — Sächsische Akademie der Wissenschaften. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Berichte über die Abhandlungen*, B 185.
— Universität : Wissenschaftliche Zeitschrift.

MAINZ. — Akademie der Wissenschaften und der Literatur : *Abhandlungen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse.*

MÜNCHEN. — Bayerische Akademie der Wissenschaften : *Festrede; Jahrbuch*, J 28.
— Id. Deutsche geodätische Kommission : *Veröffentlichung* (*Reihe A. B.*).
— Id. Math.-natürwissenschaftliche Klasse : *Abhandlungen*, A 36.
— Institut polytechnique ukrainien : *Rapports scientifiques.*

POTSDAM. — Astrophysikalische Observatorium : *Mitteilungen.*
— Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Geodätische Institut : Veröffentlichungen.

Autriche.

WIEN. — Österreiche Akademie der Wissenschaften : *Almanach*, A 427.
— Id. Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse : *Anzeiger*, A 1930; *Denkschriften*, D 38; *Sitzungsberichte*, S 358.

Belgique.

BRUXELLES. — Académie royale de Belgique. Classe des sciences : *Bulletin*, B 895; *Mémoires*, M 450.
— Académie royale de médecine de Belgique : *Bulletin*, B 899.
— Institut des Parcs nationaux du Congo belge : *Exploration des Parcs nationaux du Congo belge; du Parc national Albert; de l'Upemba.*
— Institut pour la recherche scientifique en Afrique centrale : *Rapport annuel.*
— Institut royal colonial belge : *Bulletin des séances*, I 263[A].
— Institut royal des sciences naturelles de Belgique : *Bulletin*, B 2016; *Mémoires*, M 576.
— Jardin botanique de l'État : *Bulletin*, B 1995; Flore générale de Belgique.
— Ministère des Colonies. Commission de géologie : *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi.*
— Société belge de géologie : *Bulletin*, B 1178.
— Société royale zoologique : *Annales*, A 988.

GAND. — *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, A 2139.

LIÉGE. — Société géologique de Belgique : *Annales*, M 534 (*Bulletin, Mémoires*).
— Société royale des sciences : *Bulletin*, B 1738[A]; *Mémoires*, M 557.

LOUVAIN. — Société scientifique de Bruxelles : *Annales*, A 1101; *Revue des questions scientifiques*, R 1252.

UCCLE. — Observatoire royal de Belgique : *Annales*, A 884; *Annuaire*, A 1315; *Bulletin astronomique*, B 852[A]; *Communications*; [*Publications*].

Bulgarie.

SOFIA. — Académie bulgare des sciences : *Comptes rendus* (*Dokladi*) (*sciences mathématiques et naturelles*).

VARNA (STALIN). — Station biologique maritime : *Travaux* (*Trondove*).

Danemark.

KOBENHAVN (COPENHAGUE). — Geodaetisk Institut : *Meddelelse*, G 219[B]; *Skrifter* (*Mémoires*).

— Kgl. Danske Videnskabernes-Selskabs (Académie royale des sciences et des lettres) : *Matematisk-fysiske meddelelser*, K 59; *Obersigt* (*Bulletin*), O 279.

Espagne.

BARCELONE. — Consejo superior de investigaciones cientificas : Instituto municipal de ciencias naturales : *Collectanea botanica a Barcinonensi botanico instituto edita*.

— Real Academia de ciencias y artes : *Memorias*, M 693.

GRANADA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de parasitologia : *Revista iberica de parasitologia*.

MADRID. — Consejo superior de investigaciones cientificas : Biblioteca general : *Boletin semestral*.

— Id. Instituto de edafologia y fisiologia vegetal : *Anales de edafologia y fisiologia vegetal*.

— Id. Instituto de estudios africanos : *Archivos*.

— Id. Instituto « Jaime Ferran » de microbiologia : *Microbiologia española*.

— Id. Instituto « Juan Sebastian Elcano » : *Estudios geograficos*.

— Id Instituto « Nicolas Antonio » : *Bibliotheca hispana*.

— Id. Patronato « Alfonso el Sabio ». Instituto de investigaciones geologicas « Lucas Mallada » : *Estudios geologicos*.

— Id. Id. Instituto « Jorge Juan » de matematica y Real Sociedad matematica española : *Gaceta matematica*; *Revista matematica hispano-americana*.

— Id. Id. Instituto nacional de geofisica : *Revista de geofisica*.

— Id. Patronato « Alonso de Herrera ». Instituto botanico « Antonio Cavanilles ». *Anales* (*Anales del Jardin botanico de Madrid*).

— Id. Id. Instituto « Jose Celestino Mutis » : *Farmacognosia*.

— Id. Id. Id. Laboratorio de citogenetica : *Genetica iberica*.

— Id. Patronato « Juan de la Cierva » de investigacion tecnica : *Revista de ciencias aplicada*.

— Id. Id. Instituto del hiero y del acero : [*Publications*].

— Id. Id. Instituto nacional de racionalizacion del Trabajo : *Revista*.

— Id. Id. Instituto tecnico de la construccion y del cemento : *Informes de la construccion*.

MADRID. — Id. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta » : *Boletin de la Real Sociedad española de historia natural*, A 691.
— Id. Id. Instituto de medicina experimental : *Archivos de medicina experimental.*
— Id. Id. Instituto español de entomologia : *Eos, revista española de entomologia; Greellsia, revista de entomologos españoles.*
— Id. Id. Instituto nacional de ciencas medicas : *Archivos de medicina experimental.*
— Id. Id. Sociedad oftalmologica hispano-americana : *Archivos.*
— Instituto nacional de investigaciones agronomicas : *Boletin.*
— Observatorio astronomico : *Anuario*, A 1908; *Boletin astronomico.*
— Real Academia de ciencias exactas fisicas y naturales : Boletin; *Revista*, R 755.
— Real Sociedad española de fisica y quimica : *Anales*, A 689.
— Real Sociedad española de historia natural : Voir Instituto de ciencias naturales « Jose de Acosta ».
— Sociedad astronomica de Espana y America : *Urania.*
— Revista de calculo automatico y cibernetica.
SAN FERNANDO (CADIZ). — Instituto y Observatorio de marina : *Almanaque nautico*, A 555.
VALENCIA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Santiago Ramon y Cajal ». Instituto nacional de ciencias medicales : *Archivos español de morfologia.*
ZARAGOZA. — Consejo superior de investigaciones cientificas. Patronato « Juan de la Cierva Codorniu » Instituto del Combustibles : *Combustibles.*

Finlande.

HELSINKI. — Geologinen Tutkimuslaitos : *Bulletin de la Commission géologique de Finlande*, B 1093 *bis; Suomen geologinen Kartta*, G 271.
— Geophysical Society of Finland : *Geophysica.*
— Havsforskinstitutets (Merentutkimusleutoksen) : *Skrift* (*Julkaisu*), M 735[1].
— Societas geographica fenniae : *Acta geographica*, A 119[3]; *Fennia*, F 32.
— Societas scientarium fennica (Finska Vetenskaps Societeten) : *Årsbok-Vuosikirja;* S 395[1]; *Bidrag till Kännedom af Finlands natur och Folk*, B 318; *Commentationes biologicae*, C 572 *bis; Commentationes physico-mathematicae*, C 573 *bis.*
— Suomalaisen Tiedeakatemia (Academia Scientiarum fennica) : *Annales* (*Toimituksia*), S 750; *F. F. Communications; Sitzungsberichte der finnischen Akademie der Wissenschaften* (*Proceedings*), S 352.

Grande-Bretagne.

BIRMINGHAM. — Natural history and philosophical Society : *Proceedings*, P 525.
BRISTOL. — University. Agricultural and horticultural Research Station : *The annual Report.*
CAMBRIDGE. — Observatories : *Contributions*; *Reprints.*
— Philosophical Society : *Biological Review*, P 536[1]; *Proceedings* P 536.
EDINBURGH. — Geological Society : *Transactions*, T 306.
— Royal Society : *Proceedings*, P 602.; *Transactions; Year Book.*
GLASGOW. — Royal philosophical Society : *Proceedings*, P 589.
GREENWICH. — Royal Observatory : *Catalogue of...stars; Observations made at the Royal Observatory; Observations made with the Cookson floating zenith telescope; Report of the Astronomer Royal to the Board of visitors*, R 429.
— Voir CAPE OF GOOD HOPE.

HARPENDEN. — Rothamsted experimental Station : *Report*, B 507^{1A}; [*Reprints*]; *Rothamsted memoirs on agricultural science*, R 1713 *bis*.

LONDON. — British aluminium Company : *Light metals Bulletin*.
— British interplanetary Society : *Annual Report; Journal.*
— Chemical Society : *Journal*, M 601.
— Discovery Investigations : *Discovery Reports*, D 222^{A}.
— Geological Society : *Abstracts of the Proceedings; Quarterly Journal*, Q 11.
— Institution of electrical Engineers : *Science abstracts* (A : *Physics*; B : *Electrical Engineers*), S 180.
— Institution of mechanical Engineers : *Journal*, J. 818^{4}; *Proceedings*, P 560.
— Id. Automobile division : *Proceedings*.
— Id. Hydraulics group : *Proceedings*.
— Id. Industrial administration and engineering production : *Proceedings*.
— Linnean Society : *Journal* (*Botany*), J 838.
— Mathematical Society : *Journal*, J 819^{1}.
— Meteorological Office : *Annual Report of the Director*, M 779^{E}; *Geophysical Memoirs*, M 783; *Monthly Weather Report*, M 781; *Professional Notes*, M 784.
— National oceanographic Council : *Annual Report*.
— Royal astronomical Society : *Monthly Notices*, M 1256.
— Royal geographical Society : *Geographical Journal*, C 231.
— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*, R 196^{1}.
— Royal Society : *Notes and Records; Obituary Notices of Fellows*, O 0^{1}; *Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.
— Royal Society of Medicine : *Proceedings*, P 603.
— Science Museum Library : *Monthly list of accessions to the Library*, S 207 *bis*^{A}.
— Stationary Office : *The nautical Almanac and astronomical Ephemeris*, N 73.
— *Electrical Review*, T 76.
— *Endeavour*.
— *Nature*, N 51.
— *Vacuum*.

MANCHESTER. — Literary and philosophical Society : *Memoirs and Proceedings*, M 627.

OXFORD. — *Oxford economics papers*.

RAINHAM. — *Murex review*.

SOUTHPORT. — Auxiliary Observatory (The Fernley Observatory) : *Annual Report and results of meteorological observations*, B 671.

TEDDINGTON. — National physical Laboratory : *Report of the year*, N 26.

Grèce.

ATHÈNES. — Académie d'Athènes : *Praktika*, P 398^{2}.
— National Observatory : *Bulletin of the astronomical Institute*.

Hongrie.

BUDAPEST. — Magyar Tudomanyos akademia (Academiae scientiarum hungaricæ); *Acta agronomica; Acta biologica; Acta chimica; Acta mathematica*; *Acta medica; Acta morphologica; Acta physica; Acta physiologica; Acta technica; Acta veterinaria*.

SZEGED. — Université. Institut Bolyaia : *Acta scientiarum mathematicarum*, A 125^{A}.

Irlande.

DUBLIN. — Royal Dublin Society : *The scientific Proceedings*, J 845.
— Royal Irish Academy : *Minutes of Proceedings; Proceedings*, P 600.

Islande.

REYKIAVIK. — Societas scientiarum islandica : *Greinar;* [*Publications*], S 395[3A].
— *The eruption of Hekla* 1947-1948.

Italie.

ASSO. — *Scientia*, R 1665.
BOLOGNE. — Osservatorio astronomico universitario : *Pubblicazioni*, P 784 *bis*.
CATANIA. — Accademia gioenia di scienze naturali : *Atti*, A 2540.
— Osservatorio astrofisico : *Contributi*.
CITTA DEL VATICANO. — Pontificia academia scientiarum : *Acta*, P 354[1A]; *Commentationes*, P 354[1A]; *Scripta varia*.
— Specola astronomica Vaticana : *Ricerche astronomiche*.
FIRENZE. — Istituto geografico militare : *Bollettino di geodesie e scienze affini; l'Universo*, U 202.
MILANO. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti*, R 175.
— Istituto vaccinogeno antitubercolare : Notiziario.
— Politecnico : *Pubblicazioni*.
MODENA. — Accademia di scienze, lettere ed arti : *Memorie*, M 710.
— Universita : *Atti del Seminario matematico e fisico*.
NAPOLI. — Societa italiana di biologia sperimentale : *Bollettino*, 618[1].
PADOVA. — Universita : *Rendiconti del Seminario matematico*, R 329[B].
PALERMO. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.
— Istituto botanico e giardino coloniale : *Lavori*, L 47[A].
PISE. — Universita. Facolta d'Ingegneria : *Pubblicazioni*, R 177 *bis*[1].
ROMA. — Accademia nazionale dei Lincei : *Annuario*, A 1851; *Atti*, A 2546 (*Memorie; Rendiconti*); *Elenco delle pubblicazioni accademiche*.
— Accademia nazionale dei XL : *Annuario generale; Rendiconti*.
— Consiglio nazionale delle Ricerche : *La Ricerca scientifica*, B 567[A].
— Istituto superiore di Sanita : *Rendiconti*.
— Ministero dell' agricoltura e delle foreste. Direzione generale della produzion agricola : *Annali della sperimentazione agraria*, A 1448[A].
TORINO. — Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547; *Memorie*, M 949.
TRIESTE. — Istituto talassografico : *Pubblicazioni*.
— Osservatorio geofisico : *Pubblicazioni*.
VENEZIA. — Istituto di biologia marina : *Nova thalassia*.
— Istituto veneto di scienze, lettere ed arti : *Atti*, A 2571.

Monaco.

MONACO. — Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.
— *Revue des jeux de Monte Carlo*.

Norvège.

BERGEN. — Norske Institutt for kosmisk fysikk : *Publikasjoner*, P 882^{A}.
— Université : *Årbok*.
OSLO. — Norske videnskaps-Akademi : *Astrophysica Norvegica*, A 2490^{1A}; *Geofysiske Publikasjoner*, G 221 *bis*; *Scientific results of the norwegian antarctic expeditions*.

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen : *Jaarboek*; *Proceedings* K 81 ; *Verhandelingen* (*Afd. natuurkunde*), V 25.
— Koninklijke Nederlansche botanische Vereeniging (Société botanique royale néerlandaise) : *Nederlandsch Kruidkundig archief* (*Verslagen en Mededeelingen*), N 92.
— Wiskundig Genootschap : *Wiskundige opgaven met de oplossingen*.
— *Biochimica et biophysica Acta*.
— *Physica* (*Série* IV *des Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*), P 304^{B}.
DE BILT. — Koninklijk Nederlandsch meteorologisch Instituut : *Jaarboek*, M 816; *Mededeelingen en Verhandelingen* [*Publications*]; *Upper air data*.
HAARLEM. — Hollandsche Maatschappij der Wetenschappen (Société hollandaise des sciences) : *Acta physiologica et pharmacologica néerlandica*.
— Société néerlandaise de zoologie : *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles* : *Archives néerlandaises de zoologie*, A 2184^{B}.
— Teyler's Tweede Genootschap : *Verhandelingen*, V 32.
LEIDEN. — Sterrewacht : *Annalen*, A 784.
— University. Kamerlingh Onnes Laboratory : *Communications*, C 606.
ROTTERDAM. — Bataafsch Genootschap der proefonderwindelijke wijsbegeerte : *Nieuwe Verhandelingen*, V 34.
'S GRAVENHAGEN. — Commissie voor hydrologisch onderzoek TNO : Verslagen technische bijeenkomsten (Comptes rendus des sections techniques).

Pologne.

KRAKOW (CRACOVIE). — Académie polonaise des sciences et des lettres (Polska Akademija Umiejetnosci). Classe des sciences mathématiques et naturelles : *Materiały do fizjografii Kraju*.
LUBLIN. — Polish Society of microbiologist : Acta microbiologica polonica.
— Université Marie Curie-Sklodowska : *Annales*.
POZNAN. — Uniwersytet Poznański : *Spis wykładow*.
WARSZAWA. — École polytechnique. Institut d'astronomie pratique : *Publications*, 25^{A}.
— Institut central de documentation technique et scientifique (Glowny Instytut dokumentacji naukowo technicznej) : *Polish technical abstracts*.
— Institut hydrologique et météorologique de Pologne (Panstwowy Instytut hydrologiczno-meteorologiczny) : *Bulletin du service hydrologique et météorologique* (*Wiadomosci służby hydrologicznej i meteorologicznej* P 31^{B}; *Instrukcje i podreczniki; Prace* (*Travaux*) E 438^{A}; *Roczniki* (*Annuaire*) (*fenologiczny; hydrograficzny; meteorologiczny*), R 1704^{1A}.

WARSZAWA. — Société des sciences et des lettres (Societas scientiarum Varsaviensis) *Annuaire*, R 1704[A]; *Planta polonica*, P 332 *bis*[1A].
— Id. Classe des sciences mathématiques et physiques (Towarzystwo naukowe Warszawskie) : *Comptes rendus des séances* (*Sprawozdania z posiedzen*), C 671.
— Warsaw aerodynamical Institute : *Publications.*

Portugal.

COIMBRA. — Universidade. Museu e laboratorio mineralogico e geologico e centro de estudios geologicos : *Memorias e noticias.*
— Id. Observatorio astronomico : *Efemerides astronomicas*, E 303.
— *Noticias farmacenticas*, N 259[A].
LISBOA. — Serviços geologicos de Portugal : *Comunicacões.*
— Sociedade portuguesa de matematica : Boletim.
— *Portugaliae mathematica.*
PORTO. — Associacão da filosofia natural : *Boletim.*
— Faculdade de ciencías : *Anaïs*, A 655[1].
SETUBAL. — *A Previsão do tempo.*

Roumanie.

BUCURESTI (BUCAREST). — Academia Republicii populare romane. *Buletin stiintific*, B 1147.

Suède.

GÖTEBORG. — Kungl. Vetenskaps-och Vitterhets-Samhälles : *Bihang*, B 330[A]; *Handlingar*, G 374; *Reports of the Swedish deep-sea expedition* 1947-1948.
STOCKHOLM. — Fondation Nobel : *Les prix Nobel*, P 483.
— Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens : *Acta psychiatrica et neurologica scandinavica; Arkiv för astronomi*, B 331; *Arkiv för Botanik*, B 331; *Arkiv för Fysik*, B 331; *Arkiv för Kemi*, B 331; *Arkiv för Matematik*, B 331; *Arkiv för Zoologi*, B 331; *Arsbok*, K 67; *Avhandlingar i naturskyddsärenden; Handlingar*, S 775.
— Observatorium : *Annaler* (*Astronomiska iakttagelser och undersökningar a Stockholms Observatorium*), A 2490.
— Sveriges geologiska Undersökning : *Avhandlingar och Uppsatser.*
— *Acta chirurgica scandinavica.*
— *Acta mathematica*, A 126.
UPPSALA. — Botaniska Institutionerna : *Symbolæ Botanicæ upsaliensis*, S 781[1A].
— Läkareförenings : *Förhandlingar* (*Acta Societatis medicorum upsaliensis*), U 212.
— Regiæ Societatis Scientiarum Upsaliensis (Kungl. Vetenskaps-Societeten) : *Arsbok;* A 2324.
— Université. Institut de météorologie : *Observations séismographiques de l'observatoire géophysique de Kiruna.*
— Id. Observatoire météorologique : *Bulletin mensuel*, B 2318; *Observations séismographiques*, O 81.

Suisse.

BÂLE. — Société de chimie helvétique : *Helvetica chimica acta*, H 52.
— Université. Bibliothèque : *Catalogue des écrits académiques suisses*, C 97.
BERNE. — Bibliothèque nationale suisse : *Bibliographia scientiae naturalis helvetica*, B 244[2].
GENÈVE. — Observatoire : *Publications*, O 29.
— Organisation mondiale de la santé : *Bulletin; Chronique*.
— Société de physique et d'histoire naturelle : *Archives des sciences*, B 313.
— *Enseignement mathématique* (*L'*), E 278.
— *Journal de chimie physique*. Voir PARIS : Société de chimie physique.
LAUSANNE. — Société vaudoise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1862 ; *Mémoires*, M 558[1].
ZURICH. — Eidgenössische Sternwarte. International Astronomical Union : Voir **Publications des Institutions internationales.**
— Schweizerische meteorologische zentralanstalt : *Annalen*, S 165.
— Société helvétique des sciences naturelles : *Mémoires*, D 37 et N 109.

Tchécoslovaquie.

BRATISLAVA. — Academia scientiarum et artum slovaca (Slovenská akademia vied a umeni) : **Geologicky sbornik.**
BRNO. — Moravskoslezské Akademie věd přirodnick : *Prace* (*Acta academiae scientiarum naturalum Moravo Silesiacae*), A 140[1].
— Université Masaryk. Faculté de médecine : *Scripta medica*, P 835[2].
— Id. Faculté des sciences : *Publications* (*Spisy*), S 558.
— *Acta universitatis agriculturæ et sylviculturæ*.
PRAHA. — Central astronomical Institute of Czechoslovakia : *Bulletin*.
— Central mathematical Institute : **Časopis pro Pěstováni matematiky.**
— Jednota ceskoslovenskijch matematiků a fysiků (Comité de l'Union tchécoslovaque des mathématiciens et des physiciens) : *Časopis pro Pěstování matematiky*, C 89.
— Masarykovy Akademie : *Sbornik*, M 123[1].
— Ustředi vyzkumu a technickeho rozvoje : *Dokumentace a disetinné tříděni* (*la documentation et la classification décimale*) ; *Za socialistiekou vědu a techniku*.

Turquie.

ANKARA. — Université. Faculté de médecine : *Acta medica turcica*.
ISTANBUL. — Université. Faculté des sciences : *Revue* (*Istanbul üniversitesi fen fakültesi mecmuasi*), I 384[B].

Union des Républiques Soviétiques Socialistes.

ERIVAN. — Académie arménienne des sciences : *Soobchenie biourekanskoi observatori*.
KASAN. — Université V. I. Oulianova-Lenine. Astronomitcheskoi observatori V. P. Engeligardta : *Izvestia* (*Outchenie zapiski*), O 270 et I 405.
— Id. Bureau astronomique : *Astronomitcheski cirkular*.

KIEV. — Académie des sciences de l'Ukraine : *Visnik.*

— Id. Institut mathématique : *Oukraniski matematitcheski Journal.*

LÉNINGRAD. — Académie des sciences. Voir MOSCOU.

MOSCOU. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. : *Astronomitcheski Journal,* R 1720; *Biokimia; Botanitcheski Journal; Dokladi,* C 628; *Fisiologitcheski Journal,* R 1721[A]; *Izvestia* (*Otdelenia kimitcheskik nauk, Teknitcheskik nauk; Seria biologitcheskaia, fisitcheskaia, geografitcheskaia, geofizitcheskaia, geologitcheskaia, matematitcheskaia*); *Journal analititcheskoi kimi; Journal eksperimentalinoi i teoretitcheskoi fisiki; Journal fisitcheskoi kimi; Journal obtchei biologi; Journal obtchei kimi; Journal prikladnoi kimi; Journal teknitcheskoi fisiki; Journal vischei nervnoi deiatelinosti umeni P. P. Pavlova; Kolloidniai Journal; Matematitcheski Sbornik,* R 225; *Microbiologia; Ouspeki Kimi; Ouspeki sovremennoi biologi; Potchvovedenie; Priroda,* P 479[1A]; *Sovetskaia etnografia; Sovetskaia Kniga; Vestnik* (*Nouvelle*); *Zoologitcheski Journal,* R 1612[1].

— Id. Conseil astronomique : *Peremennie zvezdi.*

— Id. Institut d'astronomie théorique : *Astronomitcheski ejegodnik S. S. S. R.* (*Annuaire astronomique*); *Biulleteni; Ephemeridi malik planet;* [*Pubications*]; Troudi.

— Id. Institut de mécanique : *Prikladnaia matematika i mekanika.*

— Id. Société panunioniste d'astronomie et géodésie : *Bioulleteni vsesoioznogo astronomo-geodesitcheskogo obchestva.*

— Id. Société panunioniste de géographie : *Izvestia vsesoioznogo geografitcheskogo-obchestva.*

— Id. Société panunioniste de minéralogie : *Zapiski vsesoioznogo mineralogitcheskogo obchestva.*

— Id. Observatoire astrophysique de Crimée : *Izvestia.*

— Société mathématique : *Ouspeki matematicheskik nauk.*

— Université M. L. Lomonosov : Institut astronomique Sternberg : *Soobchenia* (*Communications*); *Troudi.*

POULKOVO. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Observatoire astronomique : *Izvestia; Troudi.*

RIGA. — Académie des sciences de Lettonie : *Izvestia* (*Vestis*).

— Id. Institut de physique : *Troudi.*

STALINABAD. — Académie des sciences de l'U. R. S. S. Filiale du Tadjikstan. Observatoire astronomique : Bioulleteni.

TARTU. — Académie des sciences de l'Esthonie. Observatoire astronomique de Tartu : *Publikatsioonid,* O 26.

TBILISI (TIFLIS). — Académie des sciences de Géorgie : *Soobchenia* (*Communications*).

Yougoslavie.

BEOGRAD. — Académie serbe des sciences : *Bulletin* (*classes des sciences mathématiques, techniques*), A 101[A]; *Glas* (*classes des sciences médicales*), G 354 *bis*; *Glasnik; Godichniak* (*Annuaire*), G 367; *Posebna izdania* (*Monographie*) (*Institut d'ethnographie; de géographie; de géologie; d'hydrotechnique; de mécanique, de physiologie, d'évolution génétique et sélection; classe des sciences mathématiques et naturelles; médicales*); *Sbornik Radova* (*Recueil de travaux*) (*Institut d'ethnographie; de géographie; de géologie; de mathématiques; de physiologie;*

du développement, de génétique et de sélection; de physiologie du travail); *Srpski ethnografski Sbornik* (*Recueil ethnographique serbe*), S 573.

BEOGRAD. — Id. Institut mathématique : *Publications.*

— Id. Observatoire astronomique : *Annuaire de notre ciel; Bulletin; Mémoires; Publications.*

— Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie : *Bulletin* (*Vesnik*); *Éditions spéciales.*

— Université. Facultatis medicinae veterinariae : Acta veterinaria.

— Veterinarski Fakultet : *Veterinarski Glasnik.*

LJUBLJANA. — Slovenska akademija znanosti in umetnosti : *Letopis.*

— Id. Razred za matematicne, fizikalne in technicne vede (classe III) : *Razprave* (*Dissertations*).

— Id. Razred za prirodoslovne in medicinske vede (classe IV) : *Dela* (*Travaux*) (*Institut de biologie*).

ZAGREB. — Societas scientiarum naturalium croatica : *Arkiv za Kemiju; Glasnik* (*periodicum mathematico-physicum et astronomicum*), G 359.

ASIE.

Ceylan.

COLOMBO. — National Museum : *Administration Report of the Direction;* C 177[1]; *Bulletin* (*Spolia zeylanica*), S 560.

— *Ceylan Journal of science*, C 198[1].

Indes.

BANGALORE. — Indian Academy of sciences : *Proceedings*, P 554[1A].

CALCUTTA. — Geological Survey of India : *Memoirs*, N 620.

— Zoological Survey of Indian. India Museum : *Records*, R 196.

NEW-DELHI. — National Institute of science of India : *Proceedings*, P 574[A].

Indochine.

SAÏGON. — Institut des recherches agronomiques de l'Indochine : [Publications].

Iran.

TÉHÉRAN. — *Archives de l'Institut d'Hessarek* (*Institut Razi*).

Israël.

KEFAR-MALAL. — Independant biological Laboratory : *Bulletin.*

Japon.

CHIBA. — Geographical Survey Institute : *Bulletin.*

HIROSHIMA. — University : *Journal of science* (*Série A*), J 775[A].

HUKUOKA. — Kyushu University. Faculty of Engineering : *Memoirs,* M 614.

— Id. Faculty of science : *Memoirs* (*Seria A : mathematics*).

— Id. Id. Research Association of statistical sciences : *Bulletin of mathematical statistics.*

— Id. Research Institute for applied mechanics : *Reports.*

KAWASAKI-SHI. — Geological Survey of Japan : Bulletin ; *Reports.*

KOBE. — *Mathematica Japonicae.*

KYOTO. — University. College of science : *Memoirs,* M 615.

— Id. Disaster prevention Research Institute : Bulletin.

— Id. Engineering Research Institute : Bulletin ; *Technical Reports.*

— Id. Faculty of Engineering : *Memoirs,* M 615.

— Id. Faculty of science. Physical chemical Society of Japan : *The Review.*

— Id. Yukawa Hall and Physical Society of Japan : *Progress of theoretical physics.*

NAGOYA. — University. Faculty of science. Mathematical Institute : *Nagoya mathematical Journal.*

OKAYAMA. — University : Mathematical Journal.

OSAKA. — University. Department of mathematics : *Osaka mathematical Journal.*

— Id. Faculty of Engineering : *Technology Reports of the Osaka University.*

SAPPORO. — Hokkaidô University. Faculty of Engineering : *Memoirs,* M 616[2].

— Id Faculty of Science : *Journal,* J 810[1A].

— Id. Research Institute of applied electricity : *Monograph Series.*

SENDAI. — Tohoku University. Faculty of Engineering : *The technical Reports of the Tohoku University,* T 59.

— Id. Faculty of science : *Science Reports of the Tohoku University* (1rst *series : physics, chemistry, astronomy;* 2d *series : geology;* 6th *series, Tohoku mathematical Journal,* T 180), S 215 *bis.*

— Id. Institute of geology and paleontology : *Contributions; Short Papers.*

— Id. Research Institute : *Science Reports* (*Série A : physics, chemistry and metallurgy; Series B*).

— Saito gratitude foundation. Saito Ho-on Museum : *Research Bulletin.*

TOKYO. — Astronomical Observatory : *Annals,* A 880; *Bulletin of Solar phenomena; Reprints; Tokyo astronomical Bulletin,* T 181[1].

— Id. Solar Eclipse Committee : *Provisional Reports of observations.*

— Astronomical Society of Japan : *Publications.*

— Institute of electrical Engineers of Japan : *Electrotechnical Papers; The Journal,* J 818[A].

— Japan Academy : *Proceedings,* P 554[1].

— Mathematical Society of Japan : *Journal.*

— Metropolitain University : Memoirs of Faculty of Technology.

— Ministry of telecommunication. Electrical communication Laboratory : *Monthly Journal;* Technical Journal.

— National Institute of health of Japan : *The Japanese medical Journal,* puis *Japanese Journal of medical Science and Biology.*

— Ochanomizu University : *Natural science Report.*

TOKYO. — Scientific Research Institute : *Journal.*
— Tokyo University. College of general education : Scientific papers.
— Id. Earthquake Research Institute : *Bulletin,* B 2360[1].
— Id. Faculty of science : *Journal* (*Sections I, II*), J 810[2].
— Id. Institute for infections diseases : *The Japanese Journal of experimental medicine,* J 245 *ter*[1A].
— Tokyo University of education. Institute of optical Research : Reports (Science of Light).
— Tokyo University of literature and science : *Science Report of the Tokyo Bunrika Daigaku* (*Section A*), S 215 *bis*[A].
— Union of Japanese Scientist and Engineers. Statistical application Research : *Reports.*
— Waseda University. The Casting Research Laboratory : *Reports.*
— Id. Faculty of science and Engineering : *Memoirs,* M 615[A].
TSU CITY. — Prefectural medical College of Mie : *The Journal of Mie medical College.*
YOKOHAMA. — National University : Science Reports (Section III : biological and geological sciences).
— Id. School of Medicine : *Yokohama medical Bulletin.*

Liban.

KSARA. — Observatoire. Service de climatologie : *Bulletin mensuel,* B 2034[1].

Malaisie.

SINGAPORE. — Malayan meteorological Service : *Frequency Tables and anemogram analysis; Memoirs; Summary of observations.*

Thaïland.

BANGKOK. — Royal Survey Department : *Report on the operations.*

AFRIQUE.

Afrique Équatoriale française.

BRAZZAVILLE. — Institut d'études centrafricaines : *Bulletin.*

Afrique Occidentale française.

BAMBEY. — Voir FRANCE : NOGENT-SUR-MARNE.
DAKAR. — Gouvernement général de l'A. O. F. Direction des Mines : *Bulletin.*
— Id. Service géologique : *Carte géologique de reconnaissance; Rapport annuel,* S 307[A].
— Institut français d'Afrique Noire : *Bulletin; Initiations africaines; Mémoires; Protection de la nature.*

Algérie.

ALGER. — Institut Pasteur d'Algérie : *Archives*, A 2116[3].

British South African.

CAPE OF GOOD HOPE. — Royal Observatory : *Cape catalogue of stars; Report of H. M. Astronomer at the Cape of Good Hope to the Secretary of the Amiralty*, R 424.
JOHANNESBURG. — Anglo-american corporation of South Africa limited : *Optima*.

British West African.

LAGOS (NIGERIA). — British West African meteorological Services; *Annual summary of observations (Gold Coast, Sierra Leone); Monthly weather report (Gold Coast, Nigeria, Sierra Leone); Statistics illustrating the climate of Sierra Leone.*

Cameroun.

DOUALA. — Institut français d'Afrique Noire. Centre du Cameroun : *Études camerounaises; Mémoires (Série sciences naturelles).*

Congo belge.

LEOPOLDVILLE. — Service géologique : **Mémoires.**

Égypte.

CAIRO. — Egyptian Academy of sciences : *Proceedings.*
— Fouad I national research Council : **Classified list of egyptian scientific papers.**
— Fouad I University. Faculty of sciences : *Annual Report.*
— Institut d'Égypte : *Mémoires*, M 590.
— U. N. E. S. C. O. : Voir **Publications des Institutions internationales.**

Madagascar.

TANANARIVE. — Service des mines. Bureau géologique : *Annales géologiques du Service des mines*, A 1101[A].

Maroc.

CASABLANCA. — *Maroc médical*, M 113.
RABAT. — Service géologique : *Notes et mémoires*, P 734[A] et S 306[A].

Tunisie.

TUNIS. — Direction des affaires économiques. Service botanique et agronomique : *Annales*, A 1089[1].

AMÉRIQUE

Argentine.

BAHIA BLANCA. — Instituto technologico del Sur : *Revista.*

BUENOS-AIRES. — Escuela industrial de la Nacion « Otto Krause » e Instituto tecnico superior : *Otto Krause, revista tecnico-industrial.*

— Junta nacional de intelectuales : *Boletin bibliografico argentino.*

— Ministerio de agricultura y ganaderia. Direccion general de investigaciones agricolas : *Revista de investigationes agricolas.*

— Instituto geografico militar : *Anuario*, A 1903.

— Ministerio de industria y comercio de la Nacion. Direcion general de industria manufactureria. Combustibles vegetales y derivado : [*Publications*].

— Museo argentino de ciencias naturales « Bernardino Rivadavia ». Instituto nacional de investigacion de la ciencias naturales : *Comunicaciones* (*ciencias zoologicas*); *Revista* (*ciencias botanicas*, *zoologicas*).

— Servicio meteorologico nacional : *Revista de meteorologia y geofisica* (*Meteoros*).

— Sociedad cientifica argentina : *Anales*, A 687.

— *Boletin matematico*, B 534[1].

LA PLATA. — Universidad nacional. Facultad de ciencias fisico-matematicas : *Publicaciones* (*Revista*), U 113.

ROSARIO. — Universidad nacional del Litoral. Facultad de ciencias matematicas, fisicoquimicas y naturales aplicadas a la industria : *Serie tecnico cientifica.*

TUCUMAN. — Universidad nacional. Facultad de ciencias exactas y tecnologia : *Revista* (*Serie* A : *matematica y fisica teorica*).

— Id. Instituto de fisica : *Publicacion.*

Brésil.

CURITIBA (PARANA). — *Dusenia.*

RIO-DE-JANEIRO. — Academia brasileira de ciencias : *Anais,* A 748[A].

— Sociedade brasileira de geografia : *Boletim.*

SAO-PAULO. — Museu paulista : *Revista,* R 823.

— Secretaria da agricultura. Departamento de zoologia : *Arquivos de zoologia; Papeis avulsos.*

Canada.

MONTRÉAL. — Association canadienne française pour l'avancement des sciences : *Annales de l'A. C. F. A. S.*, A 864[A].

— Association des diplômés de polytechnique : *Revue trimestrielle canadienne.*

— Université : *Annuaire général,* A 1328.

OTTAWA. — Canadian Patent Office : *Record and Register of Copyrights and Trade Marks*, C 66.

— Department of mines and technical Survey : *Annual report.*

— Dominion Observatory : *Contributions; Publications*, D 137.

— Geological Survey of Canada : *Bulletin; Economic geology Serie; Mémoires.*

— National Museum of Canada : *Bulletin,* C 53[2], G 249 et M 1327.

Toronto. — Royal Canadian Institute : *Proceedings*, C 63; *Transactions*, C 63.
Victoria. — Department of Mines and Resources. Dominion astrophysical Observatory : *Contributions; Publications*, P 856.

Chili.

Concepción. — Sociedad de Biologia : *Boletin*, B 465[B].
Santiago. — Universidad. Facultad de filosofia y educacion : *Investigaciones zoologicas chilenas.*

Colombie.

Bogota. — Academia colombiana de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Revista*, R 747[A].
— Universidad nacional de Colombia : *Boletin informativo.*
— Id. Facultad de ciencias : Revista de matematicas elementales.

Cuba.

La Habana. — Instituto del Radium : *Archivos cubanos de cancerologia.*
— Sociedad cubana de ciencias fisicas y matematicas : *Revista.*
— Universidad. Comision de extension universitaria : *Vida universitaria.*
— *Kuba, Revista de medicina tropical y parasitologia*, B 787 *bis*[1A].

États-Unis.

Albany. — University of the State of New York. N. Y. State Museum : *Bulletin*, B 2397 *bis*. *Circular.*
Ann Arbor. — University of Michigan. Observatory : *Publications.*
Baltimore. — Johns Hopkins University : *American Journal of Mathematics*, A 598.
Berkeley. — University of California : *Publications in Education; in Botany; in Zoology*, U 149 et U 149[1].
— Id. Lick Observatory : Voir Mount Hamilton.
Bethesda. — U. S. Public Health Service : *Publications.*
Boston. — American Academy of arts and sciences : *Proceedings*, P 500.
Boulder. — University of Colorado : *Bulletin*, C 106.
Cambridge. — Harvard College. Museum of comparative Zoology : *Annual Report of the Director*, A 1748; *Brevoria; Bulletin*, B 2390.
— Harvard College Observatory : *Circular*, A 2467; *Harvard Reprint.*
— Id. The american Association of variable star Observers : *Quarterly Report.*
— History of science Society : *Isis.*
— *Addison-Wesley Newsletter.*
Chicago. — Natural History Museum : *Annual Report*, A 1714[1]; *Fieldiana* (*Anthropology, Botany, Geology, Zoology*); *Popular series* (*Zoology*); *Publications* (*anthropological series; botanical series; geological series; zoological series*), F 57.
— *Bulletin of the atomic scientists.*
— *Chemical Processing.*
Easton. — American chemical Society : *Chemical abstracts*, R 665 et C 309; *Journal*, J 780.
— American Society of mechanical Engineers : *Applied mechanics Reviews.*

GENEVA. — Cornell University. N. Y. State agricultural experimental Station. : *Annual Report*, N 142; *Bulletin*, N 158A.

LANCASTER. — American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American physical Society : *The Physical Review*, P 307.

MORGANTOWN. — West Virginia University. Southern Appalachian botanical Club : *Castanea (Journal)*.

MOUNT HAMILTON. — University of California. Lick Observatory : *Bulletin*, L 81; *Publications*, P 865.

NEW-HAVEN. — American astronomical Society : *The astronomical Journal*.

— Connecticut Academy of arts and sciences : *Transactions*, T 300.

— Yale University : *Publications in Anthropology*, Y 41A.

NEW-YORK. — Academy of Sciences : *Annals*, A 1200; *Transactions*, T 371.

— American mathematical Society : Voir PROVIDENCE.

— American Museum of natural history : *Anthropological papers*.

— American physical Society : Voir LANCASTER.

— American Society of mechanical Engineers. Voir EASTON.

— Columbia University : *Bulletin of information*.

— Organisation mondiale de la santé : Voir GENÈVE.

— Special Library Association : *Bulletin*.

— Viking Fund : *Publications in anthropology*.

— Washington Institute of medicine : *M. D. (Medical Journal for residents, interns and students)*.

— *Mc Graw Hill overseas Book News*.

OAK RIDGE. — U. S. atomic energy Commission. Technical Information service : *Nuclear Science abstracts*; [*Publications*].

PHILADELPHIA. — Academy of natural Sciences : *Notulae naturae*; *Proceedings*, P 498.

— American philosophical Society : *Serial list of publications*; *Transactions*, T 258.

PRINCETON. — University Observatory : *Contributions*, C 997.

PROVIDENCE. — American mathematical Society : *Bulletin*, B 2397; *Mathematical Review*; *Transactions*, T 252.

RANGELEY. — Orgone Institute : *Orgone energy bulletin*.

SAN FRANCISCO. — California Academy of Sciences : *Proceedings*, P 534.

TROY. — Rensselaer polytechnic Institute : *Bulletin*, R 344.

UPTON. — Brookhaven national Laboratory : *The area survey manual*; *Brookhaven Conference Report*; *Guide to russian scientific periodical litterature*; *Hot laboratory technical Report*; *Lectures*; *Products utilisation*; *Progress Report on Fission*; [*Publications*]; *Quarterly progress Report*.

WASHINGTON. — Carnegie Institution. Department of terrestrial magnetism : *Annual Report of the Director*, D 131; *Handbook*; *Journal of geophysical Research*; *List of publications*.

— Department of Agriculture. Bureau of agricultural Economics : *The agricultural situation*.

— Id. Soil conservation service : *Soil Conservation*; *Soil Survey*.

— Department of Commerce. National Bureau of Standards : *Circular*, C 419.

— Id. Weather Bureau : *Climatological Data National Summary*, C 437; *Constant pressure tables*; *Library circular*; *Monthly weather Review*, M 1269; [*Publications*]; *Report of the Chief W. B.*, U 82; *Synoptic Reports and forecast division*.

WASHINGTON. — Department of the Interior. Geological Survey : *Bulletin*, B 2046; *Professional Papers*, U 86; *Water Supply Papers*, W 7.
— Library of Congress : *Annual Report of the Librarian*, L 79.
— National Academy of Sciences : *Proceedings*, P 574; *Report*, R 492.
— Id. National Research Council : *News Report; Report.*
— U. S. Naval Observatory : *Circular.*
— Id. Nautical Almanac Office : *The american ephemeris and nautical almanac*, A 584.
— Smithsonian Institution : *Annual Report of the Board of Regents*, A 1674; *Smithsonian miscellaneous Collections*, S 381.
— Id. National Museum : *Bulletin*, B 2407; *Proceedings*, P 612.

Mexique.

MEXICO. — Academia nacional de ciencas « Antonio Alzate » : *Memorias y Revista*, M 595.
— Centro de documentacion cientifica y tecnica : *Boletin.*
— Sociedad mexicana de historia natural : *Revista.*

Pérou.

LIMA. — Academia nacional de ciencias exactas, fisicas y naturales : *Actas.*
— Biblioteca nacional del Peru : *Anuario bibliografico peruano.*
— Instituto de Ingenieros de minas del Peru : Mineria.
— Instituto nacional de investigacion y fomento mineros : Boletin.
— Sociedad de Ingenieros del Peru : *Informaciones y memorias*, I 169.
— Sociedad national de mineria del Peru : *Boletin.*
— Universidad Major de San Marcos. Faculdad de ciencias biologicas, fisicas y matematicas : *Revista de ciencias*, R 721 *bis.*

San Salvador.

SAN SALVADOR. — Universidad autonoma de el Salvador : Anuario del Instituto tropical de investigaciones cientificas.

Uruguay.

MONTEVIDEO. — Facultad de Ingenieria. Instituto de matematica y estadistica : *Publicaciones.*
— Fundacion procardias : *Sistole.*
— Sociedad de biologia : *Archivos*, A 2267^A.

Vénézuéla.

CARACAS. — Asociacion venezolana para el avance de la ciencia : *Acta cientifica venezolana.*
— Colegio de ingenieros de Venezuela : *Revista*, R 803^1.
— Instituto nacional de nutricion : *Archivos venezolanos de nutricion.*

CARACAS. — Université. Faculté des sciences mathématiques et naturelles. Section de biologie. **Acta biologica venezuelica.**

MARACAÏBO. — Universidad del Zulia : *Gaceta universitaria; Memoria y cuenta; Revista.*

— Id. Facultad de ciencias fisicas y matematicas : *Boletin.*

OCÉANIE.

Australie.

ADELAÏDE. — The Institute of medical and veterinary science : *Annual Report of the Council.*

— Royal Adelaïde Hospital : *Reports*, A 1656[3].

— University : *The australian Journal of experimental Biology and medical science*, A 2589[1].

SYDNEY. — Observatory : *Astrographic Catalogue; Papers.*

— Royal Society of New South Wales : *Journal and Proceedings,* T 390; **Monograph.**

Hawaï.

HONOLULU. — Pacific science Association : *Information Bulletin; Papers published in the proceedings of the seventh Congress ; Report.*

Indonésie.

BANDUNG. — Djawatan Pertambangan (Geologisch Museum) : [*Publications*].

— Koninklijke Natuurkundige Vereniging : *Indonesian Journal for natural Sciences* (anc. *Chronica naturae*) (*Madjalah Ilmu Alan Untuk Indonesia*), N 70.

BOGOR (BUITENZORG). — Herbarium Bogoriense (Kebun Raya Indonesia) : *Bulletin du Jardin botanique*, puis *Reinwardtia*, S 376.

— Museum Zoologicum bogoriense : *Treubia*, T 503 *ter*.

DJAKARTA (BATAVIA). — Department of communications. Meteorological and geophysical service (Kamenterian Perhubungan Djawatan meteorologi dan geofisik) : **Meteorological Data of Indonesian aerodromes**; *Seismological Bulletin*, E 326; *Verhandelingen*, K 80.

— Organisatie voor Natuurwetenschappelijke Onderzoek in Indonesie (Organization for scientific Research): **Journal for scientific Research**; *O. S. R. Bulletin; O. S. R. News; O. S. R. Publication.*

Nouvelles Calédonie.

NOUMÉA. — Service météorologique : [*Publications*]; *Résumé mensuel du temps.*

Nouvelle-Zélande.

AUCKLAND. — Pacific science Association : *Proceedings of the seventh Pacific science Congress.*

WELLINGTON. — N. Z. Departement of scientific and industrial Research : **Geophysical Memoir.**

FIN DU TOME DEUX-CENT-TRENTE-SIXIÈME.

COMPTES RENDUS
DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES ALPHABÉTIQUES.

JANVIER-JUIN 1953.

TABLE DES MATIÈRES DU TOME 236.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

A

B

C

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

X

Z

II. — PARTIE ACADÉMIQUE.

A

B

C

D

E

F

H

M

N

O

P

S

U

TABLE DES AUTEURS.

A

B

D

E

F

G

H

I

J

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

X

Y

Z



GAUTHIER-VILLARS

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

146242-55 Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.